

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

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ключевые понятия: «питтинговая коррозия», «стохастическая модель», «частота зарождения питтингов», «частота пассивации питтингов», «доля пассивирующихся питтингов».

Предложена модифицированная имитационная модель питтинговой коррозии в потенциостатических условиях, содержащая дополнительный входной параметр, связывающий удельные частоты формирования и пассивации питтингов. Показано, что изменение во времени соотношения между площадью пассивной поверхности и площадью, занятой питтингами, приводит к изменению частот зарождения и пассивации питтингов, это делает необходимым введение в модель двух дополнительных выходных параметров – расчетных частот зарождения и пассивации питтингов. Установлено наличие на начальной стадии развития процесса питтинговой коррозии существования режима динамического равновесия, когда расчетные значения частот зарождения и пассивации питтингов становятся равными друг другу.

Key-words: pitting corrosion, stochastic model, pit generation rate, pit repassivation rate.

The modified simulation model of pitting corrosion under potentiostatic condition is proposed. This model includes additional parameter which establishes linkage between specific frequencies of pit generation and pit passivation. It is shown that changes in the ratio between the areas of the passive surface and the pitted surface leads to change in frequencies of pits generation and passivation. So the necessity in adding into the model of two output parameters: calculated frequencies of pit generation and pit passivation is shown. The presence of the dynamic quiescent conditions on initial stage of pitting corrosion is determined. At such condition calculated pit generation and passivation frequencies values are equal to each other.

Одним из интенсивно развивающихся направлений в области исследования питтинговой коррозии является математическое моделирование, в рамках которого разработано большое количество моделей, описывающих различные аспекты процесса [1]. В зависимости от используемых математических законов различают детерминированные, вероятностные и смешанные модели [2,3].

В настоящее время исследователи отказались от парадигмы «единственно правильной» модели, считая, что одновременно могут применяться модели, описывающие один и тот же аспект данного явления с разных научных позиций. В рамках системного подхода модели не противопоставляются друг другу, а в зависимости от уровня детализации процесса применяются те из них, которые в данном случае наилучшим образом отражают характеристики исследуемого объекта. В качестве параметров вероятностных и смешанных математических моделей питтинговой коррозии выступают характеристики, зависящие от известных и неизвестных внешних и внутренних случайных факторов воздействующих на объект.

Наиболее известной стохастической моделью является модель питтинговой коррозии, предложенная Т. Шибата [4,5], а детерминированно-вероятностной – модель, разработанная Д. Вильямсом, С. Весткоттом, М. Флейшманом [6,7]. Основными параметрами этих моделей являются: вероятность отсутствия питтингов на поверхности образца, частота «зарождения питтингов», частота «смерти» питтингов, частота формирования стабильно развивающихся питтингов, ожидаемое число стабильно развивающихся питтингов, «индукционное время», «критический возраст питтинга», вероятность «смерти» питтингов.

Анализ взаимосвязи параметров модели Т. Шибата проведенный в работе [8] показал, что введение дополнительного параметра – доля пассивирующихся питтингов, связывающего между собой параметры частота «зарождения» и частота «смерти» питтингов позволило объяснить сложную зависимость параметра модели частота «смерти» питтингов от потенциала поляризации.

Цель данной работы заключалась в исследовании динамики развития питтинговой коррозии на основе детерминированно-вероятностной модели Д. Вильямса, С. Весткотта, М. Флейшмана с учетом введения параметра, связывающего между собой частоты зарождения и пассивации питтингов.

В имитационной модели [6] процесс питтинговой коррозии моделируют как серию событий, которые случайным образом распределены во времени и по поверхности образца.

Основные положения модели:

1. Питтинги зарождаются с частотой λ ($\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$);
2. Питтинги пассивируются с частотой μ (с^{-1});
3. Питтинги, которые пережили определенное критическое время τ_{cr} (с), не пассивируются;
4. После зарождения питтинга, в течение индукционного периода время τ_{ind} (с), локальный ток не увеличивается, а питтинг может запассивироваться.

В предлагаемой модифицированной версии модели рассматривается влияние параметра Q , связывающего между собой удельные частоты зарождения и пассивации питтингов ($\mu = \lambda \cdot Q$), на динамику процесса питтинговой коррозии. Алгоритм имитационного моделирования, с учетом введения параметра Q , состоит из следующих шагов:

Шаг 1

- Поверхность образца, имеющего площадь S , условно делится на N секторов, на каждом из которых может сформироваться только один питтинг.
- Рассчитывается вероятность зарождения питтинга на одном секторе за промежуток времени равный длительности шага $P_{gen} = \lambda \cdot dt \cdot S / N$.
- Для каждого из секторов оценивается его состояние: зародился питтинг или нет. Для этого датчик случайных чисел генерирует число m_i в диапазоне $[0,1]$. Если m_i принадлежит области от 0 до P_{gen} , т.е. выполняется условие: $m_i < P_{gen}$ - тогда на поверхности рассматриваемого сектора формируется питтинг; если $m_i > P_{gen}$ - поверхность остается пассивной.

Шаг 2

Для тех секторов, на которых сформировался питтинг, рассчитывается случайное значение индукционного времени τ_{i_ind} , в течение которого питтинг не генерирует ток, но может запассивироваться. Для этого датчик случайных чисел генерирует число в диапазоне $[0,1]$, подстановка которого в выбранный закон распределения индукционного времени, позволяет рассчитать эту величину (τ_{i_ind}) для рассматриваемого сектора, на котором имеется питтинг.

Шаг 3

- Для тех секторов, на которых образовался питтинг, оценивается их состояние на следующем шаге (активное или пассивное).
- Поскольку доля пассивирующихся питтингов принимается равной Q на следующем шаге из всех сформировавшихся питтингов n остается $(n - n \cdot Q)$, остальные сектора пассивируются случайным образом.
- Для каждого сектора, на котором имеется питтинг, датчик случайных чисел генерирует число k_i в диапазоне $[0,1]$. Если k_i принадлежит области от 0 до $P_{pas} = \lambda \cdot Q \cdot dt$, то есть выполняется условие: $k_i < P_{pas}$, тогда питтинг пассивируется. Если $k_i > P_{pas}$, тогда продолжает расти.

Шаг 4

Для тех секторов, на которых растут питтинги, проверяется не истек ли индукционный период времени. Для каждого сектора, на котором имеется питтинг, рассчитывается $\tau_{ind} = \tau_{i_ind} - dt$ и проверяется условие: если расчетное текущее значение меньше нуля ($\tau_{ind} \leq 0$), тогда питтинг пережил индукционный период времени, и он начинает генерировать ток. В модели принято, что для всех питтингов ток изменяется по выбранному закону, а общий ток корродирующей системы равен сумме значений локальных токов.

Шаг 5

Для тех секторов, на которых питтинги «пережили» индукционный период времени, проверяется условие: не достиг ли возраст питтинга критического значения τ_{cr} . Если возраст питтинга больше крити-

ческого значения, тогда на поверхности формируется стабильный непассивирующийся питтинг, при этом ток, генерируемый питтингом, изменяется по выбранному закону.

Шаг 6

Повторяются все шаги 1-5, пока текущее время не станет равным T (времени эксперимента).

Приведенный алгоритм имитационной модели был реализован на основе объектно-ориентированного языка программирования C# в среде разработки Visual Studio 2010 на платформе .Net Framework. В качестве входных параметров были выбраны значения, приведенные в работе [6, 7]: частота зарождения питтингов $\lambda = 0,05 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, количество секторов $N = 50$, время эксперимента $T = 3000 \text{ с}$, критическое время $\tau_{cr} = 100 \text{ с}$, скорость нарастания тока $C = 0,1 \text{ мкА}$, индукционное время $\tau_{ind} \in [0,70] \text{ с}$.

Исследовалось влияние на динамику процесса питтинговой коррозии параметра Q , связывающего частоты зарождения и пассивации питтингов. Параметр Q может изменяться в пределах от нуля до единицы. Значение параметра Q равное нулю означает, что каждый зародившийся питтинг будет стабильным, а значение параметра Q равное единицы означает, что каждый зародившийся питтинг обязательно запассивируется, т.о. питтинговой коррозии не будет. Используемые в данной работе значения параметра Q соответствовали диапазону параметра, полученному в статье [8].

Результаты моделирования

На рис. 1 приведен пример динамики питтинговой коррозии на одном из секторов поверхности. Показано появление и пассивация метастабильных питтингов, а в заключительной стадии процесса - появление и рост стабильного питтинга.

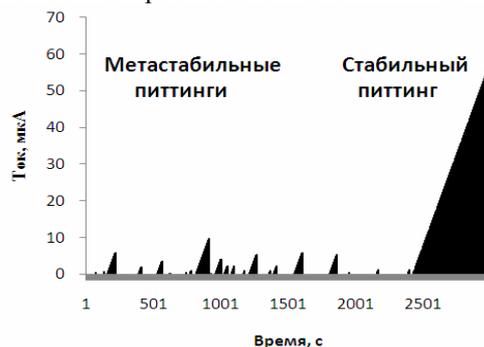


Рис. 1 - Пример динамики питтинговой коррозии на одном секторе: частота зарождения $\lambda = 0,05 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, доля пассивирующихся питтингов $Q = 0,08$, количество секторов $N = 50$, время эксперимента $T = 3000 \text{ с}$, критическое время $\tau_{cr} = 100 \text{ с}$, индукционное время $\tau_{ind} \in [0,70] \text{ с}$, скорость нарастания тока $C = 0,1 \text{ мкА/с}$

На рисунке 2 показано изменение значений суммарного тока для всех пятидесяти секторов при выбранном линейном законе роста тока: $i = C \cdot t_{i_pit}$.



Рис. 2 - Изменение суммарного значения тока (мкА): частота зарождения $\lambda=0,05 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, доля пассивирующихся питтингов $Q=0,08$, количество секторов $N=50$, время эксперимента $T=1000 \text{ с}$, критическое время $\tau_{cr}=100 \text{ с}$, индукционное время $\tau_{ind} \in [0,70] \text{ с}$, скорость нарастания тока $C = 0,1 \text{ мкА/с}$

В настоящей работе исследована динамика питтинговой коррозии, соответствующая области развития метастабильных питтингов (рис.1 и 2).

В моделях Т.Шибаты и Д. Вильямса, С. Весткотта, М. Флейшмана частоты зарождения и пассивации питтингов рассматриваются как независимые постоянные входные параметры. Однако частота зарождения питтингов может рассматриваться в качестве константы только в том случае, когда количество секторов не ограничено ($N \rightarrow \infty$). В противном случае в процессе питтинговой коррозии площадь пассивной поверхности уменьшается, что приводит к уменьшению вероятности зарождения питтингов на поверхности образца и, соответственно, к уменьшению расчетной частоты формирования питтингов $\lambda^* [\text{см}^{-2} \text{ с}^{-1}]$. Кроме того λ^* становится функцией времени.

Поскольку пассивироваться могут только образовавшиеся питтинги, частота смерти питтингов μ должна быть связана с частотой зарождения питтингов λ [8], а также расчетное значение параметра $\mu^* [\text{см}^{-2} \text{ с}^{-1}]$ увеличивается по мере роста числа секторов, на которых зародились питтинги, что делает μ^* , так же как и λ^* , функцией времени.

Изменение соотношения площадей пассивной и активной поверхности, вследствие увеличения площади активной поверхности, приводит к торможению процессов зарождения и ускорению процессов пассивации. Вследствие чего расчетные значения частот зарождения (λ^*) и пассивации питтингов (μ^*) становятся важными дополнительными выходными параметрами модели.

Результаты моделирования, представленные на рис.3. показывают, что в начальный период времени происходит резкое возрастание количества питтингов на поверхности образца, затем этот процесс затормаживается и, наконец, переходит в режим динамического равновесия, когда среднее количество образующихся питтингов равно среднему количеству пассивирующихся питтингов.

Результаты моделирования (рис.3, табл.1) показывают, что чем ниже значение коэффициента Q (доля пассивирующихся питтингов), тем при большем количестве питтингов на поверхности образца

происходит переход в режим динамического равновесия.

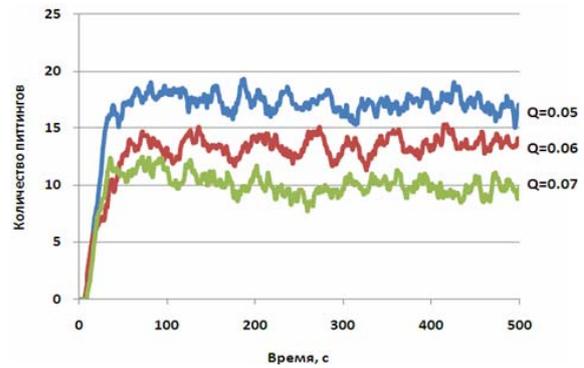


Рис. 3 - Изменение количества метастабильных питтингов с течением времени: частота зарождения $\lambda=0,05 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, доля пассивирующихся питтингов $Q=0,05; 0,06; 0,07$; количество секторов $N=50$, время эксперимента $T=500 \text{ с}$, критическое время $\tau_{cr}=100 \text{ с}$, индукционное время $\tau_{ind} \in [0,70] \text{ с}$

Таблица 1 - Влияние параметра «доля пассивирующихся питтингов» на статистические характеристики динамического равновесия процессов зарождения и пассивации питтингов

Q	Математическое ожидание числа питтингов	Дисперсия
0,05	17,43	0,53
0,06	13,35	0,69
0,07	9,91	0,72

Влияние параметра «доля пассивирующихся питтингов» на расчетные значения частот зарождения (λ^*) и пассивации (μ^*) питтингов показано на рис. 4.

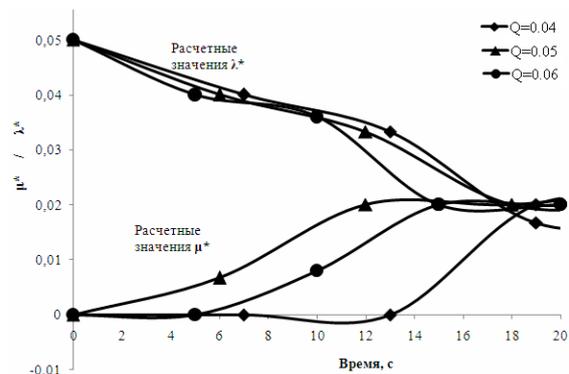


Рис. 4 - Изменение во времени расчетных значений частот зарождения и пассивации питтингов

Анализ данных, представленных на рис. 4, показывает, что в начальный момент времени расчетное значение частоты зарождения питтингов λ^* равно λ , а частота смерти питтингов $\mu^*=0$. В процессе питтинговой коррозии с увеличением доли поверхности, занятой питтингами, расчетное значение частоты зарождения питтингов λ^* уменьшается, а расчетное значение частоты смерти питтингов μ^* наоборот возрастает. Эти процессы продолжают до наступления состояния динамического равновесия, когда $\lambda^* = \mu^*$. Следует отметить, что частота,

при которой достигается динамическое равновесие процессов зарождения и пассивации питтингов слабо зависит от значения параметра Q , связывающего между собою частоты зарождения и пассивации питтингов.

Выводы

1. Предложена модифицированная имитационная модель питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях, содержащая дополнительный параметр, связывающий удельные частоты зарождения и “смерти” питтингов.
2. На основе результатов моделирования показана необходимость введения в модель двух дополнительных выходных параметров – расчетных частот зарождения и “смерти” питтингов.
3. Установлено существование режима динамического равновесия в процессе развития питтинговой коррозии, когда на поверхности образца, расчетные значения частот зарождения и пассивации питтингов становятся равными друг другу.

Литература

1. Sharland, S.M. A review of the theoretical modeling of crevice and pitting corrosion // *Corrosion Science*, 1988. - V. 27, N.3. - P. 289-323.

2. Виноградова, С.С. Обзор стохастических моделей питтинговой коррозии/ С.С.Виноградова, Р.Ф. Тагиева, Р.А. Кайдриков// *Вестник Казанского технологического университета*. – Казань, 2012. –№8. – С. 313-319.
3. Тагиева Р.Ф. Параметры математических моделей питтинговой коррозии/ Р.Ф.Тагиева, С.С. Виноградова // *Вестник Казанского технологического университета*. – Казань, 2012. – №20. – С. 66-69.
4. 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.
5. Shibata, T. Birth and death stochastic process in pitting corrosion and stress corrosion cracking// *The Electrochemical Society*.-2012.
6. 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.
7. 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.
8. Тагиева Р.Ф. Анализ взаимосвязи параметров стохастической модели питтинговой коррозии / Р.Ф. Тагиева, С.С. Виноградова, Р.А. Кайдриков // *Вестник Казанского технологического университета*. – Казань, 2013. – №22. – С. 297-300.

© **Р. Ф. Тагиева** - 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; **Б. Л. Журавлев** - д-р хим. наук, проф. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ.