

Локальное разрушение металлов в виде отдельных точечных поражений (питтинговая коррозия) является одним из самых опасных видов коррозии. Питтинговой коррозии подвергаются пассивирующиеся металлы и сплавы, такие как хромоникелевые стали, никель, алюминий и другие, эксплуатируемые в морской воде, атмосфере и почве [1]. Прогнозирование питтинговой коррозии основано на результатах долговременных испытаний в естественных условиях эксплуатации металла, на результатах ускоренных испытаний в лабораторных условиях при экспонировании образцов в модельных растворах повышенной агрессивности или на результатах ускоренных электрохимических испытаний. Одним из электрохимических методов ускоренных испытаний является метод заряжения (гальваностатической поляризации), предложенный И. Л. Розенфельдом [2], который дает возможность по флуктуациям потенциала (кривым потенциал-время) выявить склонность сплава к питтинговой коррозии. Гальваностатический метод (в соответствии с ГОСТ 9.912 – 89) является основным электрохимическим методом оценки стойкости металлов к питтинговой коррозии, однако при этом определяется одна плотность тока (наименьшая плотность тока, при которой образуются стабильные питтинги) и одно значение потенциала (минимальный гальваностатический потенциал питтинговой коррозии). Анализ флуктуаций потенциала при использовании меньших по величине значений плотности тока, не приводящих к развитию устойчивых питтингов, позволяет получить информацию о поведении металлов в других режимах растворения. В зависимости от плотности поляризующего тока различают: автоколебательный режим, пограничный режим, режим развития устойчивых питтингов. В автоколебательном режиме растворения (активно-пассивное состояние поверхности) происходит возникновение активных центров и их пассивация, что проявляется флуктуациями потенциала, частота которых относительно велика. В пограничном режиме растворения (чередование локально-активного и активно-пассивного состояния поверхности) также наблюдаются флуктуации потенциала, однако поверхность металла более длительное время находится в локально-активном состоянии, что проявляется появлением горизонтальных участков на хронопотенциограммах. При развитии устойчивых питтингов (локально-активное состояние поверхности) флуктуации потенциала практически исчезают. Склонность сплава к питтинговой коррозии характеризуют частотой колебаний потенциала, потенциалами активирования и пассивирования поверхности [2]. Для получения информации, характеризующей особенности локального растворения изучаемых сталей в гальваностатических условиях разработаны имитационные модели [3], в которых питтинговую коррозию рассматривают как серию событий, которые случайным образом распределены во времени и по металлической поверхности. Выделяют следующие состояния поверхности: пассивное состояние (питтинги отсутствуют); развитие мелких питтингов; развитие крупных питтингов,

сопровождающееся или не сопровождающееся ростом и репассивацией мелких питтингов; рост устойчивого - «бессмертного» питтинга [4]. В каждый момент времени электрод находится в одном из состояний, а переход в другое состояние происходит мгновенно, за исключением состояния, в котором наблюдается рост «бессмертного» питтинга. Это состояние поглощающее, попав в него, система уже не может перейти в другое состояние. Цель данной работы заключалась в совершенствовании имитационной модели для автоколебательного режима растворения хромоникелевых сталей на основании детального статистического анализа ее параметров. Методику получения статистических характеристик параметров модели отработывали, используя экспериментальные данные, полученные для стали 12X18H10T в растворе 0,1 М NaCl, содержащем 0,06 г/л $K_3Fe(CN)_6$. Исследования проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ - ИМЗ, вспомогательным электродом служил платиновый электрод. Исследования проводили в диапазоне плотностей тока от 0,35 до 1 мкА/см². Экспериментальная установка состояла из потенциостата - гальваностата «IPC - Pro» и персонального компьютера. Типичная хронопотенциограмма стали 12X18H10T, отражающая процессы «зарождения - пассивации» питтингов в автоколебательном режиме растворения представлена на рис. 1. Рис. 1 – Хронопотенциограмма стали 12X18H10T в растворе 0,1 М NaCl, содержащем 0,06 г/л $K_3Fe(CN)_6$, при плотности тока 0,35 мкА/см². Исходными данными для расчета параметров имитационной модели питтинговой коррозии служили экспериментальные значения потенциала, полученные в условиях гальваностатической поляризации с шагом дискретизации 1 с. Программное обеспечение для расчета параметров модели разработано с применением объектно-ориентированного языка программирования C# в среде разработки Visual Studio 2010 на платформе .Net Framework. Алгоритм работы программы 1. Расписывается, в каких состояниях («Р»-пассивное состояние или «G»-состояние, в котором развивается питтинг) находилась система в каждый промежуток времени. Для этого с использованием импортируемых экспериментальных данных последовательно рассматриваются два соседних значения потенциала и в зависимости от соблюдения условия $E_i \leq E_{i+1}$ или $E_i > E_{i+1}$ производится оценка состояния. 2. Определяются и рассчитываются: · моменты формирования и пассивации питтингов (максимумы и минимумы на хронопотенциограмме); · продолжительности периодов развития питтингов и периодов пассивности; · скорости нарастания и спада потенциала; · минимальный и максимальный потенциалы. 3. Проводится статистическая обработка полученных данных: · производится подсчет количества питтингов, продолжительность жизни которых составляет от 0 до 2 секунд, от 2 до 4 секунд и т.д. на всем временном интервале. Строится гистограмма распределения количества питтингов в зависимости от продолжительности их

жизни. Устанавливается функция распределения продолжительности формирования питтингов; · производится подсчет количества периодов пассивности, продолжительность которых составляет от 0 до 2 секунд, от 2 до 4 секунд и т.д. на всем временном интервале. Строится гистограмма распределения количества периодов пассивности в зависимости от их продолжительности. Устанавливается функция распределения продолжительности периодов пассивности между появлениями питтингов; · рассчитываются средние значения продолжительности развития питтингов и средние значения продолжительности периодов пассивации внутри каждого интервала; · рассчитываются средние значения скорости нарастания и спада потенциала (по интервалам от 0 до 2 секунд, от 2 до 4 секунд и т.д.); · устанавливается зависимость между продолжительностью роста питтингов и скоростью спада потенциала, отражающего процесс развития питтинга. · устанавливается зависимость между продолжительностью периода пассивности и скоростью нарастания потенциала в этот период. Часть результатов расчета параметров имитационной модели (гистограмма распределения питтингов по продолжительности «жизни» и зависимость средней скорости спада потенциала от продолжительности «жизни» питтинга) для хромоникелевой стали 12X18H10T при трех плотностях тока (0.35 мкА/см², 0.5 мкА/см², 1 мкА/см²) показана на рис. 3. Анализ результатов расчета показал: · распределения питтингов по продолжительности «жизни» и распределение периодов пассивности по их продолжительности не являются равномерными, что дает основание ввести в имитационную модель соответствующее дополнение: мелкие питтинги и паузы между питтингами имеют случайные продолжительности жизни соответственно t и τ , описываемые функциями плотности распределения вероятностей $f(t)$. · наличие зависимости между продолжительностью роста питтингов и средней скоростью спада потенциала, а также зависимости между продолжительностью периода пассивности и средней скоростью нарастания потенциала, дает основания ввести в модель отношения между этими величинами. а б в Рис. 3 (а) - Гистограмма распределения питтингов по продолжительности «жизни»; (б) - Гистограмма распределения периодов пассивности по их продолжительности; (в) - Зависимость скоростей нарастания и спада потенциала от продолжительности периодов пассивности и развития питтингов Таким образом, проведенный статистический анализ параметров имитационной модели позволил разработать модифицированную версию модели для автоколебательного режима растворения хромоникелевых сталей.