

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

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗВИТИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ И СТАБИЛЬНЫХ ПИТТИНГОВ НА ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЯХ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

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

*Рассмотрена модифицированная имитационная модель питтинговой коррозии в потенциостатических условиях в области существования метастабильных и стабильных питтингов. Показано, что изменение во времени соотношения между площадью пассивной поверхности и площадью, занятой питтингами, приводит к изменению расчетных значений частот зарождения и пассивации питтингов. Установлено наличие на начальной стадии развития процесса питтинговой коррозии существования режима динамического равновесия, при котором расчетные значения частот зарождения и пассивации питтингов становятся равными друг другу. С момента появления на поверхности стабильных питтингов происходит уменьшение расчетных значений частот зарождения и пассивации питтингов. Проведен анализ аналитической модели Д. Вильямса, С. Весткотта, М. Флейшмана и показано, что приведенные в аналитической модели зависимости подтверждаются результатами имитационного моделирования.*

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

*Modified simulation model of pitting corrosion are in the focus. This model describes metastable and stable pits development. It's shown that changes in the ratio between passive and active areas on the metal surface lead to changes of calculated values of pit generation and pit passivation rates. The presence of the dynamic quiescent conditions on initial stage of pitting corrosion is determined. At such condition calculated pit generation and passivation rates values are equal to each other. From the moment of stable pits formation calculated values of pit generation and pit passivation rates decrease. The analytical model of D. E. Williams, C. Westcott, and M. Fleischmann is analyzed. It is shown that results of simulation modeling corroborate equations of this analytical model.*

В настоящее время математическое моделирование различных аспектов процесса питтинговой коррозии является одним из интенсивно развивающихся направлений, в рамках которого разрабатываются детерминированные, вероятностные и смешанные модели [1, 2, 3, 4].

Наиболее известная детерминированно-вероятностная модель разработана Д. Вильямсом, С. Весткоттом, М. Флейшманом [5,6]. Основными параметрами этой модели являются: частота «зарождения питтингов», частота «смерти» питтингов, «индукционное время», «критический возраст питтинга», частота формирования стабильно развивающихся питтингов, ожидаемое число стабильно развивающихся питтингов, вероятность отсутствия питтингов на поверхности образца.

В работе [7] предложена модифицированная версия имитационной модели Д. Вильямса, С. Весткотта, М. Флейшмана, описывающая питтинговую коррозию хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях, содержащая один дополнительный входной параметр – долю пассивирующихся питтингов, связывающий удельные частоты зарождения и «смерти» питтингов, и два дополнительных выходных параметра - расчетные частоты зарождения и «смерти» питтингов. Анализ взаимосвязи параметров модифицированной имитационной модели в области развития метастабильных питтингов [7] показал существование режима динамического равновесия, достигаемого при равенстве расчетных значений частот зарождения и пассивации питтингов.

Цель данной работы заключалась в исследовании взаимосвязи параметров модифицированной имитационной модели развития питтинговой корро-

зии в области существования как метастабильных, так и стабильных питтингов.

Процесс питтинговой коррозии моделировали как серию событий, которые случайным образом распределены во времени и по поверхности образца [7].

Основные положения модели:

1. Питтинги зарождаются с частотой  $\lambda$  ( $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$ );
2. Питтинги пассивируются с частотой  $\mu = Q \cdot \lambda$  ( $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$ ), где  $Q$  - доля пассивирующихся питтингов;
3. После зарождения питтинга, в течение индукционного периода времени  $\tau_{\text{ind}}(\text{с})$ , локальный ток не увеличивается, а питтинг может запассивироваться.
4. В течение индукционного периода время  $\tau_{\text{ind}}$  и до критического времени  $\tau_c$  (с), питтинги являются метастабильными.
5. Питтинги, которые пережили критическое время  $\tau_c$  (с), становятся стабильными;
6. Появление метастабильных и стабильных питтингов приводит к уменьшению площади пассивной поверхности, на которой могут зарождаться и пассивироваться питтинги.
7. Уменьшение площади пассивной поверхности приводит к уменьшению расчетного значения частоты зарождения питтингов  $\lambda^*$  поскольку расчет данной величины производят с учетом общей площади поверхности образца.
8. Частота пассивации питтингов  $\mu^*$  зависит от количества метастабильных питтингов на поверхности образца. Поэтому в начальный период времени увеличение количества метастабильных питтингов на поверхности приводит к увеличению расчетного значения частоты пассивации  $\mu^*$ , а формирование на поверхности стабильных

питтингов, приводит к уменьшению количества метастабильных питтингов и соответственно к уменьшению расчетного значения частоты пассивации  $\mu^*$ .

Входные параметры модели:

- S- площадь поверхности образца,
- N-общее количество секторов (на каждом секторе может возникнуть не более одного питтинга),
- $\lambda$ -частота зарождения,
- $\mu$ - частота пассивации,
- Q-доля пассивирующихся питтингов,
- $\tau_{ind}$ - индукционный период времени,
- $\tau_c$ - критическое время,
- C- скорость нарастания тока.

Выходные параметры модели:

- $\lambda^*$ - расчетные значения частоты зарождения питтингов,
- $\mu^*$ - расчетные значения частоты пассивации питтингов,
- $N_{м.п.}$ - количество метастабильных питтингов,
- $t_{ст.}$ - время появления первого стабильного питтинга,
- $N_{ст.п.}$ - ожидаемое число стабильно развивающихся питтингов,
- P- вероятность отсутствия стабильных питтингов на поверхности образца.

Имитационная модель реализована на основе объектно-ориентированного языка программирования C# в среде разработки Visual Studio 2010 на платформе .Net Framework и описана в работе [7]. В качестве значений входных параметров выбраны значения, приведенные в работах [5, 6]: частота зарождения питтингов  $\lambda$  ( $\lambda = 0,05 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ,  $\lambda = 0,08 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ) количество секторов  $N=50$ , критическое время  $\tau_c=100$  с, индукционное время  $\tau_{ind} \in [0,70]$  с, скорость нарастания тока  $C=0,1 \text{ мкА/с}$ .

В качестве примера результатов моделирования в области существования метастабильных и стабильных питтингов на рисунке 1 показано изменение значений суммарного тока для всех пятидесяти секторов при выбранном линейном законе роста тока:  $i=C \cdot t_{pit}$ ,  $I = \sum_1^n i$ , где n - общее количество питтингов на поверхности образца, переживших индукционный период времени.



**Рис. 1 - Изменение суммарного значения тока (мкА): частота зарождения  $\lambda=0,05 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ , доля пассивирующихся питтингов  $Q=0,08$ , количество секторов  $N=50$ , время эксперимента  $T=1000$  с, критическое время  $\tau_c=100$  с, индукционное время  $\tau_{ind} \in [0,70]$  с, скорость нарастания тока  $C=0,1 \text{ мкА/с}$**

При исследовании влияния на динамику процесса питтинговой коррозии параметра Q, связывающего частоты зарождения и пассивации питтингов учитывали, что параметр Q может изменяться в пределах от нуля до единицы. Когда значение параметра Q равно нулю, частота пассивации равна нулю ( $\mu=Q \cdot \lambda$ ), и каждый зародившийся питтинг будет стабильным. Значение параметра Q, соответствующее потенциалу питтингообразования, равно единице ( $\mu=\lambda$ ), при этом каждый зародившийся питтинг обязательно запассивируется, т.е. установится состояние динамического равновесия процессов зарождения и пассивации питтингов, которое теоретически сохраняется бесконечно, т.е. питтинговой коррозии не будет.

При потенциалах положительнее потенциала питтингообразования,  $Q < 1$ , частота зарождения питтингов превышает частоту пассивации. С течением времени, после появления на поверхности образца питтингов, количество секторов, на которых могут зародиться питтинги, уменьшается, что приводит к уменьшению вероятности зарождения питтингов и, соответственно, к уменьшению расчетной частоты формирования питтингов  $\lambda^*$  [ $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ], значение которой является функцией времени.

Расчетное значение частоты пассивации  $\mu^*$  [ $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ] увеличивается по мере роста числа секторов, на которых зародились питтинги, что делает  $\mu^*$ , так же как и  $\lambda^*$ , функцией времени.

Изменение соотношения площади, на которой питтинги могут образовываться и пассивироваться и площади, на которой развиваются метастабильные и стабильные питтинги, приводит к торможению процессов зарождения и ускорению процессов пассивации и переходу к состоянию динамического равновесия, при котором расчетные значения  $\mu^*$  и  $\lambda^*$  равны друг другу. Состояние динамического равновесия наблюдается до начала формирования стабильных питтингов. Зарождение стабильных питтингов приводит к дополнительному уменьшению количества секторов, на которых могут зародиться питтинги, что приводит к дальнейшему уменьшению расчетных значений частот зарождения и пассивации метастабильных питтингов.

Используемые в данной работе значения параметра Q соответствовали диапазону значений параметра, полученному в статье [4].

Результаты моделирования, представленные на рис.2. показывают, что в начальный период времени происходит резкое возрастание количества метастабильных питтингов на поверхности образца, затем этот процесс затормаживается и, наконец, переходит в режим динамического равновесия, когда среднее количество образующихся питтингов равно среднему количеству пассивирующихся питтингов. С момента появления стабильных питтингов площадь, на которой питтинги могут зарождаться и пассивироваться уменьшается, что приводит к уменьшению общего количества питтингов находящихся в режиме динамического равновесия.

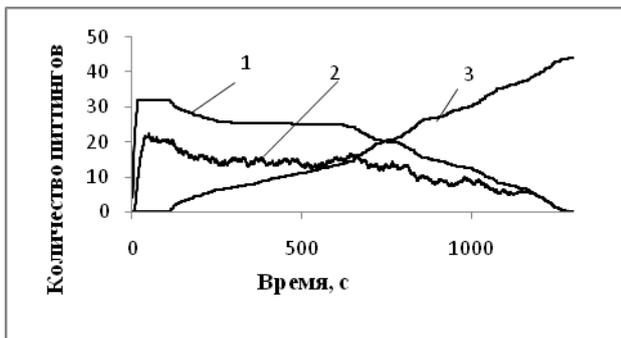


Рис. 2 - Изменение количества метастабильных и стабильных питтингов с течением времени: частота зарождения  $\lambda=0,08 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ , доля пассивирующихся питтингов  $Q=0,02$ ; количество секторов  $N=50$ , критическое время  $\tau_c=100 \text{ с}$ , индукционное время  $\tau_{\text{ind}} \in [0,70] \text{ с}$ : 1 – общее количество метастабильных питтингов, 2 – количество метастабильных питтингов, переживших индукционных период времени, 3 – количество стабильных питтингов

На рисунке 2 показаны результаты моделирования, отражающие изменение количества метастабильных и стабильных питтингов во времени. Первая кривая показывает изменение общего количества метастабильных питтингов, т.е. питтингов, которые находятся в индукционном периоде времени (не генерируют ток) и которые пережили его (генерируют ток), но не достигли критического возраста; на второй кривой показано изменение метастабильных питтингов, переживших индукционный период, но не достигших критического возраста; третья кривая показывает изменение количества стабильных питтингов.

В динамике развития питтинговой коррозии можно выделить три области. Первая область - резкое возрастания количества метастабильных питтингов. Вторая область - динамическое равновесие, когда наблюдается равенство числа образующихся и пассивирующихся питтингов. Третья область начинается с момента появления стабильных питтингов. В этой области динамическое равновесие между зарождающимися и пассивирующимися питтингами сохраняется, но общее количество метастабильных питтингов на поверхности уменьшается, в связи с уменьшением площади поверхности на которой питтинги могут зарождаться и пассивироваться.

В начальный момент времени расчетное значение частоты зарождения питтингов  $\lambda^*$  равно  $\lambda$ , а частота пассивации питтингов  $\mu^*=0$  (рис.3). С увеличением доли поверхности, занятой питтингами, расчетное значение частоты зарождения питтингов  $\lambda^*$  уменьшается, а расчетное значение частоты пассивации питтингов  $\mu^*$  наоборот возрастает. Эти процессы продолжаются до наступления состояния динамического равновесия, когда  $\lambda^* = \mu^*$ .

В соответствие с аналитической моделью [5] между параметрами модели существуют функциональные зависимости:

- частота зарождения устойчивых питтингов  $\Lambda(\text{с}^{-1})$  пропорциональна частоте зарождения питтингов

и находится в экспоненциальной зависимости от критического времени

$$\Lambda = \alpha \lambda \exp(-\mu \tau_c) \quad [1]$$

- ожидаемое число стабильных питтингов в любое время  $t > \tau_c$  есть:

$$\langle n \rangle = (t - \tau_c) \lambda \alpha \exp(-\mu \tau_c) = \Lambda(t - \tau_c) \quad [2]$$

- вероятность того, что стабильные питтинги не образовались в течение времени  $t > \tau_c$ , есть  $P(0)$ , она определяется:

$$\ln [P(0)] = -\lambda \alpha (t - \tau_c) \exp(-\mu \tau_c) \quad \text{или} \quad \ln [P(0)] = -\Lambda(t - \tau_c) \quad [3]$$

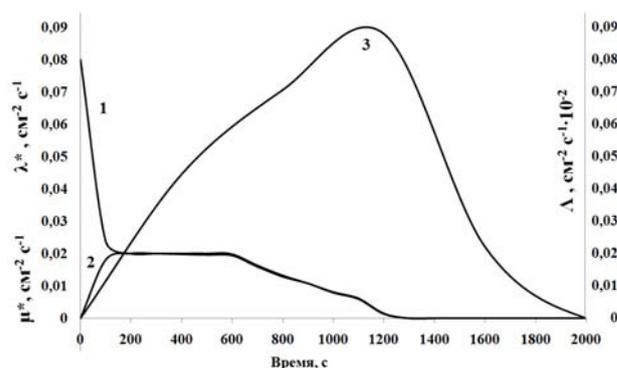


Рис. 3 - Изменение во времени расчетных значений частот зарождения и пассивации питтингов, 1 кривая – изменение частоты зарождения метастабильных питтингов ( $\lambda^*$ ), 2 кривая – изменение частоты пассивации метастабильных питтингов ( $\mu^*$ ), 3 кривая – изменение частоты зарождения стабильных питтингов ( $\Lambda$ )

Сопоставление зависимостей, связывающих между собой параметры аналитической модели, с результатами имитационного моделирования показало, что экспоненциальная зависимость (выр. 1), между частотой зарождения стабильных питтингов и критическим временем, подтверждается данными, полученными в результате моделирования (рис.4). Также подтверждаются линейные зависимости ожидаемого количества стабильных питтингов от частоты их формирования, и вероятности отсутствия стабильных питтингов на поверхности образца.

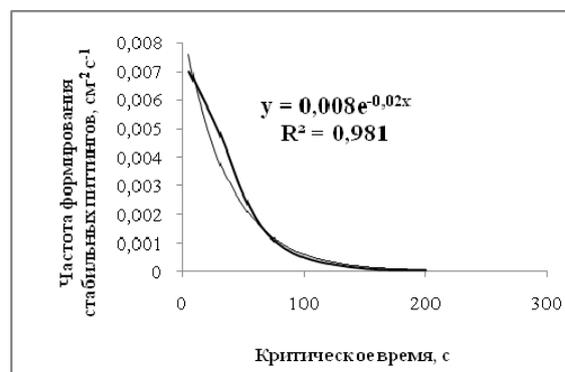


Рис. 4. Изменение частоты формирования стабильных питтингов в зависимости от значения критического времени: частота зарождения  $\lambda=0,08 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ , доля пассивирующихся питтингов  $Q=0,02$ ; количество секторов  $N=50$ , критическое время  $\tau_c=5 \div 200 \text{ с}$ , индукционное время  $\tau_{\text{ind}} \in [0,70] \text{ с}$

В таблице 1 показаны результаты исследования влияния частоты зарождения питтингов  $\lambda$  на выходные параметры модели.

**Таблица 1 - Результаты имитационного моделирования: продолжительность модельного эксперимента T=3000 с; функция распределения индукционного времени**

$$P(\tau_{ind}) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\tau_{ind}}{12.2}\right)^{-1.54}\right); \text{ доля пассивирующихся питтингов } Q = 0,02; \text{ количество секторов } \alpha = 50, \text{ критическое время } \tau_c = 100$$

**количество секторов  $\alpha=50$ , критическое время  $\tau_c=100$**

Выходные параметры	Входной параметр $\lambda$ -частота формирования метастабильных питтингов			
	0,05	0,06	0,07	0,08
$N_{м.п.}$ - количество метастабильных питтингов	14	13	14	19
$N_{ст.п.}$ - ожидаемое число стабильно развивающихся питтингов	40	42	43	44
Время появления первого стабильного питтинга	148	113	109	109
$\lambda^*$ -расчетное значение частоты зарождения питтингов в режиме динамического равновесия	0,02	0,02	0,02	0,02
$\mu^*$ - расчетное значение частоты пассивации питтингов в режиме динамического равновесия	0,02	0,02	0,02	0,013
$\Lambda$ - частота формирования стабильных питтингов	0,0005	0,0199	0,0199	0,0007

Согласно данным, приведенным в табл.1, при увеличении частоты зарождения питтингов, увеличивается количество метастабильных и стабильных питтингов, в то время как значение времени появления первого стабильного питтинга с увеличением частоты зарождения питтингов уменьшается, что вероятно обусловлено одновременным возрастанием частоты пассивации.

Влияние доли пассивирующихся питтингов на выходные параметры модели показано в табл. 2.

**Таблица 2 - Результаты имитационного моделирования: продолжительность модельного эксперимента T=3000 с; функция распределения индукционного времени**

$$P(\tau_{ind}) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\tau_{ind}}{12.2}\right)^{-1.54}\right); \text{ количество секторов } \alpha = 50, \text{ критическое время } \tau_c = 100$$

Входные параметры		Выходные параметры				
$\lambda$	Q	$N_{м.п.}$	$N_{ст.п.}$	$\lambda^*$	$\mu^*$	M( $\Lambda$ )
0,05	0,02	26	40	0,02	0,02	0,0005
0,05	0,03	22	7	0,02	0,02	0,0001

0,05	0,04	22	7	0,02	0,02	0,00005
0,08	0,02	32	44	0,02	0,013	0,0007
0,08	0,03	32	17	0,02	0,02	0,00012
0,08	0,04	32	17	0,02	0,02	0,00012
0,08	0,05	21	7	0,02	0,02	0,00005

В результате увеличения доли пассивирующихся питтингов количество метастабильных питтингов и ожидаемое число стабильных питтингов уменьшается. В состоянии динамического равновесия частота зарождения и пассивации питтингов приблизительно равна одной и той же величине вне зависимости от величины Q, а частота формирования стабильных питтингов при увеличении Q уменьшается.

Результаты имитационного моделирования в области формирования метастабильных и стабильных питтингов показали, что:

- расчетное значение частот зарождения вначале уменьшается, затем некоторое время остается неизменным, после чего, в результате формирования на поверхности стабильных питтингов, постепенно снижается до нулевого значения;
- расчетное значение частоты пассивации питтингов вначале возрастает, затем некоторое время остается постоянным и равным значению расчетной частоты формирования питтингов, после чего, в результате формирования на поверхности стабильных питтингов, постепенно снижается до нулевого значения;
- экспоненциальная зависимость, описанная в аналитической модели Д. Вильямса, С. Весткотта, М. Флейшмана, отражающая зависимость между частотой зарождения стабильных питтингов и критическим временем, подтверждается;
- установлена зависимость между параметром модели доля пассивирующихся питтингов и частотой зарождения стабильных питтингов, согласно которой с ростом значения доли пассивирующихся питтингов частота зарождения стабильных питтингов уменьшается.

## 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. Тазиева Р.Ф. Параметры математических моделей питтинговой коррозии/ Р.Ф.Тазиева, С.С. Виноградова // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2012. – №20. – С. 66-69.
4. Тазиева Р.Ф. Анализ взаимосвязи параметров стохастической модели питтинговой коррозии/ Р.Ф. Тазиева, С.С.Виноградова, Р.А. Кайдриков// Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2013. –№22. – С. 297-300.
5. 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.

6. 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.

7. Тазиева Р.Ф. Имитационное моделирование питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях / Р.Ф.Тазиева, С.С. Виноградова, Б.Л. Журавлев // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2014. – Т. 17. -№1. – С. 274-277.

---

© **Р. Ф. Тазиева** – асп. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, gam89\_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