

УДК 620.193

С. С. Виноградова, Р. Ф. Тазиева

ПАРАМЕТРЫ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ

Ключевые понятия: «питтинговая коррозия», «математическая модель», «системный подход».

Предложено систематизировать параметры и функциональные зависимости между параметрами моделей питтинговой коррозии с учетом уровня детализации описания процесса. Рассмотрены три группы параметров моделей: параметры, ограничивающие область возможного возникновения питтинговой коррозии; параметры, характеризующие динамику процессов в коррозионной системе; параметры, характеризующие процессы, происходящие в питтинге. Приведены примеры математических моделей питтинговой коррозии, отражающие функциональные связи параметров на разных уровнях детализации описания процесса.

Key-words: pitting corrosion, mathematical model, system approach.

It is suggested to systemize parameters and functions of pitting corrosion model parameters in accordance with research spectrum level. Three sets of model parameters are considered: those parameters which can limit the variety of pitting corrosion formation; the parameters to determine the kinetics of multiple pitting corrosion; parameters to determine the processes in single pitting. Mathematical models of pitting corrosion which simulate functions of model parameters at different research spectrum level are shown.

Питтинговая коррозия — опасный вид локального разрушения пассивирующихся металлов и сплавов. Процесс формирования и развития питтингов зависит от большого числа факторов, что делает этот процесс сложным для описания.

Изучением питтинговой коррозии занимаются многие отечественные и зарубежные научные школы [1-5]. Одно из главных направлений исследования связано с созданием математических моделей.

Многолетние исследования процесса питтинговой коррозии привели к накоплению большого количества разнородного материала, в связи с этим возникла насущная потребность в его интеграции и систематизации.

В настоящее время принцип одной «правильной» модели безвозвратно уходит в прошлое, вполне могут сосуществовать разные модели, описывающие одну и ту же сторону явления с разных позиций.

В рамках системного подхода модели не противопоставляются друг другу, а в зависимости от ситуации применяются те из них, которые в рассматриваемом случае наилучшим образом отражают исследуемые характеристики объекта.

Цель данной работы заключается в систематизации параметров и функциональных зависимостей между параметрами моделей с учетом уровня детализации описания процесса.

Входящие в математические модели параметры, условно можно разделить на три группы:

- Параметры, ограничивающие область возможного возникновения питтинговой коррозии.
- Параметры, характеризующие динамику процесса питтинговой коррозии.
- Параметры, характеризующие процессы, происходящие в питтинге.

К параметрам, ограничивающим область возможного возникновения питтинговой коррозии можно отнести: граничные потенциалы, критическую температуру, критическую концентрацию хлорид ионов и т.д.

В качестве примера математических моделей, в которых рассчитываются значения граничного потенциала, в частности потенциала питтингообразования, можно привести уравнения, полученные в работе [6] для хромистой стали Fe-16%Cr. Функциональные зависимости между потенциалом питтингообразования и концентрацией хлорид ионов, температурой и pH имеют следующий вид:

- линейная зависимость потенциала питтингообразования от логарифма концентрации хлорид ионов:

$$E_p = a + b \cdot \log[Cl^-] \quad (1)$$

- линейная зависимость потенциала питтингообразования от температуры:

$$E_p = 63.4 + 4.91 \cdot T \quad (2)$$

- линейная зависимость потенциала питтингообразования от значения pH:

$$E_p = 101 + 4 \cdot pH \quad (3)$$

- обобщенное уравнение, отражающее влияние на потенциал питтингообразования концентрации хлорид ионов, температуры и pH в совокупности:

$$E_p = 1622 - 5.70T - 4.43 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot pH - 4.88 \cdot 10^{-1} \cdot T \cdot \log[Cl^-] \quad (4)$$

В приведенных зависимостях E_p выражается в мВ, температура в К и концентрация хлорид ионов в моль/л.

В математических моделях, описывающих динамику процесса питтинговой коррозии, параметрами являются: вероятность отсутствия

питтинга на поверхности образца, вероятность «рождения питтинга»; вероятность пассивации; средний по ансамблю ток; ожидаемое число стабильно развивающихся питтингов; частота формирования стабильно развивающихся питтингов; индукционное время до появления стабильно развивающегося питтинга и др.

В качестве примера таких математических моделей можно привести модель предложенную Т. Шибата [7].

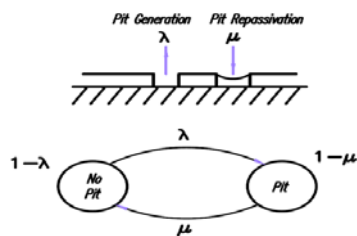


Рис. 1

В модели рассматриваются два процесса (рис. 1) составляющие питтинговую коррозию: нарушение пассивного состояния (начало формирования питтинга) и репассивация поверхности внутри питтинга. Переходы из фазы пассивации в фазу формирования питтинга происходят хаотично с вероятностями λ и μ .

Основное дифференциальное уравнение, описывающее процесс, имеет вид:

$$\partial P / \partial t = -\lambda P + \mu(1 - P) \quad (5)$$

где P - вероятность отсутствия питтинга на поверхности образца; λ - вероятность «рождения питтинга»; μ - вероятность «смерти питтинга».

К моделям этой группы также можно отнести модель (рис.2) Д.Вильямса, С.Весткотта и М.Флейшмана [17]. Параметрами моделирования являются:

- 1) частота формирования питтингов - λ ;
- 2) вероятность перехода питтингов в пассивное состояние - μ ;
- 3) «критический возраст», после достижения которого начинается стабильное развитие питтинга;
- 4) индукционный периода времени - τ , в течение которого локальный ток не увеличивается, а питтинг может запассивоваться.

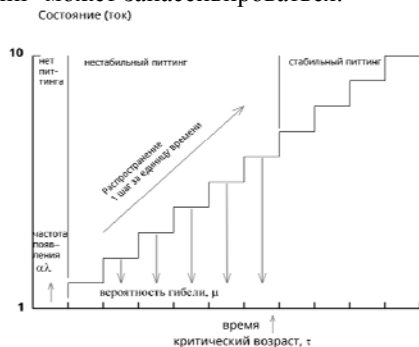


Рис. 2

В модели предполагается, что стабильное развитие питтингов происходит только после достижения ими «критического возраста». Частота

формирования стабильных питтингов (Λ) на образце с площадью поверхности a выражают уравнением:

$$\Lambda = \alpha \lambda \exp(-\mu \tau_c) \quad (6)$$

Вероятность $P(n, t)$ формирования стабильного питтинга определяется системой простых дифференциальных уравнений:

$$\frac{dP(n)}{dt} = \Lambda P(n-1) - \Lambda P(n) \quad (7)$$

Ожидаемое число стабильных питтингов в момент времени $t > \tau_c$ рассчитывают согласно выражению:

$$\langle n \rangle = \lambda a (t - \tau_c) \exp(-\mu \tau_c) \quad (8)$$

а вероятность того, что к этому времени стабильные питтинги не будут сформированы, оценивают по формуле:

$$\ln[P(0)] = -\lambda a (t - \tau_c) \exp(-\mu \tau_c) \quad (9)$$

Вероятность пассивации питтинга описывается уравнением следующего вида:

$$x = \alpha \lambda (t - v_1) [\exp(-\mu v_1)] \mu \quad (10)$$

Ожидаемое время до появления стабильно развивающегося питтинга $\langle \tau \rangle$, выражают как:

$$\langle \tau \rangle = \left(\frac{1}{\alpha \lambda} \right) \exp(\mu \tau_c) + \tau_c \quad (11)$$

Средняя величина силы тока описывается формулой:

$$\langle I \rangle = \int_0^t \Lambda F(v) dv \quad (12)$$

где $i = f(v)$ - зависимость тока от «возраста питтинга» (v).

Параметрами математических моделей, характеризующих процессы, протекающие в питтинге являются: сила тока стекающего с питтинга, плотность тока в питтинге, изменение потенциала металла внутри питтинга, изменение концентрации компонентов раствора и др.

В качестве примера математических моделей характеризующих процессы в отдельном питтинге можно привести модель питтинговой и щелевой коррозии С.М.Шэрланда, предложенную для описания стадии стабильного развития каверны.

Щель или питтинг моделировали, предполагая, что края каверны в образце металла параллельны друг другу, а сечение образца металла значительно больше ширины трещины.

На начальном этапе систему рассматривали как одномерную, допуская, что коррозия формируется только у основания. Концентрацию ионов раствора в устье каверны принимали равной концентрации данных веществ в основном растворе, а величину потока ионов раствора на изломе каверны пропорциональной току.

Уравнение процесса переноса вещества в растворе записали следующим образом:

$$\frac{dC_i}{dt} = D_i \nabla^2 C_i + z_i \frac{Di}{R_g T} F \nabla (C_i \nabla \phi) + R_i \quad (13)$$

i

ii

iii

где (i) - миграция ионов металла вследствие диффузии; (ii) - миграция ионов металла под действием электрического поля; (iii) - скорость распада или молекулярных превращений в химической реакции.

Концентрацию ионов обозначали как:

$$\begin{aligned} [Fe^{2+}] &= C_1, [FeOH^+] = C_2, [Cl^-] = C_3, \\ [Na^+] &= C_4, [H^+] = C_5, [OH^-] = C_6 \end{aligned} \quad (14)$$

Для каждого типа иона записали уравнение переноса вещества и получили систему уравнений следующего вида:

$$\begin{aligned} D_1 \left[\frac{dC_1}{dx} + \frac{2F}{R_g T} C_1 \frac{d\phi}{dx} \right] &= \frac{i_{01}}{2F} \exp((\alpha_1 F(\phi_M - \phi(l)) / R_g T)) \\ D_2 \left[\frac{dC_2}{dx} + \frac{F}{R_g T} C_2 \frac{d\phi}{dx} \right] &= 0 \\ D_3 \left[\frac{dC_3}{dx} - \frac{F}{R_g T} C_3 \frac{d\phi}{dx} \right] &= 0 \\ D_4 \left[\frac{dC_4}{dx} + \frac{F}{R_g T} C_4 \frac{d\phi}{dx} \right] &= 0 \\ D_5 \left[\frac{dC_5}{dx} + \frac{F}{R_g T} C_5 \frac{d\phi}{dx} \right] &= \frac{i_{03}}{F} C_5(l) \cdot \exp((\alpha_3 F(\phi_M - \phi(l)) / R_g T)) \\ D_6 \left[\frac{dC_6}{dx} + \frac{F}{R_g T} C_6 \frac{d\phi}{dx} \right] &= -\frac{i_{02}}{F} \exp(\alpha_2 F(\phi_M - \phi(l)) / R_g T) \end{aligned} \quad (15)$$

где ϕ_M - потенциал металла, $\phi(x)$ - разность между потенциалом в устье каверны и потенциалом на глубине x .

Далее модель дополнили условием развития коррозии не только на дне каверны, но и на боковых поверхностях. На следующем этапе ввели понятие «реакции выпадения осадка», что в совокупности позволило моделировать распределение концентрации ионов и разности потенциалов вдоль поверхности каверны.

Выводы

- Предложено систематизировать параметры и функциональные зависимости между параметрами моделей питтинговой коррозии с учетом уровня детализации описания процесса.

- Рассмотрены три группы параметров моделей: параметры, ограничивающие область

возможного возникновения питтинговой коррозии; параметры, характеризующие динамику процессов в коррозионной системе; параметры, характеризующие процессы, происходящие в питтинге.

- Приведены примеры математических моделей питтинговой коррозии, отражающие функциональные связи параметров на разных уровнях детализации описания процесса.

Литература

- Колотыркин, Я. М. Основы теории развития питтингов / Я. М. Колотыркин, Ю. А. Попов, Ю. В. Алексеев // Итоги науки и техники. Сер. коррозия и защита от коррозии. - М.: ВИНТИ, 1982. - Т.9. - С. 88 -139.
- Розенфельд, И.Л. Коррозия и защита металлов// Издательство «Металлургия». -М., 1969. - С. 448.
- Таранцева, К.Р. Прогнозирование питтингостойкости нержавеющей сталей в химико-фармацевтических производствах: дис. ... д-ра тех. наук./ К.Р.Таранцева.- Пенза, 2004. - С.439.
- Кайдриков, Р.А. Питтинговая коррозия металлов и многослойных систем (исследование, моделирование, прогнозирование, мониторинг) / Р.А. Кайдриков, С.С. Виноградова // Вестник Казанского технологического университета. - Казань, 2010. - №4. - С. 212-217.
- 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.
- Ergun, M. Mathematical model for pitting potential of Fe 16% chromium steel/ M.Ergun, M.Balbasi// Corrosion Science, 1994. - V. 36, N.9. - P. 1569-1574.
- Shibata, T. Stochastic approach to the effect of alloying elements of the pitting resistance of ferritic stainless steels //Trans. Iron and Steel Inst.Jap. -1983. V.23, N.9. - P.785-788.
- 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
- 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.
- Sharland S.M. Mathematical model of crevice and pitting corrosion-II. The mathematical solution// Corrosion Science, 1988. - V. 28, N.6. - P. 621-630.