

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова,
Р. А. Кайдриков

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2014

УДК 620.193:51
ББК34.66:22.1
Т13

Тазиева Р.Ф.

Системный анализ функциональных зависимостей параметров математических моделей питтинговой коррозии : учебное пособие / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков; М-во образования и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2014. – 136 с.

ISBN 978-5-7882-1595-2

Содержит описание математических моделей питтинговой коррозии металлов и сплавов. Рассмотрены детерминированные, вероятностные и смешанные модели, описывающие различные аспекты питтинговой коррозии. Основной акцент сделан на анализе функциональных зависимостей параметров математических моделей с учетом уровня детализации описания процесса.

Предназначено для магистрантов и аспирантов, специализирующихся в области защиты металлов от коррозии.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: зав. каф. материаловедения и технологии материалов КГЭУ проф. *О.С. Сироткин*;
ст. науч. сотр. «ТатНИПИнефть» ОАО «Татнефть» канд. техн. наук *А.А. Фатхуллин*

ISBN 978-5-7882-1595-2

© Тазиева Р.Ф., Виноградова С.С.,
Кайдриков Р.А., 2014

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2014

Содержание

Введение	5
Глава 1. ПИТТИНГОВАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	6
1.1. Основы теории	6
1.2. Методы исследования питтинговой коррозии	11
1.2.1. Химические методы	11
1.2.2. Электрохимические методы	13
Глава 2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ	15
2.1. Модели, включающие расчет параметров, ограничивающих область возникновения питтинговой коррозии	15
2.1.1. Связь потенциала питтингообразования с концентрацией хлорид-ионов, температурой и pH	15
2.1.2. Связь параметров процесса со скоростью движения среды.....	18
2.2. Модели, описывающие процессы, протекающие в питтинге	23
2.2.1. Уравнения и граничные условия для расчета распределения потенциала в коррозионной среде.....	23
2.2.2. Распределение потенциала и тока в узких металлических каналах и питтингах	25
2.2.3. Описание процесса питтинговой коррозии с учетом диффузионно-миграционного и конвективного процессов переноса	40
2.3. Модели, описывающие динамику питтинговой коррозии	63
2.3.1. Вероятностные модели	64
2.3.2. Смешанные детерминированно-вероятностные модели.....	75
2.4. Модели, описывающие результаты воздействия питтинговой коррозии	92
2.4.1. Влияние масштаба поверхности на статистические характеристики коррозионных разрушений.....	94
2.4.2. Расчет статистических характеристик коррозионных разрушений	97
2.4.3. Расчет показателей долговечности и безотказности	101

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
ЛИТЕРАТУРА	112
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	115
Приложение 1. Общеупотребительные аббревиатуры математических функций	115
Приложение 2. Случайная величина, законы распределения случайных величин	115
Приложение 3. Основные положения теории детерминированных и случайных процессов	119
Приложение 4. Основные характеристики случайных процессов	125
<u>Приложение 5.</u> Марковский процесс, цепь Маркова	129

ВВЕДЕНИЕ

Решением научных и технических задач, связанных с питтинговой коррозией, занимаются как зарубежные, так и отечественные научные школы, среди которых коллективы Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова, Академии коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова, Государственной академии нефти и газа им. И.М. Губкина, Научно-исследовательского института по строительству и эксплуатации объектов ТЭК (ООО ВНИИСТ) и другие организации.

Одним из интенсивно развивающихся направлений в области исследования питтинговой коррозии является математическое моделирование, в рамках которого разработано большое количество моделей, описывающих различные аспекты питтинговой коррозии. В литературе модели питтинговой коррозии, как правило, классифицируют в зависимости от математических законов, лежащих в их основе: детерминированные, вероятностные и смешанные математические модели. 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 данном учебном пособии основной акцент сделан на анализе функциональных зависимостей параметров моделей на основе системного подхода, в рамках которого 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.

Математические модели условно разделены на четыре категории:

- модели и параметры, применяемые для описания области возможного возникновения питтинговой коррозии;
- модели и параметры, применяемые для описания процессов, протекающих в питтинге;
- модели и параметры, применяемые для описания динамики процесса питтинговой коррозии;
- модели и параметры, применяемые для описания результатов воздействия питтинговой коррозии на металлы и сплавы.

Глава 1. ПИТТИНГОВАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

1.1. Основы теории

Современная теория коррозии рассматривает поверхность металла как единый электрод, на котором статистически независимо протекают электрохимические реакции растворения металла и восстановления окислителя [1]. На первой стадии взаимодействия металла с частицами раствора возникает поверхностный адсорбционный комплекс, что приводит к частичному переносу заряда через границу раздела.

На второй стадии в зависимости от соотношения энергий связи частиц в комплексе и энергий связи комплекса с раствором и решеткой металла происходит либо растворение металла, либо пассивация его поверхности. Скорости этих процессов зависят от потенциала металла. В активной области растворения они протекают параллельно. С ростом анодного потенциала процесс пассивации становится главным. Схема растворения металла представлена на рис. 1.1, а схема пассивации – на рис. 1.2.

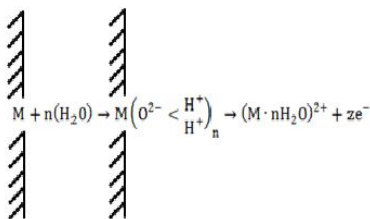


Рис. 1.1. Схема растворения металла

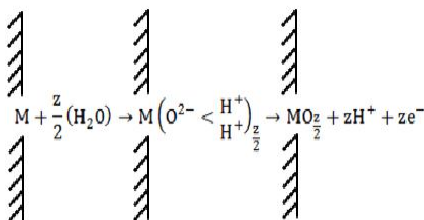


Рис. 1.2. Схема пассивации металла

Молекулы воды принимают прямое участие в элементарном акте взаимодействия металла с коррозионной средой. В зависимости от величины потенциала металла вода выступает либо в качестве активатора, либо в качестве пассиватора процесса.

Рост анодного потенциала металла, находящегося в пассивном состоянии, при наличии в растворе агрессивных анионов (в первую очередь хлоридов) приводит к возникновению активноразвивающихся питтингов, при этом остальная часть поверхности металла остается пассивной. Решающее значение при

возникновении питтингов имеет конкуренция между пассивирующим действием воды (и некоторых других веществ) и активирующим действием определенных анионов раствора, таких как Cl^- , Br^- , I^- , а в отдельных случаях – SO_4^{2-} и NO_3^- . Питтинговой коррозии в водных растворах могут подвергаться Fe, Ni, Co, Al, Zr, Mg, хромникелевые стали, сплавы алюминия.

Выделяют три этапа развития питтинговой коррозии:

- зарождение питтингов;
- развитие зародышей в начальные питтинги и возникновение взаимодействия между ними;
- рост устойчивых питтингов.

Зарождение питтингов. Пассивный слой на поверхности металла существует в динамическом режиме, непрерывно обновляя свой ионный состав и структуру. Неравномерность распределения тока по поверхности металла приводит к появлению в пассивном слое «слабых мест» (структурных дефектов), поскольку оксидная структура, через которую проходит ток большей величины, в большей степени неравновесна. Неоднородность поверхности металла, таким образом, передается на внешнюю границу оксида. Это приводит к тому, что на разных участках поверхности оксида скорости адсорбции агрессивных анионов и ионизации адсорбционных комплексов различны. Зарождение питтингов происходит на участках с ослабленной структурой. Галоидные ионы участвуют в локальной депассивации поверхности и изменяют кинетику растворения металла, ускоряя этот процесс.

Взаимодействие питтингов. Число зарождающихся на поверхности металла питтингов определяется спектром распределения активности локальных участков и может быть весьма большим. Устойчивый питтинг возникает далеко не на каждом из участков, поскольку уже на ранней стадии развития начинается их взаимодействие, приводящее к затуханию процесса на многих участках.

Резкое возрастание тока растворения на локальном участке, вызванное зарождением питтинга, представляет собой флуктуацию по отношению к току растворения пассивной поверхности металла. Флуктуация тока приводит к соответствующему повышению в окрестности питтинга концентрации ионов металла и, следовательно,

к притоку агрессивных анионов (хлоридов), компенсирующему положительный заряд. Первичная флуктуация тока порождает вторичную флуктуацию концентрации анионов. Поскольку анионы участвуют в элементарных актах на поверхности металла, то возникновение флуктуации их концентрации усиливает растворение металла, т. е. оно самоускоряется. При этом на ранней стадии развития питтингов наблюдаются огромные плотности токов растворения, достигающие десятков ампер на см².

Рост устойчивых питтингов. При потенциалах, соответствующих потенциалу питтингообразования, происходит заполнение поверхности питтинга адсорбционными хлорными комплексами, молекулы воды оттесняются, и пассивирующий процесс на поверхности питтинга становится невозможным. В этих условиях вода уже не может быть пассиватором и начинает играть другую, активизирующую роль. При этом связь атомов металла, прочно соединившихся с Cl⁻, с собственной решеткой ослабевает. Они «приподнимаются» над поверхностью решетки, попадая в положение «между» адсорбированным хлором (рис. 1.3). Поскольку ионы Cl⁻ не были гидратированными, то взаимодействие комплексов (MCl_p)^{-p+δ} с раствором мало. Само по себе оно недостаточно для их отрыва от поверхности металла и перехода в раствор.

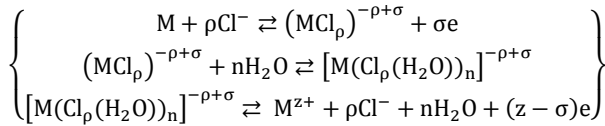
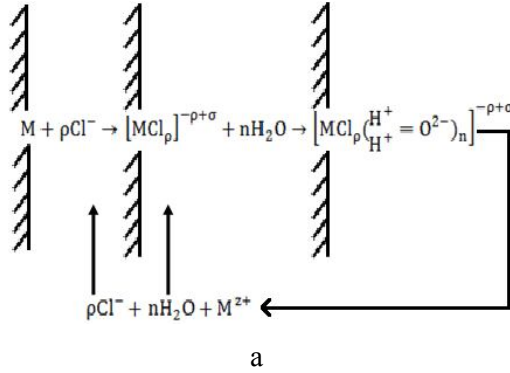
Далее комплексы (MCl_p)^{-p+δ}, благодаря своему отрицательному заряду, взаимодействуют с диполями воды, ориентируя их положительными концами в сторону металла. В этих условиях появляется возможность возникновения прочной связи между комплексами и молекулами воды. Образуются смешанные поверхностные комплексы типа (MCl_p·nH₂O)^{-p+δ}, способные переходить в раствор. Такой процесс становится возможным, ибо взаимодействие с раствором понижает энергетические барьеры, преодолеваемые участниками реакций на всех стадиях акта растворения.

Поскольку в раствор могут перейти лишь те поверхностные атомы металла, которые, во-первых, связаны с Cl⁻ и, во-вторых, взаимодействуют с молекулами воды, ток растворения i_a пропорционален степени заполнения Θ_{AB} поверхности металла комплексами [MCl_p(H₂O)_n]^{-p+δ}:

$$i_a = K_i(\varphi)\Theta_{AB}(\varphi), \quad (1.1)$$

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2, \quad (1.2)$$

где $K_n(\varphi)$ – скорость ионизации металла; φ – скачок потенциала на границе металл – раствор; φ_1 – скачок потенциала в плотной части двойного слоя; φ_2 – его падение в остальной части раствора.



б

Рис. 1.3. Схема образования смешанных поверхностных комплексов (а) и уравнения стадий образования смешанных поверхностных комплексов (б)

В случае быстрой диссоциации этих комплексов при их переходе в раствор анионы регенерируют и вновь участвуют в элементарном акте. Появляющиеся в итоге ионы металла приобретают гидратные оболочки, так что определенное количество воды связывается и отводится от поверхности питтинга вместе с продуктами растворения. При больших плотностях тока это существенно изменяет концентрацию воды, придает процессам переноса сложный характер, и они оказывают воздействие на анодный процесс.

Степень заполнения поверхности питтинга комплексами $[MCl_\rho(H_2O)_n]^{-\rho+\delta}$ зависит от концентраций ионных компонентов и

растворителя, находящихся около нее, которые изменяются в процессе развития питтинга.

Возникает связь между объемными и поверхностными процессами. В итоге концентрации ионных компонентов оказываются функциями времени. В гальваностатическом режиме растворения металла $\varphi = \varphi(t)$, $i_a = I_{\text{const}}$, а в потенциостатическом режиме растворения металла $i_a = i_a(t)$, $\varphi = \varphi_0$.

Поскольку после перехода в раствор и диссоциации смешанных комплексов ионы СГ регенерируют и могут снова принимать участие в процессе растворения их дефицит не возникает.

Иначе обстоит дело с молекулами воды. Во-первых, они вытесняются ионными компонентами, концентрация которых быстро возрастает. Еще большее значение имеет затрата воды на гидратацию ионов металла и непрерывный отвод ее на периферию в связанном состоянии в составе гидратных оболочек. В итоге в питтинге происходит процесс обезвоживания раствора, которому противостоит компенсирующий подвод воды из периферийных районов. Однако полной компенсации не происходит, и к моменту времени (T_1) появляется дефицит воды. Ее концентрация уменьшается настолько, что на поверхности питтинга возникают кинетические затруднения и, как следствие, в гальваностатическом режиме начинается резкое возрастание анодного потенциала $\varphi = \varphi_1(t)$. Оно продолжается до некоторого момента времени (T), когда свободная вода вблизи поверхности питтинга исчезает. Достижимый максимум потенциала зависит от величины поляризующего тока, коэффициентов переноса и других величин.

Первую стадию развития питтинга, соответствующую временному интервалу $(0, T)$, называют стадией обезвоживания. После ее окончания растворение поверхности питтинга прекратилось бы, если в его механизме не произошли бы изменения и не создались качественно иные условия. Они обусловлены возникновением около поверхности питтинга нового состояния раствора, известного как граница полной сольватации. В объеме раствора в питтинге, возрастающем в направлении от поверхности питтинга к его устью, и названном резистивным слоем, имеются лишь гидратированные ионы металла и противоионы (которые в случае СГ практически лишены гидратных оболочек).

С появлением резистивного слоя начинается качественно новая стадия развития питтинга. На этой стадии изменяется механизм элементарного акта растворения. Для каждого из них по-прежнему требуется прямое участие определенного количества молекул воды, однако, поскольку ее концентрация равна нулю, то участвовать в процессе могут лишь молекулы граничных гидратных оболочек ионов резистивного слоя. С появлением и ростом резистивного слоя изменяется механизм ионной проводимости, и возрастание потенциала при гальваностатическом растворении металла затрачивается только на омические потери в слое (в случае потенциостатического режима растворения металла наблюдается соответствующее падение тока).

Рост резистивного слоя с внешней стороны продолжается до определенного критического уровня, зависящего от величины тока (или потенциала), объемной концентрации раствора, размеров питтинга и т. д. После достижения критического размера рост с внешней стороны прекращается, и процесс переноса стабилизируется. Наступает третья стадия развития питтинга, протекающая в стабильных условиях. На этой стадии продолжается продвижение слоя вслед за растворяющейся металлической поверхностью при неизменном положении внешней его границы. При этом наблюдаемая динамика процесса определяется свойствами резистивного слоя.

1.2. Методы исследования питтинговой коррозии

Для определения склонности нержавеющей стали к питтинговой коррозии применяют физические, химические и электрохимические методы исследования. Химические и электрохимические методы исследования — являются основными, а физические методы применяются в сочетании с ними.

1.2.1. Химические методы

Химические методы исследования [2] заключаются в создании и поддержании в течение определенного времени контакта между испытуемым материалом и средой содержащей анионы-активаторы и имеющей окислительно-восстановительный потенциал.

Наиболее широкое распространение получили испытания, заключающиеся в экспозиции металлов в агрессивных средах в течение определенного времени при определенной температуре. В качестве анионов-активаторов растворы чаще всего содержат хлорид

ионы, а требуемое значение окислительно-восстановительного потенциала поддерживается введением окислителей различного типа, к которым, в первую очередь, относятся Fe^{3+} , H_2O_2 , MnO_4^- и др. Электролитами служат растворы хлорного железа FeCl_3 ; хлорного железа, хлористого аммония NH_4Cl и железо-аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; гексацианоферрата калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и хлористого натрия и др. Основным показателем питтингостойкости является условная скорость питтинговой коррозии определяемая гравиметрическим методом и рассчитываемая по формуле:

$$v_{\text{нк}} = \frac{\Delta m}{tS}, \quad (1.3)$$

где $v_{\text{нк}}$ — скорость питтинговой коррозии в $\text{г}/(\text{м}^2)$; Δ — суммарная потеря массы металла; S — суммарная площадь поверхности параллельно испытываемых образцов. Количество и глубина, образовавшихся на поверхности питтингов, являются дополнительными показателями, определяемыми методом оптической микроскопии.

Химические испытания нержавеющей стали на стойкость против питтинговой коррозии стандартизированы. В США и России оба стандарта предусматривают выдержку сталей в 10%-м растворе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Разновидностью химических испытаний является широко используемый в различных целях метод цветных индикаторов. Сущность метода заключается в наложении на поверхность металла пористого гигроскопического материала, пропитанного испытательным водным раствором, содержащим анионы-активаторы и окислители $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в различных соотношениях, и выдерживании его на поверхности металла в течение некоторого определенного времени. По истечении указанного срока с поверхности металла удаляют указанный материал и подсчитывают на нем количество синих пятен, возникших в местах образования питтингов по реакции иона Fe^{2+} , образующегося в очагах локальной коррозии, с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Критерием склонности испытуемого материала к питтинговой коррозии является количество синих пятен.

Еще одна модификация химических испытаний заключается в подсчете очагов питтинговой коррозии, образовавшихся на поверхности нержавеющей стали после нанесения на него капли раствора NaCl .

Химические методы дают возможность определять относительные характеристики стойкости нержавеющей стали различных марок. Преимуществом этих методов является то, что результаты экспериментов могут быть перенесены на реальные условия эксплуатации в том случае, когда температурные режимы работы оборудования и минеральный состав водных сред идентичны модельным.

1.2.2. Электрохимические методы

Преимуществом электрохимических методов [2] является их высокая «экспрессность».

Электрохимическими критериями питтингостойкости являются граничные потенциалы: потенциал питтингообразования, потенциал репассивации, критический потенциал питтинговой коррозии и их расположение относительно потенциала свободной коррозии.

Потенциал питтингообразования – это минимальное положительное значение потенциала, при котором начинается активирование поверхности нержавеющей стали.

Потенциал репассивации – это потенциал, который характеризует переход из области образования питтингов в пассивное состояние.

Критический потенциал разграничивает область устойчивого пассивного состояния и область питтинговой коррозии.

Существует два основных типа электрохимических исследований – потенциодинамический и гальваностатический. Оба метода основаны на определении граничных потенциалов питтинговой коррозии.

Наиболее важным из указанных потенциалов является потенциал питтингообразования, объективно отражающий физико-химическое состояние металла и не зависящий от исходного состояния поверхности.

Электрохимические методы впервые были стандартизированы в России и рекомендованы для определения питтингостойкости нержавеющей сталей, легко пассивирующихся в нейтральных водных средах. Согласно стандарту оба типа испытаний проводят в условиях, моделирующих реальные условия эксплуатации металла, либо в одном из двух стандартных растворов. Раствор №1 – 0,5 моль/л NaCl, 25°C, удельная электропроводность раствора $\varepsilon \approx 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (упрощенная модель морской воды); раствор №2 – 0,3 г/л Na₂SO₄+0,4