

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, 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 связано с параметрами модели следующими функциональными зависимостями: А) для области существования метастабильных питтингов ($t < t_c$), средний по ансамблю ток может быть рассчитан по формуле:
$$i_{n,x} = (Cv_1/2) P(v_1) d v_1 = (Cv_1/2) \int_0^{t_c} \alpha \lambda (t - v_1) d v_1 = [te^{-\mu t/\mu^2} + (2/\mu^3) (1 + 2e^{-\mu t}) - (6/\mu^4 t)(1 - e^{-\mu t})] (1)$$
 где α - площадь поверхности, λ - частота зарождения, μ - частота пассивации, v_1 - возраст питтинга, C - скорость нарастания тока. В области достаточно длинных времён: $i_{n,x} = \alpha \lambda C / \mu^2 (2)$ В свою очередь характер отклонений тока может быть получен как для области коротких времен: $\sigma(I) = (1/\alpha \lambda t)^{1/2} (3)$ так и для области больших времен: $\sigma(I) \sim (\mu/\alpha \lambda)^{1/2} [4]$ 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 ($t > t_c$) средний по ансамблю ток в момент времени t равен:

$s = \Lambda C(v_1 + \tau_c) dv_1 = (\Lambda C/2)(t_2 - \tau_c^2)$, (5) где Λ - частота формирования стабильных питтингов, τ_c критическое время. Функциональная зависимость отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению от параметров модели имеет вид: $\sigma(I) = (1/\Lambda t)^{1/2}$ (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 зарождаться 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 $t_{ind}[0,70]$ 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 для области развития только метастабильных питтингов. Рис. 2 - Временная зависимость отношения стандартного отклонения тока $\sigma(I)$ к среднему значению, 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 $t_{ind}[0,70]$ с На рис. 3 показана временная зависимость отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению тока как для области развития метастабильных питтингов, так и для области развития стабильных питтингов. 1 Рис. 3 - Временная зависимость отношения стандартного отклонения $\sigma(I)$ к среднему значению силы тока, параметры модели: $\lambda=0,08 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, доля пассивирующихся питтингов $Q=0,02$; количество секторов $N=50$, индукционное время $t_{ind} [0,70]$ 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. 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 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 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 можно рассчитать значения частот формирования метастабильных и стабильных питтингов. Для ансамбля десяти реализаций (с заданными параметрами модели: частота зарождения $\lambda=0,08$ см⁻²с⁻¹, доля пассивирующихся питтингов $Q=0,02$; индукционное время $t_{ind} [0,70]$ с, критическое время $t_{cr}=100$ с) рассчитанное по формуле (3) значение частоты формирования метастабильных питтингов, полученное в результате усреднения практически совпадает с расчетным значением частоты формирования метастабильных питтингов λ^* , полученных в результате подсчета числа метастабильных питтингов по данным имитационного моделирования и равно 0,02 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, 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 с параметрами имитационной модели позволяют рассчитать значения частот зарождения метастабильных и стабильных питтингов.