

Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, Б. Л. Журавлев

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ АНСАМБЛЯ СЛУЧАЙНЫХ ПРОЦЕССОВ К АНАЛИЗУ РЕЗУЛЬТАТОВ
ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ
ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Ключевые слова: «питтинговая коррозия», «детерминированно-вероятностная модель», «имитационная модель», «стандартное отклонение».

Рассмотрено применение теории ансамбля случайных процессов к исследованию модифицированной версии имитационной модели. Показано, что временную зависимость отношения стандартного отклонения к среднему значению тока удобно использовать для выделения области развития метастабильных питтингов и области совместного существования метастабильных и стабильных питтингов, а функциональные зависимости между отношением стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению тока $\langle I \rangle$ и параметрами имитационной модели позволяют рассчитать значения частот зарождения метастабильных и стабильных питтингов.

Key-words: pitting corrosion, deterministic and stochastic model, simulation model, standard deviation.

The ensemble of stochastic processes theory application to study of modified version of simulation model is considered. It is shown that the time-dependent ratio of the standard deviation to the mean current value is convenient criterion to separate the area of metastable pits development and area of metastable and stable pits development. Functional dependence between the ratio of the standard deviation to the mean value and simulation model parameters allow us to figure out metastable and stable pit formation rates values.

Для исследования процессов питтинговой коррозии в условиях потенциостатической поляризации применяют методы математического моделирования, в частности большое развитие получил детерминировано – вероятностный подход в сочетании с методами имитационного моделирования, позволяющими описывать динамику питтинговой коррозии в области существования метастабильных и стабильных питтингов [1-6].

В работах [7,8] была описана модифицированная имитационная модель питтинговой коррозии, основными параметрами которой 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. Непосредственно изменяемой переменной данной модели является суммарный ток генерируемый питтингами. Согласно модели Д. Вильямса, С. Весткотта, М. Флейшмана [5] для анализа флуктуаций тока удобно использовать временную зависимость отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению $\langle I \rangle$, полученную для ансамбля реализаций. На данных временных зависимостях можно четко выделить область развития метастабильных питтингов и область совместного существования метастабильных и стабильных питтингов.

Цель работы заключалась в исследовании модифицированной версии имитационной модели, описывающей области существования метастабильных и стабильных питтингов, на основе теории ансамбля случайных процессов.

В модели [8] авторы выделяют две области: в первой области существуют только метастабильные питтинги, динамика развития которых определяется процессами зарождения и пассивации; во второй области существует как метастабильные, так и стабильные питтинги, динамика развития питтинговой коррозии в данной области определяется процессами зарождения и пассивации метастабильных питтингов и развитием стабильных питтингов.

В соответствие с аналитической моделью [5] отношение стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению тока $\langle I \rangle$ связано с параметрами модели следующими функциональными зависимостями: А) для области существования метастабильных питтингов ($t < \tau_c$), средний по ансамблю ток может быть рассчитан по формуле:

$$\langle I \rangle_{un} = \frac{1}{t} \int_0^t (Cv_1^2/2) P(v_1) dv_1 = \frac{1}{t} \int_0^t (Cv_1^2/2) \mu e^{-\mu v_1} \cdot \alpha \lambda (t - v_1) dv_1 = \frac{\alpha \lambda C \mu}{2} [te^{-\mu t}/\mu^2 + (2/\mu^3)(1 + 2e^{-\mu t}) - (6/\mu^4 t)(1 - e^{-\mu t})] \quad (1)$$

где α – площадь поверхности, λ – частота зарождения, μ – частота пассивации, v_1 – возраст питтинга, C – скорость нарастания тока.

В области достаточно длинных времён:

$$\langle I \rangle_{un,x} = \alpha \lambda C / \mu^2 \quad (2)$$

В свою очередь характер отклонений тока может быть получен как для области коротких времен:

$$\sigma(I) / \langle I \rangle = (1 / \alpha \lambda t)^{1/2} \quad (3)$$

так и для области больших времен:

$$\sigma(I) / \langle I \rangle = (\mu / \alpha \lambda)^{1/2} \quad [4]$$

Переход от уравнения [3] к [4] происходит при времени $t \sim 1/\mu$.

Б) для области существования стабильных питтингов, т.е. питтингов которые пережили критический возраст ($t > \tau_c$) средний по ансамблю ток в момент времени t равен:

$$\langle I \rangle_s = \int_0^{t-\tau_c} \Lambda C(v_1 + \tau_c) dv_1 = (\Lambda C/2)(t^2 - \tau_c^2), \quad (5)$$

где Λ - частота формирования стабильных питтингов, τ_c - критическое время.

Функциональная зависимость отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению $\langle I \rangle$ от параметров модели имеет вид:

$$\sigma(I)/\langle I \rangle = (1/\Lambda t)^{1/2} \quad (6)$$

В работе [8] приведены основные положения имитационной модели, согласно которой в динамике развития питтинговой коррозии выделяют три режима растворения. В первом режиме наблюдается резкое возрастание количества метастабильных питтингов, вследствие того, что большая часть площади поверхности на начальном этапе является пассивной. Во втором режиме равновесия наблюдается динамическое равновесие процессов зарождения и пассивации питтингов. В третьем режиме в процессе растворения участвуют стабильные питтинги, при этом 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 зародиться и пассивироваться.

Под ансамблем реализаций в модифицированной имитационной модели понимаются результаты ряда модельных экспериментов, проведенных при одних и тех же входных параметрах (рис.1).

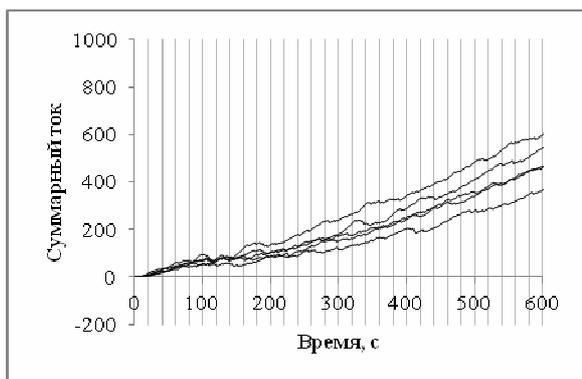


Рис. 1 - Ансамбль реализаций; параметры модели: $\lambda = 0,08 \text{ см}^2\text{с}^{-1}$, доля пассивирующихся питтингов $Q=0,02$; количество секторов $N=50$, критическое время $\tau_{cr}=100 \text{ с}$, индукционное время $\tau_{ind} \in [0,70] \text{ с}$

Математическое ожидание, и стандартное отклонение тока определяются как среднее значение и стандартное отклонение токов, рассчитанных для ансамбля реализаций в каждый момент времени.

На рис. 2 показана временная зависимость отношения стандартного отклонения тока $\sigma(I)$ к среднему значению $\langle I \rangle$ для области развития только метастабильных питтингов.

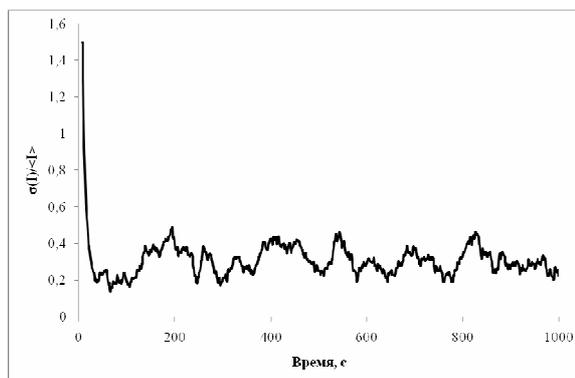


Рис. 2 - Временная зависимость отношения стандартного отклонения тока $\sigma(I)$ к среднему значению $\langle I \rangle$, построенная в результате обработки модельных данных со следующими параметрами модели: $\lambda=0,08 \text{ см}^2\text{с}^{-1}$, доля пассивирующихся питтингов $Q=0,04$; количество секторов $N=50$, индукционное время $\tau_{ind} \in [0,70] \text{ с}$

На рис. 3 показана временная зависимость отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению тока $\langle I \rangle$ как для области развития метастабильных питтингов, так и для области развития стабильных питтингов.

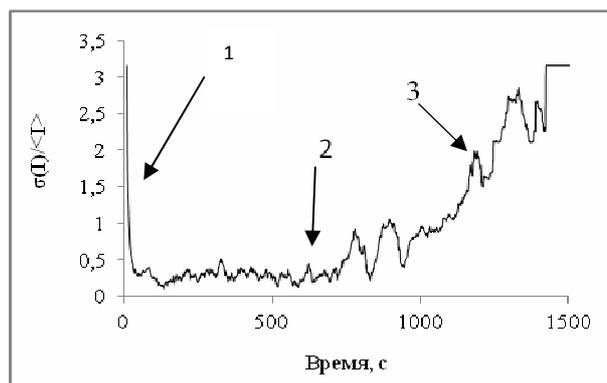


Рис. 3 - Временная зависимость отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению силы тока $\langle I \rangle$, параметры модели: $\lambda=0,08 \text{ см}^2\text{с}^{-1}$, доля пассивирующихся питтингов $Q=0,02$; количество секторов $N=50$, индукционное время $\tau_{ind} \in [0,70] \text{ с}$, критическое время $\tau_{cr}=100 \text{ с}$, 1- область резкого возрастания количества метастабильных питтингов; 2- область динамического равновесия; 3 - область появления и развития стабильных питтингов

На начальном этапе, так же как и в случае режима растворения вследствие развития только метастабильных питтингов (рис.2), наблюдается уменьшение отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению силы тока $\langle I \rangle$. Затем наблюдаются незначительные колебания этого отношения относительно средней величины, свидетельствующие о динамическом равновесии процессов зарождения и пассивации метастабильных питтингов. Коэффициент вариации, рассчитанный для данного участка, равный 25%, что свидетельствует об однородности процесса [9]. Для третьего режима растворения характерна тенденция к увеличению отношения стандартного отклонения

$\sigma(I)$ к среднему значению силы тока $\langle I \rangle$ на фоне колебаний связанных с процессами зарождения и пассивации метастабильных питтингов.

Таким образом, временная зависимость отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению силы тока $\langle I \rangle$ может служить критерием, характеризующим режим растворения.

В соответствие с формулами (3) и (6) имея временную зависимость отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению силы тока $\langle I \rangle$ можно рассчитать значения частот формирования метастабильных и стабильных питтингов. Для ансамбля десяти реализаций (с заданными параметрами модели: частота зарождения $\lambda=0,08 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, доля пассивирующихся питтингов $Q=0,02$; индукционное время $\tau_{\text{ind}} \in [0,70] \text{ с}$, критическое время $\tau_{\text{cr}}=100 \text{ с}$) рассчитанное по формуле (3) значение частоты формирования метастабильных питтингов, полученное в результате усреднения практически совпадает с расчетным значением частоты формирования метастабильные питтингов λ^* , полученных в результате подсчета числа метастабильных питтингов по данным имитационного моделирования и равно $0,02 \text{ с}^{-1}$. Рассчитанное по формуле (6) значение частоты формирования стабильных питтингов ($\Lambda=0,003$) отличаются в три раза от частоты формирования стабильных питтингов ($\Lambda=0,0008$), рассчитанной в результате подсчета числа стабильных питтингов.

Выводы

1. Временную зависимость отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению $\langle I \rangle$, полученную для ансамбля реализаций удобно использовать для выделения области развития метастабильных питтингов и области совместного существования метастабильных и стабильных питтингов.
2. Аналитические выражения, отражающие функциональные зависимости отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению тока $\langle I \rangle$ с параметрами имитационной

модели позволяют рассчитать значения частот зарождения метастабильных и стабильных питтингов.

Литература

1. 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.
2. Тазиева Р.Ф. Параметры математических моделей питтинговой коррозии/ Р.Ф.Тазиева, С.С. Виноградова// Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2012. – №20. – С. 66-69.
3. 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.
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. 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. 2014. – Т. 17. -№1. – С. 274-277.
8. Тазиева Р.Ф. Моделирование развития метастабильных и стабильных питтингов на хромоникелевых сталях в потенциостатических условиях / Р.Ф.Тазиева, С.С. Виноградова, Р.А.Кайдриков // Вестник Казанского технологического университета. 2014. – Т. 17. -№2. – С. 301-306.
9. Гмурман В.Е. Теория вероятности и математическая статистика/ В.Е.Гмурман.—М.: Высшая школа, 2003.— 479 с.

© Р. Ф. Тазиева - аспирант каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, ram89_89@mail.ru; С. С. Виноградова – канд. техн. наук, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, vsvet@kstu.ru; Б. Л. Журавлев - д-р хим. наук, проф. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ