

Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, А. Н. Ахметова

РАСЧЕТ ЧАСТОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Ключевые слова: «питтинговая коррозия», «имитационная модель», «спектральный анализ», «теория ансамбля случайных процессов».

Рассматриваются методики обработки экспериментальных данных, полученных в условиях потенциостатической поляризации. Показано, что на основе теории ансамбля случайных процессов и методов спектрального анализа можно рассчитать частотные характеристики процессов питтинговой коррозии. Теорию ансамбля случайных процессов применяют для определения границы между двумя режимами растворения металла, спектральный анализ позволяет определить соотношение между периодическими и шумовыми составляющими случайного процесса.

Key-words: pitting corrosion, simulation model, spectral analysis, the ensemble of stochastic processes theory.

The processing techniques of experimental data of pitting corrosion under potentiostatic polarization are in focus. It is shown that the ensemble of stochastic processes theory and spectral analysis methods can be used in pitting corrosion processes frequency characteristic calculations. The ensemble of stochastic processes theory is used to determine the boundary between two phases of metal dissolution. The spectral analysis method is used in order to define the proportion between periodic and noise components of stochastic process.

Введение

Одно из направлений исследования динамики развития питтинговой коррозии в потенциостатических условиях основано на применении имитационных моделей [1,2,3], основными параметрами которых являются: «частота зарождения питтингов», «частота пассивации питтингов», «индукционное время», «критический возраст питтинга», частота формирования стабильно развивающихся питтингов, ожидаемое число стабильно развивающихся питтингов, вероятность отсутствия питтингов на поверхности образца. В модифицированной версии имитационной модели [4] предложен дополнительный параметр – «доля пассивирующихся питтингов», связывающий частоты зарождения и пассивации питтингов.

Согласно имитационным моделям [1,2,4], в динамике развития питтинговой коррозии выделяют две временные области: в первой области растворение металла происходит вследствие развития метастабильных питтингов (область динамического равновесия), во второй области зарождения и пассивация метастабильных питтингов происходит на фоне развития стабильных питтингов. В статьях [5,6] описаны методы расчета параметров модифицированной имитационной модели [4] на основе обработки модельных данных. Первый метод заключается в установлении временной зависимости отношения стандартного отклонения силы тока $\sigma(I)$ к его среднему значению $\langle I \rangle$ [5], что может служить критерием, характеризующим режим растворения. Второй метод заключается в расчете спектра мощности, позволяющего определить соотношение между периодическими и шумовыми составляющими случайного процесса. Согласно [6], оба метода позволяют определять частотные характеристики процесса питтинговой коррозии, являющиеся

параметрами модифицированной имитационной модели [4].

Цель данной работы заключается в определении частотных характеристик процесса питтинговой коррозии по экспериментальным данным, полученным в условиях потенциостатической поляризации на основе применения теории ансамбля случайных процессов и методов спектрального анализа.

Экспериментальная часть

Потенциостатическую поляризацию проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ – 1М3, а в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод; для снятия потенциостатических поляризационных кривых (10 реализаций в каждой серии) применяли электрохимическую рабочую станцию ZIVESP, подключенную к персональному компьютеру.

Примеры реализаций потенциостатических поляризационных кривых, полученных при исследовании стали марки 12Х18Н10Т (10 площадь поверхности электродов = 10 см²) в растворе 0,1 М NaCl методом потенциостатической поляризации при смещении потенциала на 200 мВ от коррозионного потенциала при одних и тех же начальных условиях показаны на рис.1. На каждой из потенциостатических поляризационных кривых можно выделить две области (рис.1). В области динамического равновесия происходят процессы формирования и пассивации метастабильных питтингов, которые характеризуются равенством их частотных характеристик. Во второй области наблюдается тенденция к постепенному увеличению общего уровня тока при сохранении флуктуаций, что свидетельствует о протекании на поверхности металла процессов формирования и развития как метастабильных, так и стабильных питтингов.

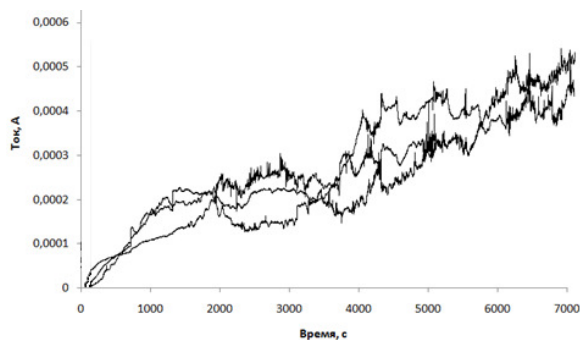


Рис. 1 - Потенциостатические поляризационные кривые стали марки 12X18H10T в растворе 0,1 М NaCl

Расчет частотных характеристик процесса питтинговой коррозии на основе применения теории ансамбля случайных процессов

В статье [5] для определения границы между двумя режимами растворения металла применяют теорию ансамбля случайных процессов, заключающуюся в установлении временной зависимости отношения стандартного отклонения силы тока $\sigma(I)$ к среднему значению силы тока $\langle I \rangle$.

Для экспериментальных реализаций (рис.1) рассчитано отношение стандартного отклонения силы тока $\sigma(I)$ к его среднему значению $\langle I \rangle$ и полученная временная зависимость показана на рис.2.

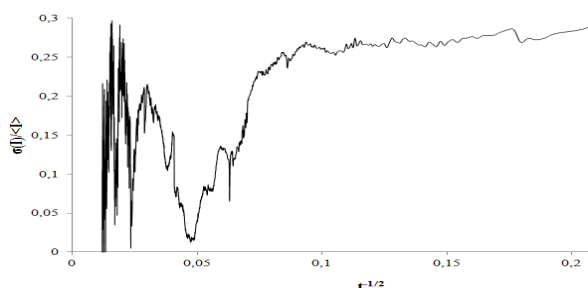


Рис. 2 - Временная зависимость отношения стандартного отклонения силы тока $\sigma(I)$ к его среднему значению $\langle I \rangle$ стали марки 12X18H10T в растворе 0,1 М NaCl

Согласно теории ансамбля случайных процессов [1] на начальном этапе процесса развития питтинговой коррозии $t < 400$ с ($t^{1/2} < 0,04$), когда происходит зарождение и пассивация метастабильных питтингов, наблюдается уменьшение отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению силы тока $\langle I \rangle$. Затем наблюдаются колебания этого отношения, свидетельствующие о формировании и развитии стабильных питтингов, сопровождающиеся процессами зарождения и пассивации метастабильных питтингов. Таким образом, на основании временного анализа отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению $\langle I \rangle$ для экспериментальных данных (рис.1) граница между двумя режимами растворения металлов соответствует времени порядка 400 с.

Положение границы между двумя режимами растворения металлов позволяет рассчитать частоты зарождения метастабильных и стабильных питтингов согласно аналитическим выражениям (1) и (2) [1].

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

Значение частоты формирования метастабильных питтингов рассчитали, подставив в уравнение (1) следующие значения переменных: $\sigma(I) / \langle I \rangle = 0,08$, $\alpha = 10 \text{ см}^2$, $t = 400$ с. Таким образом частота формирования метастабильных питтингов равна 0,04 Гц.

Согласно [1] переход между двумя режима растворения происходит при $t = 1/\mu$, тогда, исходя из предположения, что $\mu = Q \cdot \lambda$ и $\lambda = 0,04$ Гц, значение доли пассивирующихся питтингов равно 0,07.

Для области развития стабильных питтингов функциональная зависимость отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению силы тока $\langle I \rangle$ с частотой зарождения стабильных питтингов [1] имеет вид:

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

Значение частоты формирования стабильных питтингов, рассчитанное по формуле (2), равно 0,006 Гц.

Расчет частотных характеристик процесса питтинговой коррозии на основе спектрального анализа

Согласно [6] анализ спектральной плотности флуктуаций тока в области динамического равновесия позволяет определить частоту зарождения метастабильных питтингов и среднюю продолжительность их «жизни». Расчет спектральной плотности флуктуаций тока в области развития стабильных питтингов позволяет вычислить частоту их формирования.

График спектральной плотности флуктуаций тока в области зарождения и пассивации метастабильных питтингов, рассчитанный для экспериментальных данных (рис.1) показан на рисунке 3.

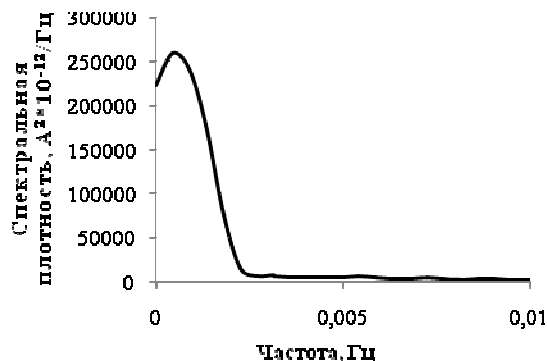


Рис. 3 - График спектральной плотности флуктуаций тока для области существования метастабильных питтингов

На графике спектральной плотности (рис.3), построенного для области динамического равновесия процессов зарождения и пассивации метастабильных питтингов, значению

доминирующей частоты 0,0005 Гц соответствует спектральная плотность равная $2,59 \cdot 10^{-7} \text{ А}^2/\text{Гц}$.

Считая, что сила тока изменяется со временем по линейному закону, скорость нарастания тока в соответствие с экспериментальными данными равна $8,11 \cdot 10^{-8} \text{ А/с}$.

Согласно аналитическому выражению (3) [1], связывающие значение спектральной плотности с частотой зарождения метастабильных питтингов:

$$G_1(\omega) \sim \alpha \lambda C^2 v_1^{4/4}, \quad (3)$$

значение частоты формирования метастабильных питтингов равно 0,048 Гц, что практически совпадает со значением частоты формирования метастабильных питтингов полученным на основе применения теории ансамбля случайных процессов.

График спектральной плотности флуктуаций тока в области формирования и развитии стабильных питтингов, рассчитанной для экспериментальных данных (рис.1) показан на рисунке 4.

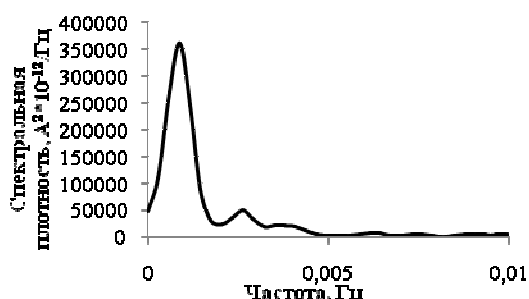


Рис. 4 - График спектральной плотности для области существования метастабильных и стабильных питтингов

На графике спектральной плотности (рис.4), построенного для области развития стабильных питтингов, значению доминирующей частоты 0,0008 Гц соответствует спектральная плотность равная $3,61 \cdot 10^{-7} \text{ А}^2/\text{Гц}$.

Согласно аналитическому выражению (4) [1], отражающему функциональные зависимости спектральной плотности с частотой формирования стабильных питтингов:

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

значение частоты формирования стабильных питтингов равно 0,00045 Гц при условии, что скорость нарастания тока $C=8,11 \cdot 10^{-8} \text{ А/с}$, $T=1/\omega=1250$. Полученное значение частоты формирования стабильных питтингов отличается от значения частоты формирования стабильных питтингов, рассчитанной на основании теории ансамбля случайных процессов.

Полученное различие частот формирования стабильным питтингов можно объяснить тем, что анализ статистических характеристик ансамбля чувствителен к фоновым токам, в то время как анализ спектральной плотности является методом, позволяющим определять частотные характеристики нестационарных процессов

развития метастабильных и стабильных питтингов [1].

В работе [4] предложена модифицированная модель, позволяющая рассчитать характеристики процесса питтинговой коррозии. В результате имитационного моделирования, где в качестве входных параметров выступали значения, полученные в результате обработки экспериментальных данных: частота зарождения питтингов $\lambda=0,04 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, $Q=0,07$, площадь поверхности электрода $\alpha=10 \text{ см}^2$, количество секторов $N=50$, критическое время $\tau_c=100 \text{ с}$, индукционное время $\tau_{ind} \in [0,70] \text{ с}$, скорость нарастания тока $C=8,11 \cdot 10^{-8} \text{ А/с}$; была рассчитана частота зарождения стабильных питтингов ($\Lambda=0,0003 \text{ Гц}$), значение которой практически совпадает со значением, полученным в ходе спектрального анализа экспериментальных данных. Таким образом, показано, что метод спектрального анализа дает наиболее точную оценку частотных характеристик процессов питтинговой коррозии в потенциостатических условиях поляризации.

Выводы

1. Рассмотрены методики обработки экспериментальных данных для получения частотных характеристик процессов питтинговой коррозии с использованием теории ансамбля случайных процессов и методов спектрального анализа.
2. Предложено использовать теорию ансамбля случайных процессов для определения границы между режимом растворения металла вследствие развития метастабильных питтингов и режимом растворения металла вследствие развития как метастабильных, так и стабильных питтингов.
3. Показано, что метод спектрального анализа может быть использован для расчета значений частотных характеристик процессов питтинговой коррозии.

Литература

1. 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.
2. 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.
3. Shibata, T. Birth and death stochastic process in pitting corrosion and stress corrosion cracking // The Electrochemical Society.-2012.
4. 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. – Казань, 2014. – Т. 17. -№2. – С. 301-306.

5. Тазиева Р.Ф. Применение теории ансамбля случайных процессов к анализу результатов имитационного моделирования питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях/ Р.Ф.Тазиева, С.С. Виноградова, Б.Л. Журавлев // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т.17, №5. С. 254-256.

6. Тазиева Р.Ф. Применение спектрального анализа для оценки результатов имитационного моделирования питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях/ Р.Ф.Тазиева, С.С. Виноградова, Р.А.Кайдриков // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17, №4. С.279-282.

© **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; **А. Н. Ахметова** - аспирант той же кафедры, map-anna87@mail.ru.