УДК 620.193

Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков

АНАЛИЗ ВЗАИМОСВЯЗИ ПАРАМЕТРОВ СТОХАСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ

Ключевые понятия: «питтинговая коррозия», «стохастическая модель», «частота зарождения питтингов», «частота пассивации питтингов».

Рассмотрена стохастическая модель Т.Шибата, предложенная для описания динамики питтинговой коррозии, включающая в качестве параметров частоты «зарождения» и «пассивации» питтингов. Показано, что введение дополнительного параметра модели - доля пассивирующихся питтингов, позволило объяснить сложную зависимость параметра частоты «пассивации» питтингов от потенциала поляризации.

Key-words: pitting corrosion, stochastic model, pit generation rate, pit repassivation rate.

Stochastic model of pitting corrosion evolution that was proposed by T.Shibata are in the focus. Model includes pit generation rate and pit repassivation rate parameters. It is shown that additional model parameter as passivating pits share allows to explain complicated pit repassivation rate dependence of polarization potential.

Одним из интенсивно развивающихся направлений в области исследования питтинговой коррозии металлов является математическое моделирование [1, 2]. Для описания различных аспектов питтинговой коррозии разработаны детерминированные, стохастические и смешанные модели [3-13]. Динамику питтинговой коррозии описывают с использованием стохастических моделей, основанных на принципах, заложенных в модели Т.Шибата [13,14].

В этой модели рассматриваются два одновременно протекающих процесса: «зарождение» питтингов с частотой **λ** (переходной вероятностью) и «смерть» питтингов с частотой **μ** (переходной вероятностью) (рис.1) [13].

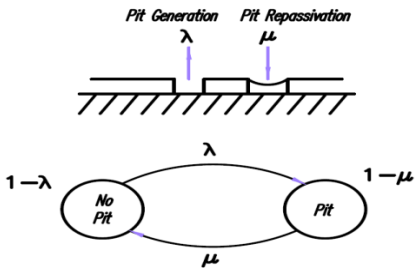

Рис. 1 - Схематическое изображение процессов зарождения и пассивации питтингов

«Зарождение» питтингов соответствует локальному нарушению пассивного состояния и началу формирования питтингов на поверхности металла; «смерть» питтингов соответствует пассивации поверхности внутри питтинга.

Дифференциальное уравнение, связывающее вероятность отсутствия питтингов на поверхности образца с частотами формирования и пассивации питтингов, имеет вид[13]:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\lambda P + \mu(1 - P) \qquad (1)$$

где **P** - вероятность отсутствия питтинга на поверхности образца («вероятность выживания»); **λ** и **μ** - частоты «зарождения» и «смерти» питтингов.

Рассматривая параметры λ и μ независящими друг от друга, и проинтегрировав выр.1, Т.Шибата получил уравнение, позволяющее рассчитать вероятность отсутствия питтингов на поверхности образца в определенный момент развития процесса:

$$P = \mu/(\lambda + \mu) + \lambda/(\lambda + \mu)\,(\exp\,(-(\lambda + \mu)(t - t_0)) \qquad (2)$$

где t_0 - продолжительность индукционного периода времени, предшествующего началу появления питтингов при смещении потенциала из пассивной области в область питтингообразования.

Зависимости частот «зарождения» и «смерти» питтингов от потенциала поляризации для ряда марок стали, рассчитанные на основании экспериментальных данных [13], представлены на рис.2.

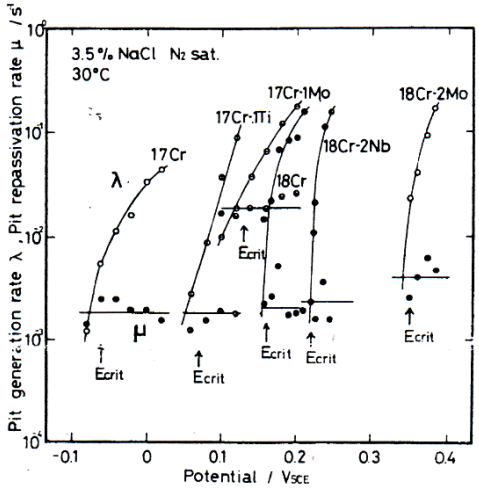

Рис. 2 - Зависимости частот «зарождения» и «смерти» питтингов от потенциала поляризации для различных марок стали [13]

Анализ данных представленных на рис.2. показывает что, параметр λ растет с увеличением потенциала поляризации для всех исследованных марок стали, а параметр μ не имеет четко выраженной зависимости от потенциала.

Для объяснения зависимости параметра μ от потенциала поляризации в нашей работе сделано предположение о взаимосвязи параметров λ и μ между собой через параметр Q, показывающий

долю пассивирующихся питтингов: $\mu = Q \cdot \lambda$. В этом случае уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = -\lambda F + Q\lambda(1 - F) \qquad (3)$$

Уравнение (3) является линейным дифференциальным уравнением первого порядка следующего вида:

$$\frac{dp}{dt} + (\lambda + Q\lambda) \cdot p = Q\lambda \qquad (4)$$

Начальным условием является выражение $p(t_0)=1$, т.е. вероятность отсутствия питтингов на поверхности образца при $t<t_0$ равна 1.

На первом этапе решения уравнения (4), приравняв левую часть выражения к нулю, нашли общее решение соответствующего однородного уравнения:

$$\frac{dp}{dt} + (\lambda + Q\lambda) \cdot p = 0$$

$$\frac{dp}{dt} = -(\lambda + Q\lambda) \cdot p$$

Данное уравнение является уравнением с разделяющимися переменными. Умножив обе части этого уравнения на $\frac{dt}{p}$, получили

$$\frac{dp}{p} = -(\lambda + Q\lambda) \cdot dt$$

В результате почленного интегрирования имеем:

$$\int \frac{dp}{p} = \int -(\lambda + Q\lambda) \cdot dt$$

$$\ln|p| + \ln|c_1| = -(\lambda + Q\lambda)t$$

$$\ln|c_1 p| = -(\lambda + Q\lambda)t$$

$$c_1 \cdot p = e^{-(\lambda + Q\lambda)t}$$

Решение неоднородного уравнения имеет вид

$$p = e^{-(\lambda + Q\lambda)t} \cdot c(t),$$

где *c(t)*– неизвестная функция

Для нахождения c(t) подставив в исходное уравнение (4):

$$p = e^{-(\lambda + Q\lambda)t} \cdot c(t) \text{ и}$$

$$p' = c'(t) \cdot e^{-(\lambda + Q\lambda)t} + c(t) \cdot (-(\lambda + Q\lambda)) \cdot e^{-(\lambda + Q\lambda)t}$$

$$p' = \frac{dp}{dt}$$

получили уравнение вида:

$$c'(t) \cdot e^{-(\lambda + Q\lambda)t} + c(t) \cdot e^{-(\lambda + Q\lambda)t} \cdot (-(\lambda + Q\lambda)) + c(t) \cdot e^{-(\lambda + Q\lambda)t} \cdot (\lambda + Q\lambda) = Q\lambda$$

$$c'(t) \cdot e^{-(\lambda + Q\lambda)t} = Q\lambda$$

Отсюда $c'(t) = Q\lambda \cdot e^{(\lambda + Q\lambda)t}$

$$c(t) = \int Q\lambda \cdot e^{(\lambda + Q\lambda)t} dt$$

$$c(t) = \frac{Q\lambda}{\lambda + Q\lambda} \cdot e^{(\lambda + Q\lambda)t} + c$$

Таким образом, общее решение неоднородного уравнения (4) имеет вид:

$$p = e^{-(\lambda + Q\lambda)t} \cdot c(t) = e^{-(\lambda + Q\lambda)t} \cdot \left(\frac{Q\lambda}{\lambda + Q\lambda} \cdot e^{(\lambda + Q\lambda)t} + c\right) = e^{-(\lambda + Q\lambda)t} \cdot \frac{Q\lambda}{\lambda + Q\lambda} \cdot e^{(\lambda + Q\lambda)t} + e^{-(\lambda + Q\lambda)t} \cdot c$$

$$p = \frac{Q\lambda}{\lambda + Q\lambda} + e^{-(\lambda + Q\lambda)t} \cdot c \qquad (5)$$

Значение произвольной постоянной ***c*** получили, подставляя начальное условие $p(t_0)=1$ в уравнение (5):

$$1 = \frac{Q\lambda}{\lambda + Q\lambda} + e^{-(\lambda + Q\lambda)t_0} \cdot c$$

$$1 - \frac{Q\lambda}{\lambda + Q\lambda} = e^{-(\lambda + Q\lambda)t_0} \cdot c$$

$$\frac{\lambda}{\lambda + Q\lambda} = e^{-(\lambda + Q\lambda)t_0} \cdot c$$

$$c = \frac{\lambda}{\lambda + Q\lambda} \cdot e^{(\lambda + Q\lambda)t_0} \qquad (6)$$

Уравнение, позволяющее рассчитать вероятность отсутствия питтингов на поверхности образца в определенный момент развития процесса получили, подставляя значение произвольной постоянной ***c*** (ур.6) в выражение (5):

$$p = \frac{Q\lambda}{\lambda + Q\lambda} + e^{-(\lambda + Q\lambda)t} \cdot \frac{\lambda}{\lambda + Q\lambda} \cdot e^{(\lambda + Q\lambda)t_0}$$

$$p = \frac{Q\lambda}{\lambda + Q\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda + Q\lambda} \cdot \exp\left(-(\lambda + Q\lambda)(t - t_0)\right) \qquad (7)$$

где t_0 - продолжительность индукционного периода времени, предшествующего началу появления питтингов при смещении потенциала из пассивной области в область питтингообразования; λ - частота «зарождения питттингов»: Q - доля пассивирующихся питтингов. Данное уравнение аналогично уравнению (2), приведенному Т.Шибата в работе [13].

Для получения параметров модифицированной модели (λ, Q, t_0) входящих в выр. (7) использованы экспериментальные данные, представленные в работе [13]. Зависимости «вероятности выживания» от времени для стали 17 Cr при различных значениях потенциала поляризации показаны на рис.3.

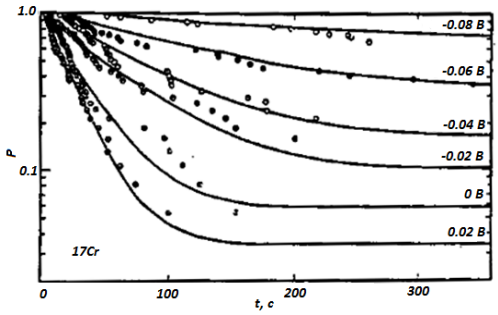

Рис. 3 - Изменение вероятности отсутствия питтингов на поверхности образца стали 17Cr при различных значениях потенциала поляризации [14]

Значения параметров (λ, Q, t_0) для стали 17 Cr при различных значениях потенциала поляризации, полученные с использованием пакета прикладных программ Scilab представлены в табл.1.

Таблица 1 - Параметры модифицированной модели питтинговой коррозии (λ, μ, Q, t_0) для стали 17 Cr при различных значениях потенциала поляризации (E)

E, В	λ, c^{-1}	μ, c^{-1}	Q	t_0, с
-0.06	0.005	0.0016	0,336	10
-0.04	0.011	0.0016	0,152	6
-0,02	0.018	0.0023	0,132	9
0	0.033	0.0019	0,057	6
0,02	0.042	0.0008	0,019	3

Согласно данным, приведенным в табл.2, как и следовало полагать, с ростом потенциала поляризации частота «зарождения» питтингов закономерно увеличивается, а доля пассивирующихся питтингов и индукционное время закономерно уменьшаются.

Таблица 2 - Влияние потенциала поляризации (E) на значения частот «зарождения» и «смерти» питтингов (λ, μ) и параметр Q для ряда марок стали

E, В	λ, c^{-1}	μ, c^{-1}	Q
18 Cr-2Mo			
0.35	0.021	0.003	0.126
0.36	0.042	0.004	0.094
0.37	0.089	0.006	0.071
0.39	0.168	0.005	0.028
18 Cr-2Nb			
0.22	0.011	0.002	0.211
0.23	0.021	0.002	0.075
0.24	0.112	0.004	0.033
0.25	0.158	0.002	0.010
18 Cr			
0.16	0.018	0.0022	0.126
0.17	0.022	0.0027	0.119
0.18	0.067	0.0050	0.075
0.19	0.079	0.0016	0.021
0.20	0.089	0.0017	0.020
0.21	0.158	0.0020	0.016
17 Cr-1Ti			
0.06	0.003	0.0013	0.447
0.08	0.009	0.0016	0.178
0.10	0.038	0.0019	0.050
0.12	0.089	0.0018	0.020

Применение модифицированной модели позволяет понять сложный характер изменения параметра μ в зависимости от потенциала (рис.2, табл.1). Поскольку значение параметра μ определяется произведением частоты «зарождения» питтингов на долю пассивирующихся питтингов, а каждый из этих параметров имеет свою зависимость от потенциала (с ростом потенциала параметр λ растет, а параметр Q уменьшается), поэтому значения параметра μ с ростом потенциала могут как возрастать, так и уменьшаться.

Тенденция к увеличению частоты «зарождения» питтингов λ, и уменьшению доли пассивирующихся питтингов Q в результате увеличения потенциала поляризации наблюдается и для других марок стали (табл. 2.). Значения параметров рассчитаны на основе экспериментальных данных работы [13].

Указанная тенденция к уменьшению рассчитанных на основании данных работы [13] значений доли пассивирующихся питтингов Q в результате увеличения потенциала поляризации наблюдается и при изменении температуры (рис.4)

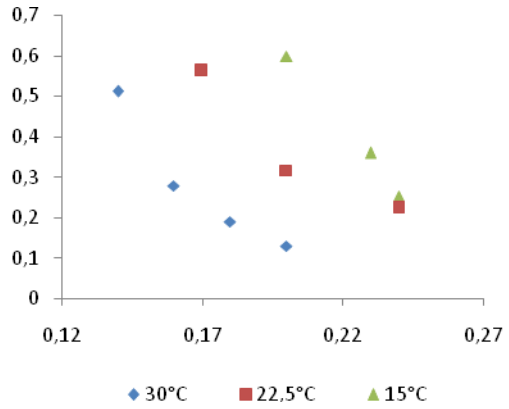

Рис. 4 - Влияние температуры на значения доли пассивирующихся питтингов Q для стали марки 17Cr-1Mo

Выводы

1. Введение коэффициента Q (доля пассивирующихся питтингов), связывающего между собой параметры λ (частота «зарождения») и μ (частота «смерти» питтингов) стохастической модели Т. Шибата позволило объяснить сложную зависимость параметра модели μ (частота «смерти» питтингов) от потенциала поляризации.
2. Показано, что значение параметра Q закономерно уменьшается при увеличении потенциала поляризации для всех исследованных в работе Т. Шибата марок стали и температур.

Литература

1. Sharland, S.M. A review of the theoretical modeling of crevice and pitting corrosion // Corrosion Science, 1988. - V. 27, N.3. - P. 289-323.
2. Виноградова, С.С. Обзор стохастических моделей питтинговой коррозии/ С.С.Виноградова, Р.Ф. Тазиева, Р.А. Кайдриков// Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2012. –№8. – С. 313-319.
3. Колотыркин, Я. М. Основы теории развития питтингов / Я. М. Колотыркин, Ю. А. Попов, Ю. В. Алексеев // Итоги науки и техники. Сер. коррозия и защита от коррозии. - М.: ВИНИТИ, 1982. - Т.9. - С. 88 -139.
4. Рейнгеверц, М.Д. Распределение коррозионного процесса в узком металлическом канале конечной длины / М.Д. Рейцгеверц, И. В. Парпуц, А. М. Сухотин // Электрохимия. - 1980. - Т. 16 . С. 41-45.
5. Shibata, T. Death and birth stochastic process in pitting corrosion of 17Cr ferritic stainless steels/ T. Shibata , T. Takeyma //Metal. Corros. - 1981. - V.l. -P.146-151.
6. Provan, J.W. Development of a Markov description of pitting corrosion/ J.W. Provan, E.S. Rodrigues //Corrosion (USA). - 1989. - V.45, N.3. - P.173-192.
7. Hong, H.P. Application of the stochastic process to pitting corrosion //Corrosion (NACE). - 1999. - V.55, N.l. - P.10-16.
8. Valor, A. Stochastic modeling of pitting corrosion: A new model for initiation and growth of multiple corrosion pits / A.Valor, F. Caleyo, L. Alfonso, D. Rivas, J. Hallen// Corrosion Science. – 2007. V.49. P. 559–579.
9. Williams, D. E. Stochastic models of pitting corrosion of stainless steels. Modeling of the initiation and growth of pits at constant potential / D. E. Williams, C. Westcott, M. Fleischmann//J. Electro-chem. Soc. - 1985. - V.132, № 8. - P. 1804-1811.
10. Williams, D. E. Stochastic models of pitting corrosion of stainless steels. II. Measurements and interpretation of data at constant potential / D. E. Williams, C. Westcott, M. Fleischmann //J. Electro-chem. Soc. - 1985. - V.132, № 8. - P. 1804-1811.
11. Mola, E. E. Stochastic approach for pitting corrosion modeling. I. The case of quasi-hemispherical pits / E. E. Mola, B.Mellein, E. M. Rodriguez, J. I. Vicenta, R. C. Salvaresza // J. Electrochem. Soc. - 1990. - V.137, №.5. - P. 1384-1391.
12. Тазиева Р.Ф. Параметры математических моделей питтинговой коррозии/ Р.Ф.Тазиева, С.С. Виноградова // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2012. – №20. – С. 66-69.
13. Shibata, T. Stochastic approach to the effect of alloying elements of the pitting resistence of ferritic stainless steels //Trans. Iron and Steel Inst.Jap. -1983. V.23, N.9. - P.785-788.
14. Shibata, T. Birth and death stochastic process in pitting corrosion and stress corrosion cracking// The Electrochemical Society.-2012.

© Р. Ф. Тазиева – асп. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, ram89_89@mail.ru; **С. С. Виноградова** – канд. техн. наук, декан ФХТ КНИТУ, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, vsvet@kstu.ru; **Р. А. Кайдриков** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ.