

В настоящее время математическое моделирование различных аспектов процесса питтинговой коррозии является одним из интенсивно развивающихся направлений, в рамках которого разрабатываются детерминированные, вероятностные и смешанные модели [1, 2, 3, 4]. Наиболее известная детерминированно-вероятностная модель разработана Д. Вильямсом, С. Весткоттом, М. Флейшманом [5,6]. Основными параметрами этой модели 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. В работе [7] предложена модифицированная версия имитационной модели Д. Вильямса, С. Весткотта, М. Флейшмана, описывающая питтинговую коррозию хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях, содержащая один дополнительный входной параметр – долю пассивирующихся питтингов, связывающий удельные частоты зарождения и «смерти» питтингов, и два дополнительных выходных параметра - расчетные частоты зарождения и «смерти» питтингов. Анализ взаимосвязи параметров модифицированной имитационной модели в области развития метастабильных питтингов [7] показал существование режима динамического равновесия, достигаемого при равенстве расчетных значений частот зарождения и пассивации питтингов. Цель данной работы заключалась в исследовании взаимосвязи параметров модифицированной имитационной модели развития питтинговой коррозии в области существования как метастабильных, так и стабильных питтингов. Процесс питтинговой коррозии моделировали как серию событий, которые случайным образом распределены во времени и по поверхности образца [7]. Основные положения модели: 1. Питтинги зарождаются с частотой λ (с-1 см-2); 2. Питтинги пассивируются с частотой $\mu=Q*\lambda$ (с-1см-2), где Q - доля пассивирующихся питтингов; 3. После зарождения питтинга, в течение индукционного периода времени $t_{ind}(c)$, локальный ток не увеличивается, а питтинг может запассивироваться. 4. В течение индукционного периода время t_{ind} и до критического времени t_c (с), питтинги являются метастабильными. 5. Питтинги, которые пережили критическое время t_c (с), становятся стабильными; 6. Появление метастабильных и стабильных питтингов приводит к уменьшению площади пассивной поверхности, на которой могут зарождаться и пассивироваться питтинги. 7. Уменьшение площади пассивной поверхности приводит к уменьшению расчетного значения частоты зарождения питтингов λ^* поскольку расчет данной величины производят с учетом общей площади поверхности образца. 8. Частота пассивации питтингов μ^* зависит от количества метастабильных питтингов на поверхности образца. Поэтому в начальный период времени увеличение количества метастабильных питтингов на поверхности приводит к увеличению расчетного значения частоты пассивации

μ^* , а формирование на поверхности стабильных питтингов, приводит к уменьшению количества метастабильных питтингов и соответственно к уменьшению расчетного значения частоты пассивации μ^* . Входные параметры модели: S- площадь поверхности образца, N-общее количество секторов (на каждом секторе может возникнуть не более одного питтинга), λ -частота зарождения, μ - частота пассивации, Q-доля пассивирующихся питтингов, t_{ind} -индукционный период времени, t_c - критическое время, C- скорость нарастания тока. Выходные параметры модели: λ^* - расчетные значения частоты зарождения питтингов, μ^* - расчетные значения частоты пассивации питтингов, Nм.п.- количество метастабильных питтингов, $t_{ст.}$ - время появления первого стабильного питтинга, Nст.п.- ожидаемое число стабильно развивающихся питтингов, P- вероятность отсутствия стабильных питтингов на поверхности образца. Имитационная модель реализована на основе объектно-ориентированного языка программирования C# в среде разработки Visual Studio 2010 на платформе .Net Framework и описана в работе [7]. В качестве значений входных параметров выбраны значения, приведенные в работах [5, 6]: частота зарождения питтингов λ ($\lambda = 0,05 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, $\lambda = 0,08 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$) количество секторов N=50, критическое время $t_c=100 \text{ с}$, индукционное время $t_{ind} [0,70] \text{ с}$, скорость нарастания тока C=0,1 мкА/с. В качестве примера результатов моделирования в области существования метастабильных и стабильных питтингов на рисунке 1 показано изменение значений суммарного тока для всех пятидесяти секторов при выбранном линейном законе роста тока: $i=C \cdot t_{pit}$, где n - общее количество питтингов на поверхности образца, переживших индукционный период времени.

Рис. 1 - 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 с, критическое время $t_c=100 \text{ с}$, индукционное время $t_{ind} [0,70] \text{ с}$, скорость нарастания тока C=0,1 мкА/с. При исследовании влияния на динамику процесса питтинговой коррозии параметра Q, связывающего частоты зарождения и пассивации питтингов учитывали, что параметр Q может изменяться в пределах от нуля до единицы. Когда значение параметра Q равно нулю, частота пассивации равна нулю ($\mu=Q \cdot \lambda$), и каждый зародившийся питтинг будет стабильным. Значение параметра Q, соответствующее потенциалу питтингообразования, равно единице ($\mu=\lambda$), при этом каждый зародившийся питтинг обязательно запассивируется, т.е. установится состояние динамического равновесия процессов зарождения и пассивации питтингов, которое теоретически сохраняется бесконечно, т.е. питтинговой коррозии не будет. При потенциалах положительнее потенциала питтингообразования, $Q > 1$, частота зарождения питтингов превышает частоту пассивации. С течением времени, после появления на поверхности образца питтингов, количество секторов, на которых могут зародиться питтинги, уменьшается, что приводит к уменьшению вероятности зарождения питтингов и, соответственно, к

уменьшению расчетной частоты формирования питтингов λ^* [см⁻² с⁻¹], значение которой является функцией времени. Расчетное значение частоты пассивации μ^* [см⁻² с⁻¹] увеличивается по мере роста числа секторов, на которых зародились питтинги, что делает μ^* , так же как и λ^* , функцией времени. Изменение соотношения площади, на которой питтинги могут образовываться и пассивироваться и площади, на которой развиваются метастабильные и стабильные питтинги, приводит к торможению процессов зарождения и ускорению процессов пассивации и переходу к состоянию динамического равновесия, при котором расчетные значения μ^* и λ^* равны друг другу. Состояние динамического равновесия наблюдается до начала формирования стабильных питтингов. Зарождение стабильных питтингов приводит к дополнительному уменьшению количества секторов, на которых могут зародиться питтинги, что приводит к дальнейшему уменьшению расчетных значений частот зарождения и пассивации метастабильных питтингов. Используемые в данной работе значения параметра Q соответствовали диапазону значений параметра, полученному в статье [4]. Результаты моделирования, представленные на рис.2. показывают, что в начальный период времени происходит резкое возрастание количества метастабильных 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. С момента появления стабильных питтингов площадь, на которой питтинги могут зарождаться и пассивироваться уменьшается, что приводит к уменьшению общего количества питтингов находящихся в режиме динамического равновесия. Рис. 2 - Изменение количества метастабильных и стабильных питтингов с течением времени: частота зарождения $\lambda=0,08$ см⁻²с⁻¹, доля пассивирующихся питтингов $Q=0,02$; количество секторов $N=50$, критическое время $\tau_c=100$ с, индукционное время τ_{ind} [0,70] с: 1 - общее количество метастабильных питтингов, 2 - количество метастабильных питтингов, переживших индукционный период времени, 3 - количество стабильных питтингов. На рисунке 2 показаны результаты моделирования, отражающие изменение количества метастабильных и стабильных питтингов во времени. Первая кривая показывает изменение общего количества метастабильных питтингов, т.е. питтингов, которые находятся в индукционном периоде времени (не генерируют ток) и которые пережили его (генерируют ток), но не достигли критического возраста; на второй кривой показано изменение метастабильных питтингов, переживших индукционный период, но не достигших критического возраста; третья кривая показывает изменение количества стабильных питтингов. В динамике развития питтинговой коррозии можно выделить три области. Первая область - резкое возрастания количества метастабильных питтингов. Вторая область - динамическое равновесие, когда

наблюдается равенство числа образующихся и пассивирующихся питтингов. Третья область начинается с момента появления стабильных питтингов. В этой области 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 зародиться и пассивироваться. В начальный момент времени расчетное значение частоты зарождения питтингов λ^* равно λ , а частота пассивации питтингов $\mu^*=0$ (рис.3). С увеличением доли поверхности, занятой питтингами, расчетное значение частоты зарождения питтингов λ^* уменьшается, а расчетное значение частоты пассивации питтингов μ^* наоборот возрастает. Эти процессы продолжаются до наступления состояния динамического равновесия, когда $\lambda^* = \mu^*$. В соответствие с аналитической моделью [5] между параметрами модели существуют функциональные зависимости:

- частота зарождения устойчивых питтингов $\Lambda(c-1)$ пропорциональна частоте зарождения питтингов и находится в экспоненциальной зависимости от критического времени $\Lambda = \alpha \lambda \exp(-\mu \tau_c)$ [1]
- ожидаемое число стабильных питтингов в любое время $t > \tau_c$ есть: $N = (t - \tau_c) \lambda \alpha \exp(-\mu \tau_c) = \Lambda(t - \tau_c)$ [2]
- вероятность того, что стабильные питтинги не образовались в течение времени $t > \tau_c$, есть $P(0)$, она определяется: $\ln [P(0)] = -\lambda \alpha (t - \tau_c) \exp(-\mu \tau_c)$ или $\ln [P(0)] = -\Lambda(t - \tau_c)$ [3]

Рис. 3 - Изменение во времени расчетных значений частот зарождения и пассивации питтингов, 1 кривая - изменение частоты зарождения метастабильных питтингов (λ^*), 2 кривая - изменение частоты пассивации метастабильных питтингов (μ^*), 3 кривая - изменение частоты зарождения стабильных питтингов (Λ)

Сопоставление зависимостей, связывающих между собой параметры аналитической модели, с результатами имитационного моделирования показало, что экспоненциальная зависимость (выр. 1), между частотой зарождения стабильных питтингов и критическим временем, подтверждается данными, полученными в результате моделирования (рис.4). Также подтверждаются линейные зависимости ожидаемого количества стабильных питтингов от частоты их формирования, и вероятности отсутствия стабильных питтингов на поверхности образца. Рис. 4. Изменение частоты формирования стабильных питтингов в зависимости от значения критического времени: частота зарождения $\lambda=0,08 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, доля пассивирующихся питтингов $Q=0,02$; количество секторов $N=50$, критическое время $\tau_c=5 \div 200 \text{ с}$, индукционное время $t_{ind} [0,70] \text{ с}$ В таблице 1 показаны результаты исследования влияния частоты зарождения питтингов λ на выходные параметры модели. Таблица 1 - Результаты имитационного моделирования: продолжительность модельного эксперимента $T=3000 \text{ с}$; функция распределения индукционного времени; доля пассивирующихся питтингов $Q = 0,02$; количество секторов $\alpha=50$, критическое время $\tau_c=100$

Выходные параметры Входной параметр λ -частота формирования

метастабильных питтингов 0,05 0,06 0,07 0,08 Nm.п.- количество метастабильных питтингов 14 13 14 19 Nст.п.- ожидаемое число стабильно развивающихся питтингов 40 42 43 44 Время появления первого стабильного питтинга 148 113 109 109 λ^* -расчетное значение частоты зарождения питтингов в режиме динамического равновесия 0,02 0,02 0,02 0,02 μ^* - расчетное значение частоты пассивации питтингов в режиме динамического равновесия 0,02 0,02 0,02 0,013 Λ - частота формирования стабильных питтингов 0,0005 0,0199 0,0199 0,0007

Согласно данным, приведенным в табл.1, при увеличении частоты зарождения питтингов, увеличивается количество метастабильных и стабильных питтингов, в то время как значение времени появления первого стабильного питтинга с увеличением частоты зарождения питтингов уменьшается, что вероятно обусловлено одновременным возрастанием частоты пассивации. Влияние доли пассивирующихся питтингов на выходные параметры модели показано в табл. 2.

Таблица 2 - Результаты имитационного моделирования: продолжительность модельного эксперимента $T=3000$ с; функция распределения индукционного времени ; количество секторов $\alpha=50$, критическое время $\tau_c=100$ Входные параметры Выходные параметры λ Q Nm.п. Nст.п. λ^* μ^* M(Λ) 0,05 0,02 26 40 0,02 0,02 0,0005 0,05 0,03 22 7 0,02 0,02 0,0001 0,05 0,04 22 7 0,02 0,02 0,00005 0,08 0,02 32 44 0,02 0,013 0,0007 0,08 0,03 32 17 0,02 0, 02 0,00012 0,08 0,04 32 17 0.02 0.00012 0.08 0.05 21 7 0.02 0.02 0.00005 В результате увеличения доли пассивирующихся питтингов количество метастабильных питтингов и ожидаемое число стабильных питтингов уменьшается. В состоянии динамического равновесия частота зарождения и пассивации питтингов приблизительно равна одной и той же величине вне зависимости от величины Q, а частота формирования стабильных питтингов при увеличении Q уменьшается. Результаты имитационного моделирования в области формирования метастабильных и стабильных питтингов показали, что:

- расчетное значение частот зарождения вначале уменьшается, затем некоторое время остается неизменным, после чего, в результате формирования на поверхности стабильных питтингов, постепенно снижается до нулевого значения;
- расчетное значение частоты пассивации питтингов вначале возрастает, затем некоторое время остается постоянным и равным значению расчетной частоты формирования питтингов, после чего, в результате формирования на поверхности стабильных питтингов, постепенно снижается до нулевого значения;
- экспоненциальная зависимость, описанная в аналитической модели Д. Вильямса, С. Весткотта, М. Флейшмана, отражающая зависимость между частотой зарождения стабильных питтингов и критическим временем, подтверждается;
- установлена зависимость между параметром модели доля пассивирующихся питтингов и частотой зарождения стабильных питтингов, согласно которой с ростом значения доли пассивирующихся питтингов частота зарождения стабильных питтингов уменьшается.