

Виноградова Светлана Станиславовна, Тазиева Рамиля Фаридовна, Кайдриков Рустем Алиевич,
Журавлев Борис Леонидович

ВЗАИМОСВЯЗИ ХАРАКТЕРИСТИК ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ ПРИ ИМИТАЦИОННОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

Рассмотрена модифицированная имитационная модель питтинговой коррозии в потенциостатических условиях. Установлено наличие существования на начальной стадии развития процесса питтинговой коррозии режима динамического равновесия. Показано, что с момента появления на поверхности стабильных питтингов происходит уменьшение расчетных значений частот зарождения и пассивации питтингов.

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2014/5-6/8.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2014. № 5-6 (84). С. 39-41. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2014/5-6/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

УДК 630.193:51

Химические науки

Рассмотрена модифицированная имитационная модель питтинговой коррозии в потенциостатических условиях. Установлено наличие существования на начальной стадии развития процесса питтинговой коррозии режима динамического равновесия. Показано, что с момента появления на поверхности стабильных питтингов происходит уменьшение расчетных значений частот зарождения и пассивации питтингов.

Ключевые слова и фразы: питтинговая коррозия; имитационное моделирование; частота зарождения питтингов; частота пассивации питтингов; индукционный период времени.

Виноградова Светлана Станиславовна, доцент

Тазиева Рамиля Фаридовна

Кайдриков Рустем Алиевич, д.т.н., профессор

Журавлев Борис Леонидович, профессор

Казанский национальный исследовательский технологический университет

vsvet@kstu.ru

ВЗАИМОСВЯЗИ ХАРАКТЕРИСТИК ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ ПРИ ИМИТАЦИОННОМ МОДЕЛИРОВАНИИ[©]

Одним из интенсивно развивающихся направлений в области исследования питтинговой коррозии является математическое моделирование, в рамках которого разработано большое количество моделей, описывающих различные аспекты процесса [2; 3; 5]. В зависимости от используемых математических законов различают детерминированные, вероятностные и смешанные модели [5]. Наиболее известная стохастическая модель питтинговой коррозии предложена Т. Шибата [6-8], а детерминированно-вероятностная модель разработана Д. Вильямсом, С. Весткоттом, М. Флейшманом [9; 10].

Цель данной работы заключается в анализе и модификации стохастической и детерминированно-вероятностной моделей за счет введения дополнительных параметров для более глубокого исследования динамики процесса питтинговой коррозии.

Т. Шибата получил уравнение [8], позволяющее рассчитать вероятность отсутствия питтингов на поверхности образца в определенный момент развития процесса:

$$P = \mu / (\lambda + \mu) + \lambda / (\lambda + \mu) (\exp(-(\lambda + \mu)(t - t_0))), \quad (1)$$

где λ и μ – частоты зарождения и пассивации питтингов, которые рассматриваются независимо друг от друга; t_0 – продолжительность индукционного периода времени, предшествующего началу появления питтингов при смещении потенциала из пассивной области в область питтингообразования, t – текущее время.

Анализ взаимосвязи параметров модели Т. Шибата, проведенный в работе [3], показал, что введение дополнительного входного параметра – доля пассивирующихся питтингов (Q), – связывающего между собой частоты зарождения λ и пассивации питтингов μ ($\mu = Q \cdot \lambda$), позволяет объяснить влияние потенциала поляризации на частоту пассивации питтингов. Для получения значений параметров λ , Q , t_0 использованы экспериментальные данные, представленные в работе [6]. В Табл. 1 приведены значения параметров λ , Q , t_0 для стали 17Cr при различных потенциалах поляризации, полученные с использованием пакета прикладных программ *Scilab* для обработки экспериментальных данных [8].

Таблица 1. Параметры модифицированной модели питтинговой коррозии для стали 17Cr при различных значениях потенциала поляризации (E)

Потенциал поляризации	Частота зарождения питтингов	Частота пассивации питтингов	Доля пассивирующихся питтингов	Индукционное время
-0,06	0,005	0,0016	0,336	10
-0,04	0,011	0,0016	0,152	6
-0,02	0,018	0,0023	0,132	9
0	0,033	0,0019	0,057	6
0,02	0,042	0,0008	0,019	3

Согласно данным, приведенным в Табл. 1, с ростом потенциала поляризации частота «зарождения» питтингов увеличивается, частота пассивации питтингов не имеет однозначной зависимости от потенциала, а доля пассивирующихся питтингов и индукционное время уменьшаются. Применение модифицированной модели позволяет понять сложный характер изменения параметра μ в зависимости от потенциала. Поскольку значение параметра μ определяется произведением частоты «зарождения» питтингов на долю пассивирующихся питтингов, а каждый из этих параметров имеет свою зависимость от потенциала (с ростом потенциала параметр λ растет, а параметр Q уменьшается), значения параметра μ с ростом потенциала могут как

возрастать, так и уменьшаться. Тенденция к увеличению частоты «зарождения» питтингов λ и уменьшению доли пассивирующихся питтингов Q в результате увеличения потенциала поляризации соответствует теоретическим представлениям о развитии процесса питтинговой коррозии. Указанная закономерность наблюдается также для других марок стали и различных значений температур [3].

Введение дополнительного параметра, связывающего частоты формирования и пассивации питтингов, позволило более глубоко проанализировать динамику питтинговой коррозии [4] на основе детерминировано-вероятностной модели Д. Вильямса, С. Весткотта, М. Флейшмана [9]. В данной модели вся площадь поверхности образца разделена на сектора, на каждом из которых может появиться не более одного питтинга. При таком подходе частота зарождения питтингов (λ) может рассматриваться в качестве константы только в том случае, когда количество секторов не ограничено ($N \rightarrow \infty$). В противном случае изменение соотношения площадей пассивной и активной поверхностей, вследствие увеличения площади активной поверхности, приводит к торможению процессов зарождения и ускорению процессов пассивации. Таким образом, в процессе питтинговой коррозии площадь пассивной поверхности уменьшается, что приводит к уменьшению вероятности зарождения питтингов на поверхности образца и, соответственно, к необходимости введения нового выходного параметра – расчетной частоты формирования питтингов λ^* [$\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$], которая является функцией времени и уменьшается по мере развития процесса. Поскольку пассивироваться могут только образовавшиеся питтинги, возникает необходимость введения еще одного дополнительного выходного параметра – расчетного значения частоты пассивации питтингов μ^* [$\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$], который, так же как и λ^* , является функцией времени. Расчетное значение частоты пассивации питтингов μ^* увеличивается по мере роста числа секторов, на которых зародились питтинги. Данный подход, заключающийся во введении дополнительных входного (Q) и выходных (λ^* , μ^*) параметров, был реализован в модифицированной имитационной модели [4].

Исследовалось влияние на динамику процесса питтинговой коррозии параметра Q , связывающего частоты зарождения и пассивации питтингов. При этом считали, что параметр Q может изменяться в пределах от нуля до единицы. Значение параметра Q равно нулю означает, что каждый зародившийся питтинг будет стабильным, а значение параметра Q равно единице означает, что каждый зародившийся питтинг обязательно запассивируется, таким образом, питтинговой коррозии не будет. Используемые в данной работе значения параметра Q соответствовали диапазону значений параметра, полученному в статье [3].

Результаты моделирования показывают, что в начальный период времени (область развития метастабильных питтингов) 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 показывают, что чем меньше значение доли пассивирующихся питтингов (Q), тем при большем количестве питтингов на поверхности образца происходит переход в режим динамического равновесия. Состояние динамического равновесия наблюдается до начала формирования стабильных питтингов. Зарождение стабильных питтингов приводит к дополнительному уменьшению количества секторов, на которых могут зародиться питтинги, что ведет к дальнейшему уменьшению расчетных значений частот зарождения и пассивации метастабильных питтингов. Результаты моделирования, представленные на Рис. 1, показывают, что в начальный период времени количество метастабильных питтингов на поверхности образца возрастает, затем происходит переход в режим динамического равновесия. 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.

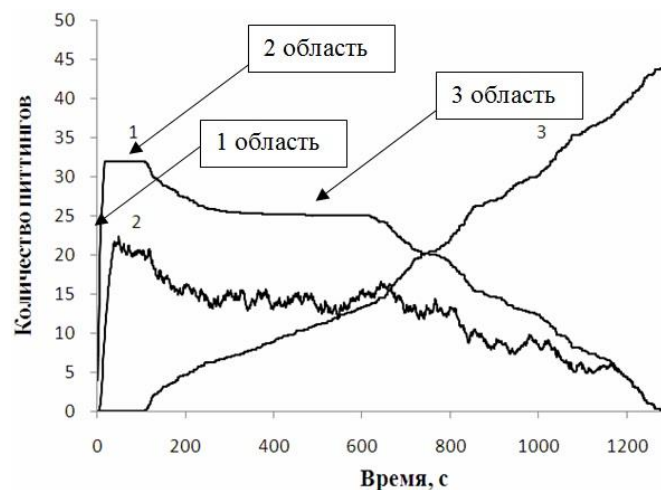


Рис. 1. Изменение количества метастабильных и стабильных питтингов с течением времени [10]

На Рис. 1 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 количества метастабильных питтингов, переживших индукционный период, но не достигших критического возраста; третья кривая показывает изменение количества стабильных питтингов.

В динамике развития питтинговой коррозии предложено выделить три области: первая область – резкое возрастание 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 зарождаться и пассивироваться.

Таким образом, обосновано введение дополнительного входного параметра – доля пассивирующихся питтингов, связывающего частоты зарождения и пассивации питтингов. Показана необходимость введения в имитационную модель дополнительных выходных параметров – расчетные значения частоты зарождения питтингов и частоты пассивации питтингов. Предложено выделить три области в динамике развития питтинговой коррозии: область резкого возрастания количества метастабильных питтингов, область динамического равновесия, область, где начинается появление стабильных питтингов.

Список литературы

1. **Виноградова С. С., Тазиева Р. Ф., Кайдриков Р. А.** Обзор стохастических моделей питтинговой коррозии // Вестник Казанского технологического университета. Казань, 2012. № 8. С. 313-319.
2. **Тазиева Р. Ф., Виноградова С. С.** Параметры математических моделей питтинговой коррозии // Вестник Казанского технологического университета. Казань, 2012. № 20. С. 66-69.
3. **Тазиева Р. Ф., Виноградова С. С., Кайдриков Р. А.** Анализ взаимосвязи параметров стохастической модели питтинговой коррозии // Вестник Казанского технологического университета. Казань, 2013. № 22. С. 297-300.
4. **Тазиева Р. Ф., Виноградова С. С., Кайдриков Р. А.** Моделирование развития метастабильных и стабильных питтингов на хромоникелевых сталях в потенциостатических условиях // Вестник Казанского технологического университета. Казань, 2014. Т. 17. № 2. С. 301-306.
5. **Таранцева К. Р.** Модели и методы прогноза питтинговой коррозии // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 1. С. 98-106.
6. **Shibata T.** Pitting Corrosion as a Stochastic Process // Nature. 1976. Vol. 260. P. 315-316.
7. **Shibata T.** Stochastic Approach to the Effect of Alloying Elements of the Pitting Resistance of Ferritic Stainless Steels // Transactions of Iron and Steel Institute of Japan. 1983. Vol. 23. № 9. P. 785-788.
8. **Shibata T., Takeyama T.** Death and Birth Stochastic Process in Pitting Corrosion of 17Cr Ferritic Stainless Steels // Metallic Corrosion. 1981. Vol. 1. P. 146-151.
9. **Williams D. E., Westcott C., Fleischmann M.** Stochastic Models of Pitting Corrosion of Stainless Steels. Modeling of the Initiation and Growth of Pits at Constant Potential // Journal of Electro-Chemical Society. 1985. Vol. 132. № 8. P. 1796-1804.
10. **Williams D. E., Westcott C., Fleischmann M.** Stochastic Models of Pitting Corrosion of Stainless Steels. II. Measurements and Interpretation of Data at Constant Potential // Journal of Electro-Chemical Society. 1985. Vol. 132. № 8. P. 1804-1811.

INTERRELATIONS OF PITTING CORROSION CHARACTERISTICS IN SIMULATION MODELLING

Vinogradova Svetlana Stanislavovna, Associate Professor

Tazieva Ramilya Faridovna

Kaidrikov Rustem Alievich, Doctor in Technical Sciences, Professor

Zhuravlev Boris Leonidovich, Professor

Kazan National Research Technological University

vsvet@kstu.ru

A modified simulation model of pitting corrosion is considered in potentiostatic conditions. The presence of the existence of the initial stage of the development of the pitting corrosion process of dynamic equilibrium mode is identified. It is shown that with the appearance of stable pittings on the surface the calculated frequencies of pitting nucleation and passivation decrease.

Key words and phrases: pitting corrosion; simulation modelling; frequency of pitting nucleation; frequency of pitting passivation; induction period.