

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ С УЧЕТОМ ПОВТОРНОЙ АКТИВАЦИИ ПАССИВНОГО ПИТТИНГА

Ключевые слова: питтинговая коррозия, имитационная модель, аналитическая модель, неустойчивая пассивация макропиттинга.

Рассмотрено влияние процесса повторной активации пассивного питтинга на динамику питтинговой коррозии на основе аналитической и имитационной моделей. Показано, что в зависимости от сочетания значений вероятностей перехода, дополнительное состояние «неустойчивая пассивация крупного питтинга» может оказывать влияние на продолжительность развития процесса питтинговой коррозии до попадания в состояние формирования стабильного питтинга.

Key-words: pitting corrosion, simulation model, analytical model, macro-pit unstable passivation.

The passive pitting re-activation process's influence on the development of pitting corrosion based on analytical and simulation models is in focus. It is shown that the additional state of "macro pit unstable passivation" at various combinations of transition probabilities values can influence on the duration of the pitting corrosion development before stable pitting formation.

Для исследования процессов питтинговой коррозии применяют методы математического моделирования [1], позволяющие описывать динамику питтинговой коррозии в области пассивности, а так же в областях существования метастабильных и стабильных питтингов.

Моделирование часто основано на результатах электрохимических исследований динамики процессов. Одним из информативных электрохимических методов исследования питтинговой коррозии является метод гальваностатической поляризации [2], который дает возможность по флуктуациям потенциала, вызванных процессами зарождения и пассивации питтингов, исследовать динамику процесса. Данный метод позволяет определять такие характеристики процесса растворения металлов, как частота и амплитуда флуктуаций потенциала, потенциалы активирования и пассивирования поверхности. Указанные характеристики процесса зависят от состава сплава, состава и концентрации коррозионной среды и плотности поляризующего тока.

Процессы активации – пассивации поверхности, объясняют тремя причинами [3]. Во-первых, происходит вытравливание структурных элементов поверхности металла, на которых образована менее совершенная пассивная пленка и если при этом на данном участке поверхности металла не успевают произойти значительные концентрационные изменения электролита, то такие участки вновь пассивируются. Во-вторых, потенциал в питтинге может сместиться из области питтингообразования в область пассивного состояния, вследствие смещения потенциала поверхности образца на отрицательную сторону. В-третьих, при увеличении площади поверхности растворяющегося питтинга, приводящего к снижению реальной плотности тока, потенциал дна питтинга может сдвинуться в область пассивности.

В работе [3] показано, что при растворении хромоникелевых сталей при определенных условиях эксперимента наблюдается наличие двух видов флуктуаций потенциала: низкочастотные, как правило, с меньшей, и высокочастотные с большей амплитудой. Высокочастотные флуктуации потенциала связывают с образованием питтингов на пассивной поверхности металла, а низкочастотные флуктуации – с повторной активацией пассивного питтинга, которая обусловлена более агрессивным составом электролита внутри питтинга, что приводит к сужению области пассивности, вследствие этого потенциал питтингообразования достигается раньше. Процессы активации – репассивации внутри развивающегося питтинга продолжают до тех пор, пока растущая поверхность питтинга не приводит к снижению реальной плотности тока в нем до значений, которые уже не в состоянии поддерживать металл в активном состоянии. Зарождение следующего питтинга происходит на поверхности образца, контактирующей с раствором исходного состава при более высоких значениях потенциала. Затем процессы активации-репассивации повторяются.

Пример наличия двух видов флуктуаций потенциала представлен на хронопотенциограмме стали 12X18H10T в растворе 0,1 моль/л NaCl при плотности тока 2,5 мкА/см² (рис.1). В данном случае, низкочастотные колебания имеют амплитуду порядка 0,1 В, а высокочастотные колебания – порядка 0,4 В.

Цель работы заключается в исследовании влияния процесса повторной активации пассивного питтинга на динамику питтинговой коррозии на основе аналитической и имитационной моделей.

Аналитическая модель питтинговой коррозии на основе теории цепей Маркова описана в статье [4]. Согласно данной модели граф (рис.2) включает в себя следующие состояния: А – пассивное состояние поверхности (питтинги отсутствуют); В – развитие «микро питтингов»; С – развитие «макро

питтинга»; D - появление стабильного питтинга. Для учета процесса повторной активации пассивного питтинга было введено дополнительное состояние E - «неустойчивая пассивация крупного питтинга». С учетом введенных изменений граф состояний имеет вид (рис. 3).

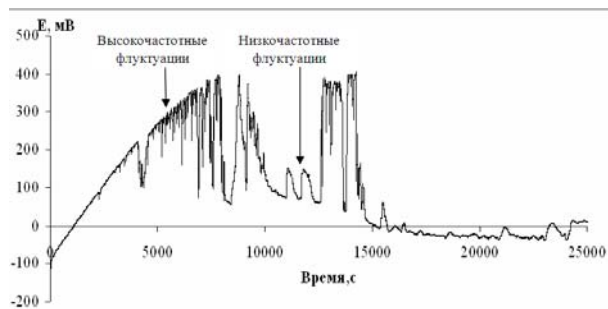


Рис. 1 - Хронопотенциограмма стали 12X18H10T в растворе 0,1 моль/л NaCl при плотности тока 2,5 мкА/см²

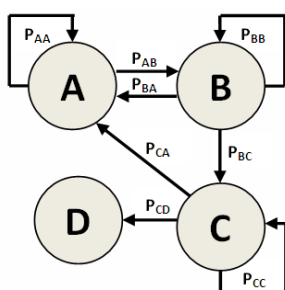


Рис. 2 - Граф состояний питтинговой коррозии в условиях гальваностатической поляризации

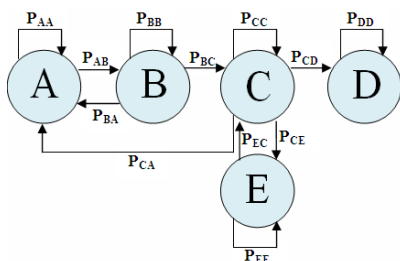


Рис. 3 - Граф состояний с учетом состояния «неустойчивая пассивация крупного питтинга»

С учетом введения дополнительного пассивного состояния, матрица переходов, описывающая множество вероятностей перехода из одного состояния в другое, имеет вид:

$$P = \begin{bmatrix} P_{AA} & P_{AB} & 0 & 0 & 0 \\ P_{BA} & P_{BB} & P_{BC} & 0 & 0 \\ P_{CA} & 0 & P_{CC} & P_{CD} & P_{CE} \\ 0 & 0 & P_{EC} & P_{EE} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (1)$$

Для оценки числа шагов до перехода системы в поглощающее состояние (развитие стабильного питтинга) представим матрицу переходов (1) в каноническом виде и выделим квадратную матрицу Q , описывающую переходы между неустойчивыми состояниями A, B, C, E:

$$Q = \begin{bmatrix} P_{AA} & P_{AB} & 0 & 0 \\ P_{BA} & P_{BB} & P_{BC} & 0 \\ P_{CA} & 0 & P_{CC} & P_{CE} \\ 0 & 0 & P_{EC} & P_{EE} \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Фундаментальную матрицу цепи N , которая описывает среднее число и матрицу N_2 которая характеризует дисперсию среднего числа попаданий системы в неустойчивое состояние рассчитывается по уравнениям:

$$N = (I - Q)^{-1} \quad (3)$$

$$N_2 = N(2N - I) - N_{sq} \quad (4)$$

Если $N = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$, то $N_{sq} = \begin{bmatrix} a^2 & b^2 \\ c^2 & d^2 \end{bmatrix}$ и

где N_{diag} - диагональная матрица, N_{sq} - квадрат матрицы, I - единичная квадратная матрица, размерность которой совпадает с размерностью матрицы Q .

Число неустойчивых состояний поглощающей цепи (включая исходное состояние), необходимое для формирования стабильного питтинга, рассчитывается согласно выражению:

$$H = N \cdot \xi \quad (5)$$

где ξ - вектор, составленный из единиц, имеющих соответствующую размерность.

Задав среднюю продолжительность интервала между шагами получают матрицу H , которая характеризует время требующееся системе для попадания в поглощающее состояние, если в начальный момент времени она находилась в состояниях A, B, C, E.

Дисперсия числа шагов до достижения поглощающего состояния (рост стабильного питтинга), рассчитывается согласно выражению:

$$K = (2N - I)H - N_{sq} \quad (6)$$

Стандартное отклонение времени, требующегося для попадания системы в поглощающее состояние, рассчитывают по формуле

$$\sigma = \sqrt{K} \quad (7)$$

Алгоритм работы имитационной модели основан на методе Монте-Карло. Для каждого состояния в табличном виде задается закон распределения, описывающий значения вероятностей (S_n) нахождения системы на следующем шаге в одном из состояний. Алгоритм работы имитационной модели состоит из ряда шагов:

1. Если на начальном этапе поверхность металла находится в состоянии S_i , закон распределения данной случайной величины, описывающей переход системы в другое состояние, имеет вид

S_i	S_1	S_2	...	S_{n-1}	S_n
P_{ij}	P_{i1}	P_{i2}	...	$P_{i(n-1)}$	P_{in}

Заданные вероятности пяти состояний образуют полную группу, т.е. $P_{i1} + P_{i2} + \dots + P_{i(n-1)} + P_{in} = 1$.

2. Разбиваем интервал (0,1) на n частичных интервалов Δ_n : $\Delta_1 = (0; P_{i1})$, $\Delta_2 = (P_{i1}; P_{i1} + P_{i2})$, ..., $\Delta_{n-1} = (P_{i1} + P_{i2} + \dots + P_{i(n-2)}; P_{i1} + P_{i2} + \dots + P_{i(n-2)} + P_{i(n-1)})$, $\Delta_n = (P_{i1} + P_{i2} + \dots + P_{i(n-2)} + P_{i(n-1)}; 1)$.

3. Датчик случайных чисел генерирует число r в интервале от (0,1). В зависимости от того, в какой из частичных интервалов попала случайная величина r , определяется следующее состояние системы.

4. Действия 1-3 повторяются до попадания системы в состояние S_n , которое является поглощающим.

5. Время до попадания системы в поглощающее состояние можно рассчитать как произведение числа шагов на продолжительность одного шага.

Примеры расчета продолжительности развития процесса до формирования стабильного питтинга с использованием аналитического и имитационного моделирования

В соответствие с графом состояний (рис. 3) дополнительное состояние «неустойчивая пассивация стабильного питтинга» связано с развитием на поверхности металла крупных питтингов, поэтому оно влияет только на соотношение вероятностей перехода, связанных с двумя состояниями: «развитие крупного питтинга» и «неустойчивая пассивация крупного питтинга» ($P_{СН}, P_{СС}, P_{СЗ}, P_{ЗС}$). В расчетах с использованием аналитической и имитационной моделей приняли, что вероятности перехода из пассивного состояния или из состояния, когда на поверхности металла развивается «микропиттинг», остаются неизменными и равными вероятностям перехода, приведенным в матрице без учета дополнительного состояния. Влияние вероятностей перехода из состояния развития крупного питтинга и состояния «неустойчивая пассивация крупного питтинга» на продолжительность процесса до формирования стабильного питтинга исследовали, изменяя соотношения вероятностей перехода из данных состояний.

Расчет по аналитической модели. В работе [5] показано, что матрицу вероятностей перехода можно рассчитать на основе анализа флуктуаций потенциала на хронопотенциограммах. Для стали 12Х18Н10Т в растворе 0,1 М NaCl, при гальваностатической поляризации плотностью поляризующего тока 2,5 мкА/см², матрица вероятностей перехода без учета состояния «неустойчивая пассивация крупного питтинга» имеет вид

$$P = \begin{bmatrix} 0,1 & 0,9 & 0 & 0 \\ 0,8 & 0,1 & 0,1 & 0 \\ 0,01 & 0 & 0,989 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (8)$$

В модельном эксперименте для определения влияния введения дополнительного состояния «неустойчивая пассивация крупного питтинга» на результаты расчетов, изменяли значения вероятностей перехода из состояния развития крупного питтинга в состояние «неустойчивая пассивация крупного питтинга» $P_{СЗ}$ и вероятность

обратного перехода $P_{ЗС}$. В качестве примера ниже представлена матрица вероятностей перехода, в которой $P_{СЗ}$ приняли равной 0,005, а $P_{ЗС}$ равной 0,9:

$$P = \begin{bmatrix} 0,1 & 0,9 & 0 & 0 & 0 \\ 0,8 & 0,1 & 0,1 & 0 & 0 \\ 0,005 & 0 & 0,989 & 0,005 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0,9 & 0,1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (9)$$

В результате расчета по аналитической модели, количество переходов из одного неустойчивого состояния в другое до достижения системой поглощающего состояния N и его стандартное отклонение σ для матрицы переходов, приведенной в ур.8, при условии, что система в начальный момент находится в пассивном состоянии «А» составляет:

$$N = 1220, \quad \sigma = 1203, \quad (10)$$

а для матрицы переходов, с учетом введения дополнительного состояния (ур.9) количество неустойчивых состояний N и его стандартное отклонение равно

$$N = 1124, \quad \sigma = 1107. \quad (11)$$

Согласно полученным результатам при выбранных значениях вероятностей перехода количество шагов, которые должна совершить система до попадания в поглощающее состояние при введении состояния «неустойчивая пассивация крупного питтинга» уменьшилось. С учетом полученных значений стандартных отклонений сопоставимых по величине со значениями математического ожидания N , введение дополнительного состояния в данном случае оказывает незначительное влияние на продолжительность процесса.

Расчет по имитационной модели. Результаты аналитического моделирования были сопоставлены с результатами имитационного моделирования, в качестве исходных значений входных параметров которого использованы те же матрицы вероятностей переходов, что и при расчетах по аналитической модели (ур. (8), ур. (9)). В результате расчета по имитационной модели, число неустойчивых состояний N и его стандартное отклонение σ , требующегося для попадания системы в поглощающее состояние для матрицы переходов, приведенной в ур.8, составило:

$$N=715, \quad \sigma = 676, \quad (12)$$

а для матрицы переходов, с учетом дополнительного состояния (ур.9) среднее число неустойчивых состояний и его стандартное отклонение равно

$$N=726, \quad \sigma = 729. \quad (13)$$

Анализ результатов расчетов показал, что количество переходов из одного неустойчивого состояния в другое при аналитическом моделировании превышает количество переходов (N), рассчитанное на основании имитационного моделирования. Различие результатов аналитического и имитационного моделирования вероятно связано с видом распределения

продолжительности процесса до формирования стабильного питтинга.

По результатам имитационного моделирования были построены гистограммы распределения, устанавливающие соответствие между продолжительностью процесса до формирования стабильного питтинга и количеством реализаций, соответствующих данным продолжительностям (рис.4). Гистограммы схожи между собой, поэтому проверили гипотезу о совпадении эмпирических функций распределения вероятностей, характеризующих данные гистограммы.



а



б

Рис. 4 - Гистограмма распределения продолжительности формирования стабильного питтинга без учета состояния «неустойчивая пассивация макро питтинга» (а); Гистограмма распределения продолжительности формирования стабильного питтинга с учетом состояния «неустойчивая пассивация макро питтинга» (б)

Для проверки гипотезы о совпадении эмпирических функций распределения вероятностей выбрали критерий Катценбайссера-Хакля, оценка которого состоит из следующих шагов:

1. Из двух равного объема n исходных выборок x , y , соответствующих наборам значений продолжительностей процесса до формирования стабильного питтинга составляется новая упорядоченная по возрастанию выборка $\{z\}$ объемом $2n$.

2. Эмпирические функции распределения определяются следующим образом:

$$F_n(z) = \frac{n_x(z)}{n}$$

$$G_n(z) = \frac{n_y(z)}{n}$$

где $n_x(z)$ и $n_y(z)$, – количество x -ов и y -ов, меньших или равных z_i .

3. Рассчитывается математическое ожидание и дисперсия числа совпадающих точек (т.е. $F_n(z) = G_n(z)$) по формулам

$$M(T) = \sqrt{\pi n}^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{8} \sqrt{\pi n}^{-\frac{1}{2}} + \frac{1}{128} \sqrt{\pi n}^{-\frac{3}{2}};$$

$$D(T) = (4 - \pi)n - \sqrt{\pi n}^{\frac{1}{2}} + \left(2 - \frac{\pi}{4}\right) - \frac{\sqrt{\pi}}{8} n^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{32} \pi n^{-\frac{1}{2}};$$

$$P(T > t) = \sqrt{\frac{n}{M}} \left[1 - \frac{1}{96M} (x^4 - 12x^2 + 12) \right] \left(1 + \frac{1}{96M} + \frac{1}{128n^2} \right) e^{-\frac{x^2}{4}},$$

(14)

где $M = \frac{2n-t}{2}$ и $x = \frac{t}{\sqrt{M}}$

4. Если для полученного значения T вероятность $P(T \leq t)$ будет больше уровня значимости α , то гипотеза о совпадении эмпирических функций распределения принимается.

Рассчитанная по формуле (14) вероятность ($P(T \leq 11) = 0,64$) существенно превышает уровень значимости $\alpha = 0,1$, следовательно, гипотеза о совпадении эмпирических функций распределения вероятностей принимается. Таким образом, введение дополнительного состояния «неустойчивая пассивация крупного питтинга», при выбранных соотношениях вероятностей перехода не влияет на продолжительность развития процесса до формирования стабильного питтинга.

При другом сочетании вероятностей перехода, в частности, при увеличении вероятности перехода из состояния развития крупный питтинг «С» в пассивное состояние «А» (P_{CA}) и соответствующем уменьшении вероятности остаться в состоянии развития крупного питтинга P_{CC} введение дополнительного состояния «неустойчивая пассивация макро питтинга» существенно влияет на количество переходов до попадания системы в стабильное состояние. Пример расчета по имитационной модели при таком соотношении вероятностей переходов приведен ниже

$$P = \begin{bmatrix} 0,1 & 0,9 & 0 & 0 & 0 \\ 0,8 & 0,1 & 0,1 & 0 & 0 \\ 0,21 & 0 & 0,789 & 0,001 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix};$$

$$P = \begin{bmatrix} 0,1 & 0,9 & 0 & 0 & 0 \\ 0,8 & 0,1 & 0,1 & 0 & 0 \\ 0,005 & 0 & 0,789 & 0,205 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0,9 & 0,1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix};$$

$$N=896, \sigma = 823, \quad (15)$$

$$N=2030, \sigma = 1920. \quad (16)$$

При сопоставлении результатов имитационного моделирования для двух видов графов состояний (рис. 2, рис. 3) выявлено, что введение нового состояния может приводить к существенному изменению количества переходов из одного неустойчивого состояния в другое.

Выводы

1. Проведено исследование влияния процесса повторной активации пассивного питтинга на динамику питтинговой коррозии с использованием аналитической и имитационной моделей.

2. Показано, что в зависимости от сочетания значений вероятностей перехода из одного состояния в другое введение дополнительного состояния «неустойчивая пассивация крупного питтинга» может оказывать влияние на продолжительность развития процесса питтинговой коррозии до попадания в состояние формирования стабильного питтинга.

3. Введение дополнительного состояния позволяет более полно характеризовать динамику питтинговой коррозии.

Литература

1. Таранцева, К.Р. Модели и методы прогноза питтинговой коррозии / К.Р.Таранцева // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2010. - Т. 46, № 1. – С. 98–106.
2. Розенфельд, И.Л. Коррозия и защита металлов// Издательство «Металлургия». -М., 1969. – С. 448.

3. Л.Р.Нуруллина Р.А.Кайдриков Флуктуации электрических параметров при локальном растворении пассивирующихся металлов Деп. ВПНИТИ 833-B94 от 6.04.94 5,0.
4. Тазиева Р.Ф. Моделирование питтинговой коррозии в условиях гальваностатической поляризации на основе теории цепей Маркова/ Р.Ф.Тазиева, С.С. Виноградова, Б.Л. Журавлев // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2013. –№9. – С. 199-202.
5. Журавлёв, Б.Л. Динамика локальных стохастических процессов электрохимического осаждения и растворения металлов: дис. ... д-ра хим. наук / Б.Л. Журавлёв – Казань, 1992. – 317 с.
6. Гмурман В.Е. Теория вероятности и математическая статистика/ В.Е.Гмурман.—М.: Высшая школа, 2003.— 479 с.

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