

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

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ключевые понятия: «питтинговая коррозия», «детерминированно-вероятностная модель», «имитационная модель», «спектральный анализ».

Рассматривается возможность применения метода спектрального анализа для исследования взаимосвязи параметров стохастической модели питтинговой коррозии с учетом введения дополнительного параметра - доля пассивирующихся питтингов. Показано, что на графиках спектральной плотности, построенных для области динамического равновесия и области развития стабильных питтингов, четко проявляются доминирующие частоты, характеризующие значения частот формирования метастабильных и стабильных питтингов. Рассчитаны значения частот зарождения метастабильных и стабильных питтингов по приведенным аналитическим зависимостям спектральной плотности с параметрами имитационной модели.

Key-words: pitting corrosion, deterministic and stochastic model, simulation model, spectral analysis.

It is proposed to use a spectral analysis to explain the pitting corrosion model parameters correlation, taking into account the additional model parameter - "passivating pits proportion". It is shown that metastable and stable pit generation rates can be estimated at spectral density plots constructed for the area of dynamic quiescent condition and the area of stable pit development. The values of metastable and stable pit generation rates can be calculated by using functional dependences between spectral density and imitation model parameters.

Детерминировано – вероятностный подход в сочетании с методами имитационного моделирования применяют для исследования процессов питтинговой коррозии в условиях потенциостатической поляризации [1-4]. Согласно имитационной модели [5,6], разработанной на основе данных методов, в динамике развития питтинговой коррозии выделяют две области: область существования метастабильных питтингов и область существования как метастабильных, так и стабильных питтингов.

В имитационной модели [5] принято, что процессы зарождения и пассивации метастабильных питтингов, а также процесс формирования стабильных питтингов являются случайными и для исследования характеристик данных процессов применяют метод спектрального анализа, основной рассчитываемой величиной которого является спектр мощности, который позволяет определить соотношение между периодическими и шумовыми составляющими случайного процесса.

В предложенной модифицированной версии имитационной модели [7,8], описывающей питтинговую коррозию хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях, введен один дополнительный входной параметр – доля пассивирующихся питтингов, связывающий между собой удельные частоты зарождения и пассивации питтингов.

Цель данной работы заключается в исследовании на основе спектрального анализа взаимосвязи параметров стохастической модели питтинговой коррозии с учетом введения дополнительного параметра - доля пассивирующихся питтингов.

Для оценки динамики процессов питтинговой коррозии в статье [5] предложено применять

спектральный анализ, согласно которому принято, что каждый метастабильный или стабильный питтинг является независимым источником шума, а общая мощность может быть рассчитана в результате сложения мощностей каждого отдельного источника. При исследовании питтинговой коррозии практический интерес представляют две области: первая - область динамического равновесия процессов зарождения и пассивации питтингов, вторая - область развития стабильных питтингов. Известно, что система, поведение которой определяется процессами зарождения-пассивации метастабильных питтингов и развитием стабильных питтингов, является нестационарной, и для применения дискретного преобразования Фурье к такой совокупности обрабатываемых данных необходимо, чтобы данные повторялись через период T_0 . Поэтому лучшей оценкой спектра мощности получается в результате сцепления последовательностей данных начало к концу.

Схема обработки модельных экспериментов, проведенных при одних и тех же входных параметрах описана в статье [5]. Для получения оценок спектральной плотности флуктуаций тока проводили отдельную обработку ансамбля модельных данных, относящихся к области динамического равновесия, в котором растворение поверхности происходит вследствие развития метастабильных питтингов и к области совместного развития метастабильных и стабильных питтингов.

Таким образом, для применения дискретного преобразования Фурье исходными данными служат несколько реализаций модельного эксперимента при одинаковых значениях входных параметров. В каждой из реализаций выделяются две области: в первой области растворение происходит вследствие

развития метастабильных питтингов, а во второй области растворение происходит в результате развития стабильных питтингов. Вторая область характеризуется постепенным увеличением тока, так как формирующиеся стабильные питтинги не пассивируются.

Анализ спектральной плотности флуктуаций тока в первой области позволяет определить частоту зарождения метастабильных питтингов и среднюю продолжительность их «жизни». Расчет спектральной плотности флуктуаций тока во второй области позволяет вычислить частоту формирования стабильных питтингов.

В качестве примера применения спектрального анализа для обработки модельных данных на рисунке 1 показаны графики спектральной плотности флуктуаций тока в области зарождения и пассивация метастабильных питтингов для двух значений параметра Q ($Q=0,02$; $0,04$).

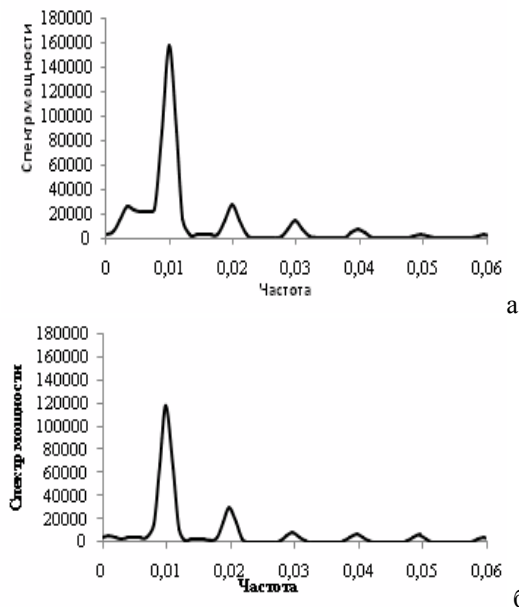


Рис. 1 - График спектральной плотности, построенный по модельным данным: частота зарождения $\lambda=0,08 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, а) доля пассивирующихся питтингов $Q=0,02$; б) доля пассивирующихся питтингов $Q=0,04$; индукционное время $\tau_{\text{ind}} \in [0,70] \text{ с}$, критическое время $\tau_{\text{cr}}=100 \text{ с}$

На графиках спектральной плотности (рис.1 а, б), построенных для области динамического равновесия, наблюдается несколько значений доминирующих частот. Максимальное значение доминирующей частоты соответствует величине 0,01 Гц, что связано с процедурой сцепления нескольких последовательностей данных, при этом длительность последовательностей данных в процессе сцепления составляла 100 с. Выбор данного значения длительности интервала связан со значением параметра модели «критический период времени», предшествующего формированию стабильных питтингов. Следующий максимум наблюдается при частоте 0,0198 Гц, что

соответствует расчетному значению частоты зарождения питтингов в режиме динамического равновесия.

Графики спектральной плотности в логарифмической шкале показаны на рис.2.

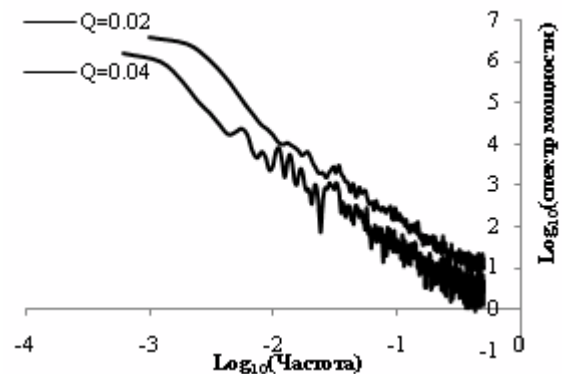


Рис. 2 - График спектральной плотности, построенной в логарифмической шкале по модельным данным: частота зарождения $\lambda=0,08 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, доля пассивирующихся питтингов $Q=0,02$; доля пассивирующихся питтингов $Q=0,04$; индукционное время $\tau_{\text{ind}} \in [0,70] \text{ с}$, критическое время $\tau_{\text{cr}}=100 \text{ с}$

На графиках спектральной плотности построенных в логарифмических шкалах можно проследить (рис. 2) динамику развития питтинговой коррозии в диапазоне низких частот. Различия значений спектральной плотности для двух значений параметра доли пассивирующихся питтингов Q в области развития метастабильных питтингов четко выражены.

График спектральной плотности флуктуаций тока для области совместного существования как метастабильных, так и стабильных питтингов показан на рис.3.

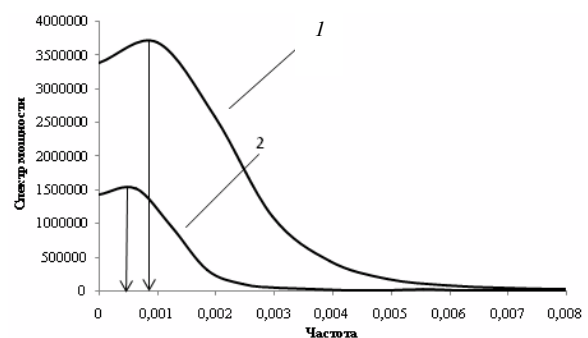


Рис. 3 - График спектральной плотности для области существования стабильных и метастабильных питтингов (параметры модели: частота зарождения $\lambda=0,08 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, 1) доля пассивирующихся питтингов $Q=0,02$; 2) доля пассивирующихся питтингов $Q=0,04$; индукционное время $\tau_{\text{ind}} \in [0,70] \text{ с}$, критическое время $\tau_{\text{cr}}=100 \text{ с}$)

На графике спектральной плотности наблюдается наличие одной доминирующей частоты соответствующей значению 0,0009 Гц, когда

$Q=0,02$ и $0,0004$ Гц, когда $Q=0,04$. Данные значения практически совпадают со значениями частот, рассчитанных по модельным данным на основании подсчета количества стабильных питтингов [8] ($Q=0,02$, $\Lambda=0,0008$ Гц; $Q=0,04$, $\Lambda=0,0002$ Гц).

В соответствие с аналитической моделью [5] взаимосвязь значений спектральной плотности с параметрами имитационной модели может быть описана следующими функциональными зависимостями:

А) Для области развития метастабильных питтингов с продолжительностью жизни v_1 и скоростью зарождения $\alpha\lambda$ спектральная плотность рассчитывается по формуле:

$$G_1(\omega) = \alpha \lambda C^2 [2/\omega^4 + v_1^2/\omega^2 - 2 v_1 \sin(\omega v_1)/\omega^3 - 2 \cos(\omega v_1)/\omega^4] \quad (1)$$

Шум является белым при низких частотах:

$$G_1(\omega) \sim \alpha \lambda C^2 v_1^4/4 \quad (2)$$

Значение $G_1(\omega)$ начинает уменьшаться при $\omega \sim 1/v_1$, и при высоких частотах асимптотически стремится к:

$$G_1(\omega) = (\alpha \lambda)(C^2 v_1^2/\omega^2) \quad (3)$$

Если продолжительность «жизни» метастабильного питтинга v_1 в уравнении (2) заменить наиболее вероятным временем «жизни» $1/\mu$, тогда на основе известных значений спектральной плотности можно рассчитать частоту пассивации метастабильных питтингов и исходя из предположения, введенного в модифицированной версии модели [7], что $\mu = \lambda \cdot Q$, можно рассчитать значение доли пассивирующихся питтингов Q :

$$G_1(0) \sim 10 \alpha \lambda C^2/\mu^4 \quad (4)$$

Б) Для области развития стабильных питтингов, в случае, когда на поверхности в течение времени T_0 ожидается формирование не более одного стабильного питтинга, спектральная плотность флуктуаций тока рассчитывается по формуле:

$$G_1(\omega) = \Lambda C^2/T_0 [2T_0/\omega^4 + T_0^3/3\omega^2 + 2T_0 \cos(\omega T_0)/\omega^4 - 4 \sin(\omega T_0)/\omega^3] \quad [23]$$

Шум не становится белым при низкой частоте. При высокой частоте шум асимптотически приближается к:

$$G_1(\omega) \sim \Lambda C^2 T_0^2/3\omega^2 \quad (\omega > \frac{1}{T_0}) \quad (5)$$

Тогда частоту формирования стабильных питтингов Λ , можно рассчитать по формуле (6):

$$G_1\left(\frac{1}{T_0}\right) = 0.048 \Lambda C^2 T_0^4 \quad (6)$$

Если количество питтингов достаточно велико ($\Lambda T_0 \gg 1$), тогда спектральная плотность рассчитывают по формуле:

$$G_1(\omega) = \Lambda^2 C^2/4T_0 [T_0^4/\omega^2 + (4T_0^2/\omega^4) \cos(\omega T_0) - 8 T_0 \sin(\omega T_0)/\omega^3 - (8/\omega^6) \cos(\omega T_0) + 8/\omega^6]; \quad (7)$$

и при высокой частоте:

$$G_1(\omega) = \Lambda^2 C^2 T_0^3/4\omega^2 \quad (8)$$

В соответствие с формулами (2) и (6) на основании расчетных данных спектральной плотности можно рассчитать значения частот формирования метастабильных и стабильных питтингов (табл.1).

Таблица 1 - Расчетные значения частот формирования метастабильных и стабильных питтингов (параметры модели: частота зарождения $\lambda=0,08$ см⁻²с⁻¹, индукционное время $\tau_{ind} \in [0,70]$ с, критическое время $\tau_{cr}=100$ с)

Доля пассивирующихся питтингов Q	Частота зарождения метастабильных питтингов, рассчитанная по аналитическим формулам $\lambda_{расч}$	Частота зарождения стабильных питтингов, рассчитанная по аналитическим формулам $\Lambda_{расч}$	Частота зарождения метастабильных питтингов, рассчитанная по модельным данным λ^*	Частота зарождения стабильных питтингов, рассчитанная по модельным данным $\Lambda_{мод}$
0,02	0,02	0,005	0,02	0,0008
0,04	0,02	0,0002	0,02	0,0002

Для ансамбля десяти реализаций рассчитанные по формуле (2) значения частот формирования метастабильных питтингов $\lambda_{расч}$, полученные в результате усреднения, совпадают с расчетными значениями частот формирования метастабильных питтингов λ^* [8]. Рассчитанные по формуле (6) значение частоты формирования стабильных питтингов отличаются в шесть раз от частоты формирования стабильных питтингов ($\Lambda=0,0008$), для случая, когда $Q=0,02$, а в случае $Q=0,04$ рассчитанные и модельные частоты формирования стабильных питтингов совпадают. Однако тенденция к уменьшению расчетных и модельных частот зарождения стабильных питтингов при увеличении доли пассивирующихся питтингов для различных значений параметра Q сохраняется.

Выводы

1. Рассмотрено применение метода спектрального анализа для исследования взаимосвязи параметров стохастической модели питтинговой коррозии с учетом введения дополнительного параметра - доля пассивирующихся питтингов.
2. Показана применимость метода спектрального анализа для расчета частотных характеристик процессов зарождения и пассивации метастабильных питтингов, а также процесса формирования стабильных питтингов.
3. Приведены аналитические выражения, отражающие функциональные зависимости спектральной плотности от значений параметров имитационной модели. На основании данных аналитических зависимостей можно рассчитать значения частот зарождения метастабильных и стабильных питтингов.
4. На основе спектрального анализа выявлено, что доля пассивирующихся питтингов влияет на значения частот зарождения метастабильных и стабильных питтингов.

Литература

1. Виноградова, С.С. Обзор стохастических моделей питтинговой коррозии/ С.С.Виноградова, Р.Ф. Тагиева, Р.А. Кайдриков//Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2012. –№8. – С. 313-319.
2. Тагиева Р.Ф. Параметры математических моделей питтинговой коррозии/ Р.Ф.Тагиева, С.С. Виноградова// Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2012. – №20. – С. 66-69.
3. Тагиева Р.Ф. Анализ взаимосвязи параметров стохастической модели питтинговой коррозии/ Р.Ф. Тагиева, С.С.Виноградова, Р.А. Кайдриков// Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2013. –№22. – С. 297-300.
4. Shibata, T. Birth and death stochastic process in pitting corrosion and stress corrosion cracking// The Electrochemical Society.-2012.
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. Тагиева Р.Ф. Имитационное моделирование питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях / Р.Ф.Тагиева, С.С. Виноградова, Б.Л. Журавлев // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2014. – Т. 17. -№1. – С. 274-277.
8. Тагиева Р.Ф. Моделирование развития метастабильных и стабильных питтингов на хромоникелевых сталях в потенциостатических условиях / Р.Ф. Тагиева, С.С. Виноградова, Р.А. Кайдриков // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2014. – Т. 17. -№2. – С. 301-306.

© **Р. Ф. Тагиева** – 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., заведующий каф. технологии электрохимических производств КНИТУ.