

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: (1)
- линейная зависимость потенциала питтингообразования от температуры: (2)
- линейная зависимость потенциала питтингообразования от значения pH: (3)
- обобщенное уравнение, отражающее влияние на потенциал питтингообразования концентрации хлорид ионов, температуры и pH в совокупности: (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  $\lambda$  и  $\mu$ . Основное дифференциальное уравнение, описывающее процесс, имеет вид: (5) где  $P$  - вероятность отсутствия питтинга на поверхности образца;  $\lambda$  - вероятность «рождения питтинга»;  $\mu$  - 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 -  $I$ ; 2) вероятность перехода питтингов в пассивное состояние -  $m$ ; 3) «критический возраст», после достижения которого начинается стабильное развитие питтинга; 4) индукционный периода времени -  $t_c$ , в течение которого локальный ток не увеличивается, а питтинг может запассивироваться. Рис. 2 В модели предполагается, что стабильное развитие питтингов происходит только после достижения ими «критического возраста». Частота формирования стабильных питтингов ( $\Lambda$ ) на образце с площадью поверхности  $\alpha$  выражают уравнением: (6) Вероятность  $P(n,t)$  формирования стабильного питтинга определяется системой простых дифференциальных уравнений: (7) Ожидаемое число стабильных питтингов в момент времени  $t > t_c$  рассчитывают согласно выражению: (8) а вероятность того, что к этому времени стабильные питтинги не будут сформированы, оценивают по формуле: (9) Вероятность пассивации питтинга описывается уравнением следующего вида: (10) Ожидаемое время до появления стабильно развивающегося питтинга  $t_c$ , выражают как: (11) Средняя величина силы тока описывается формулой: (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: (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: (14) Для каждого типа иона записали уравнение переноса вещества и получили систему уравнений следующего вида: (15) где  $\phi_m$  - 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.