

МОДЕЛЮВАННЯ РОЗВИТКУ КОРОЗІЙНИХ ПІТИНГІВ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМІРКОВИХ АВТОМАТІВ

Б. П. РУСИН, Р. В. ТОРСЬКА, А. Ю. ПОХМУРСЬКИЙ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Для симуляції розвитку пітингів та пітингоподібних дефектів запропоновано використання коміркових автоматів. Показано динаміку руйнування досліджуваних ділянок. Подано порівняльний аналіз швидкості пітингової корозії, яка протікає у реальних умовах та в результаті симуляції. Встановлено, що моделювання за допомогою коміркових автоматів дає можливість із високою точністю відтворювати фізику процесу корозії у сплаві Д16Т.

Ключові слова: *корозія, пітинг, коміркові автомати, моделювання.*

Розповсюдженим видом руйнування металевих поверхонь деталей та конструкцій є утворення пітингів і пітингоподібних дефектів, які за дії механічних навантажень можуть переростати у тріщини та бути причиною подальшого руйнування. З огляду на це, прогнозування розвитку таких дефектів є важливою задачею [1–3].

Пітингова корозія характерна для металів та сплавів, які в певному середовищі знаходяться у пасивному стані, і полягає в руйнуванні з великою швидкістю окремих ділянок їхньої поверхні, що призводить до появи глибоких точкових пошкоджень – пітингів. Такий вид корозійного руйнування детально досліджують упродовж тривалого часу, проте моделювання розвитку пітингів досі є актуальним завданням, навіть за суттєвого прогресу останніх експериментальних робіт [4–6].

Багато зусиль доклали, щоб прояснити процес пітингової корозії за допомогою числової симуляції [7, 8]. Малкай та Баро (Malki and Baroux) повідомили про два методи моделювання росту пітингового пошкодження – метод Монте-Карло та метод на основі коміркових автоматів [9]. Вотрен та Талеб (Vautrin-UI and Taleb) описали модель для імітації процесів на межі метал/середовище, де відбувається корозія. Ними також описана залежність зміни маси зразка від розчинення металу в електроліті [8]. Сон'єр (Saunier) зі співавторами представили модель процесів дифузії та реакції між металом, покритим оксидною плівкою, та навколишнім середовищем (але модель обмежена у часовому інтервалі – період симуляції корозії триває до 30 h) [5, 7].

Проте більшість існуючих методів симуляції мають низку недоліків, основними з яких є відсутність можливості під час моделювання поєднати одразу усі стадії розвитку пітингів (зародження, ріст і репасивацію) та прогнозувати утворення складних каверн, відмінних від напівсферичних чи напівеліптичних форм. Тому мета роботи – отримати зображення пітингів за допомогою коміркових автоматів шляхом удосконалення моделі симуляції та проаналізувати швидкість корозії матеріалу числовими методами.

Модель симуляції. Впродовж еволюції коміркового автомата кожна комірка змінює свій стан відповідно до заданих правил переходу, які залежать від її початкового стану та станів сусідніх комірок. Основним завданням під час підбору правил переходу є максимально достовірний опис реальних процесів, що відбува-

ються всередині пітингоподібного дефекту. З огляду на це, висувають припущення, що на межі метал/середовище процеси відбуваються зі сталою швидкістю до моменту переходу пітингу у стан репасивації, у чому і полягає новизна запропонованої моделі.

Перед початком симуляції приймаємо, що в центральній комірці автомата джерело зародження пітингоподібного дефекту уже ініційоване. Схематично подана (рис. 1) модель росту пітингу під час симуляції.

S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
F	F	F	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	F	F	F	F	F	F
M	M	I	S	S	S	S	S	S	S	S	F	S	S	F	M	M	M	M	M
M	M	I	C	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	F	M	M	M	M	M
M	M	M	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	C	M	M	M	M	M
M	M	I	C	S	S	S	S	S	S	F	S	S	S	I	M	M	M	M	M
M	M	M	I	I	S	S	F	S	S	S	S	S	F	I	M	M	M	M	M
M	M	M	M	I	F	S	S	S	S	S	F	C	I	M	M	M	M	M	M
M	M	M	M	M	I	C	S	F	S	S	I	I	I	M	M	M	M	M	M
M	M	M	M	M	M	I	S	S	S	C	I	M	M	M	M	M	M	M	M
M	M	M	M	M	M	M	F	S	F	I	M	M	M	M	M	M	M	M	M
M	M	M	M	M	M	M	I	C	C	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
M	M	M	M	M	M	M	I	C	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M

Рис. 1. Модель росту пітингоподібного дефекту у вертикальному поперечному зрізі.

Fig. 1. Pit-like defect growth model, presented in a vertical cross-section.

Набір станів для описаної системи визначасмо так: **F** і **M** – комірочки, що відображають запасивований та незапасивований метал, відповідно; **I** і **C** – початок та завершення стану кородування, відповідно; **S** – агресивне середовище у вигляді 5%-го розчину хлористого заліза (FeCl_3).

Кожна комірочка має обмежену кількість станів. Тобто кількість можливих станів рівна п'яти, але у певний момент часу вона може перебувати лише в одному із них.

Подано (табл. 1) імовірності переходу між комірочками для періоду росту пітингоподібного дефекту без репасивації та коли дефект пасивується.

Імовірності порашовані згідно з результатами, отриманими із діаграми Пурбе (рис. 2), оскільки з її допомогою можна встановити межі термодинамічної можливості протікання електрохімічної корозії металів. Ця діаграма є графіком залежності оборотних електродних потенціалів від показника рН розчину для відповідних рівноважних станів із участю електронів та іонів [10].

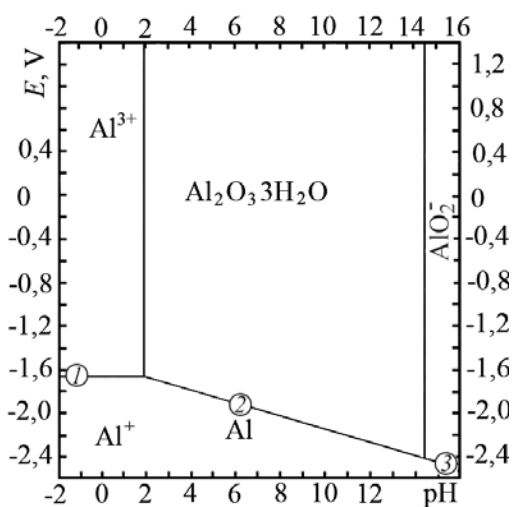


Рис. 2. Діаграма Пурбе для системи Al-H₂O за кімнатної температури.

Fig. 2. Pourbaix diagram for the Al-H₂O system at room temperature.

Таблиця 1. Імовірність переходів пітингоподібного дефекту

Стан	F	M	I	C	S
під час росту					
F	–	Prob = 0	Prob = 0,25	Prob = 0	Prob = 0
M	Prob = 0	–	Prob = 0,4	Prob = 0	Prob = 0,1
I	Prob = 0	Prob = 0	–	Prob = 0,9	Prob = 0,05
C	Prob = 0	Prob = 0	Prob = 0	–	Prob = 0,05
S	Prob = 0	Prob = 0	Prob = 0	Prob = 0	–
під час репасивації					
F	–	Prob = 0	Prob = 0,4	Prob = 0	Prob = 0
M	Prob = 0,5	–	Prob = 0,25	Prob = 0	Prob = 0,4
I	Prob = 0,4	Prob = 0	–	Prob = 0,25	Prob = 0,3
C	Prob = 0	Prob = 0	Prob = 0	–	Prob = 0,2
S	Prob = 0	Prob = 0	Prob = 0	Prob = 0	–

Кожній області діаграми (рис. 2) відповідає один термодинамічно стійкий стан. Так, в області, розташованій у нижній частині діаграми системи Al–H₂O, спостерігають металічний стан. Тут металічний алюміній не піддається корозії, отже, можна записати, що імовірність переходу для комірок автомата із металічного стану до стану кородування рівна нулю: $MC_{\text{prob}} = 0$.

До області, яка розташована вище лінії 1, належить термодинамічно стійкий стан катіона Al³⁺ у розчині. Металічний алюміній, що знаходиться в умовах, які відповідають кожній точці цієї області, буде кородувати із утворенням Al³⁺. Тому, виходячи зі співвідношень розчиненого металу до кількості усього металу, можна записати, що імовірності переходів для комірок у автоматі під час росту дефекту – $FI_{\text{prob}} = 0,25$; $MI_{\text{prob}} = 0,4$, а під час його репасивації – $FI_{\text{prob}} = 0,4$; $MI_{\text{prob}} = 0,25$.

В області діаграми, яка розташована вище лінії 2, знаходиться твердий оксид Al₂O₃. Алюміній, що знаходиться в умовах, характерних для будь-якої точки цієї області, буде кородувати із утворенням захисної плівки Al₂O₃ або Al(OH)₃, яка гальмує корозію. Імовірності переходів для комірок у автоматі під час росту дефекту становитимуть $MS_{\text{prob}} = 0,1$; $IS_{\text{prob}} = 0,05$; $CS_{\text{prob}} = 0,05$, а під час репасивації $MS_{\text{prob}} = 0,4$; $IS_{\text{prob}} = 0,3$; $CS_{\text{prob}} = 0,2$.

Область, яка розташована над лінією 3, відповідає термодинамічно стійкому стану аніона AlO₂⁻ у розчині. За цих умов, які відповідають будь-якій точці цієї області, метал буде кородувати. Тому імовірність переходу для комірок зі стану початку кородування у стан завершення така: $IC_{\text{prob}} = 0,9$, а для репасивації $IC_{\text{prob}} = 0,25$.

Таким чином, за допомогою діаграм Пурбе визначаємо термодинамічну можливість корозії або анодного розчинення металу та очікувані продукти реакції.

Згідно з результатами випробувань, у запропонованій моделі початкові параметри задавали так: умовна стала ґратки еквівалентна $3 \cdot 10^{-8}$ т, концентрація іонів Al³⁺ – за 5 mol/L, а рН середовища змінюється від 5 до 7. Тривалість симуляції триває 10...30 min.

У локальних правилах переходу коміркового автомата враховані анодні реакції, процеси дифузії, пасивації та репасивації: 1) анодні реакції моделюють поведінку комірок за розчинення металу всередині пітингу; 2) процеси пасивації відтворюються завдяки можливості переходів від комірок, що імітують чистий метал, до комірок, які імітують його оксиди із підвищенням кислотності середовища; 3) процеси дифузії моделюють переміщенням комірок металу в агресивному середовищі.

За окіл коміркового автомата обираємо оточення фон Неймана II-го порядку, до якого входять 12 найближчих комірок (рис. 3).

У двовимірному (площинному) комірковому автоматі решітка реалізується двовимірним масивом. У ній кожна комірка залежить від сусідів. Це дає змогу використовувати такий запис для координат комірок:

$$x'_{ij} = f(x_{ij}, x_{i-1,j}, x_{i-1,j+1}, x_{i,j+1}, x_{i+1,j+1}, x_{i+1,j}, x_{i+1,j-1}, x_{i,j-1}, x_{i-1,j-1}, x_{i-2,j}, x_{i,j+2}, x_{i+2,j}, x_{i,j-2}).$$

де i, j – координати комірок; x'_{ij} – обчислюваний стан комірки за оточення фон Неймана II-го порядку.

У запропонованій моделі симуляції пітингової корозії зміни станів комірок у часі описуємо деякою функцією $f(s, t)$, що визначена на певному інтервалі. Її максимальні значення відповідають некородованому стану системи, а мінімальні – цілковитій руйнації. Параметри стану комірки та часу у функції стану приймають дискретні значення. Оскільки утворення пітингів є незворотнім процесом, то функція стану комірки зростає із часом. Відбувається приріст суми всіх впливів комірки самої на себе та її сусідів.

Наведено (рис. 4а–с) змодельовані зображення пітингів та пітингоподібних дефектів за використання відомої моделі [9], де враховано лише чотири стани, у яких може перебувати комірка автомата (**M**, **F**, **C** та **D**), та зображення, отримані під час застосування запропонованої моделі, яка враховує п'ятий стан для комірок (агресивне середовище 5%-го розчину хлористого заліза) (**M**, **F**, **C**, **I** та **S**) (рис. 4d–f).

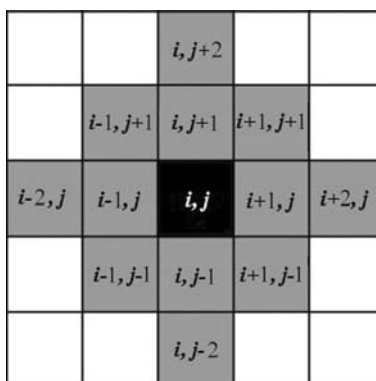


Рис. 3. Окіл коміркового автомата – оточення фон Неймана II-го порядку.

Fig. 3. Neighborhood of cellular automaton von Neumann second-order neighborhood .

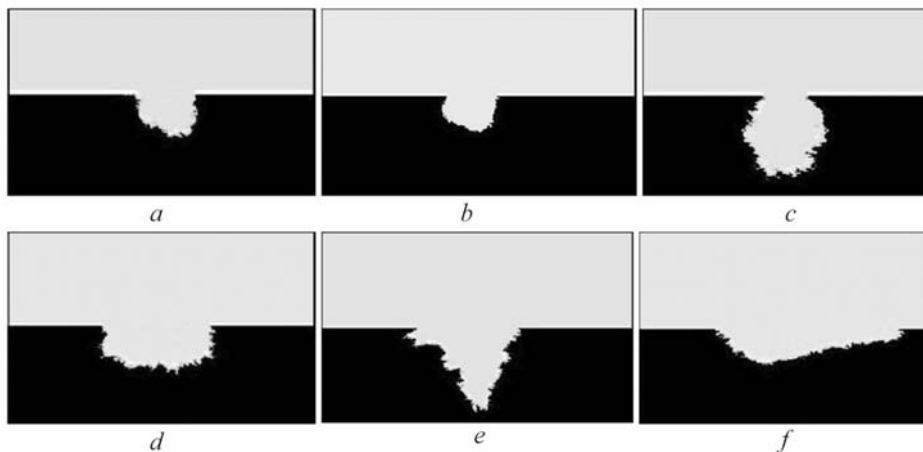


Рис. 4. Порівняння зображень профілів пітингів та пітингоподібних дефектів, отриманих шляхом моделювання за використання відомої моделі симуляції (а–с) та запропонованої (d–f).

Fig. 4. Comparison of images of pitting and pit-like defect profiles obtained by means of simulation and use of the known model (a–c) and the proposed one (d–f).

Як видно із рис. 4а–с, профілі нагадують півсферу чи сферу, хоча реальні дефекти рідко мають правильну форму. Значно ширшими можливостями володіє

запропонована модель, яка дає змогу моделювати складніші та різноманітніші пітингоподібні дефекти (рис. 4*d-f*).

Обговорення результатів. Виконано порівняльний аналіз зображень змодельованих пітингоподібних дефектів із зображеннями реальних, одержаних на зразках сплаву Д16Т під час його травлення у 5%-му розчині хлористого заліза (FeCl_3) впродовж 48 h. Зразки зважували та обробляли згідно з ГОСТ 2789–73, а показники корозії визначали відповідно до ГОСТ 9.908–85.

Встановили, що пошкодження, отримані симуляцією, за формою та параметрами відповідали дефектам, одержаним методом прискорених випробувань у лабораторних умовах. За використання запропонованого методу моделювання можна передбачити утворення пітингоподібних дефектів не лише відкритого, а й частково закритого типу та отримати рельєф поверхні дна, оскільки природа їх утворення пояснюється різною товщиною і тривкістю оксидної плівки на поверхнях, а також кислотністю агресивного середовища. Ці та інші чинники легко враховувати у запропонованій моделі. З огляду на це, важливо зазначити, що перспективним також є моделювання прихованих пітингів, але дослідження їх у реальних умовах утруднене через обмеження методів мікроскопії та профілометрії (як контактної, так і безконтактної) [11].

Дослідили приблизно по десять найбільших одиночних дефектів, утворених на різних поверхнях зразків дюралюмінію Д16Т. До їхніх основних геометричних характеристик слід віднести такі величини: умовний діаметр, об'єм та профіль одиночного дефекту [12], з якого точніше можна визначити деякі параметри, наприклад, співвідношення між глибиною та шириною [13–15].

Верифікація результатів. Згідно з отриманими результатами, характер розвитку дефекту під час моделювання суттєво залежав від різних початкових умов [16] – відмінними були форми змодельованого пітингу та рН на поверхні каверни після завершення симуляції. На рис. 5 показані зображення дефектів, отриманих шляхом моделювання запропонованим методом, та реальних пітингоподібних дефектів, отриманих експериментально під час травлення зразків Д16Т у 5%-му розчині хлористого заліза (FeCl_3) за кімнатної температури.

Як видно з рис. 5, моделювання забезпечує непогану відповідність між формою реальних та отриманих методом симуляції дефектів.

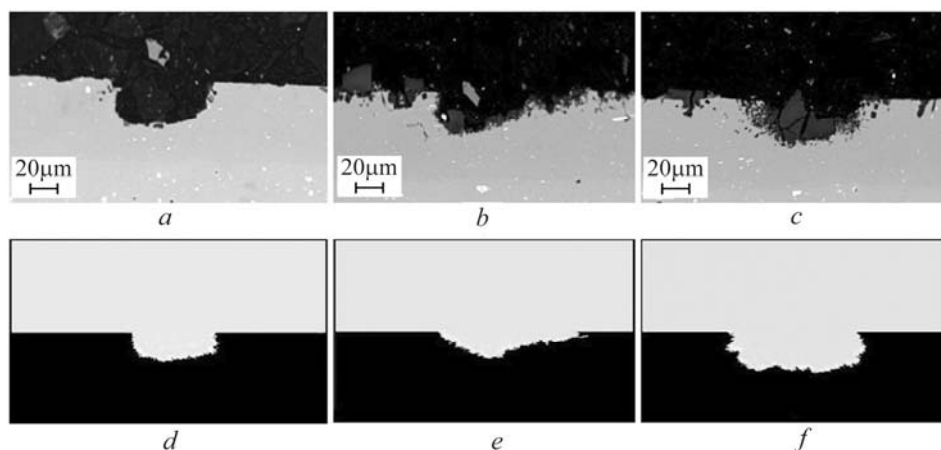


Рис. 5. Форми реальних пітингоподібних дефектів на зразках сплаву Д16Т (*a-c*) та змодельованих (*d-f*) для різних початкових значень показника рН (*a, d* – 5; *b, e* – 6; *c, f* – 7) після завершення симуляції.

Fig. 5. Shapes of real pit-like defects of D16T alloy samples (*a-c*) and simulated (*d-f*) for different initial values of pH (*a, d* – 5; *b, e* – 6; *c, f* – 7) after completion of simulation.

Щоб оцінити ефективність запропонованої моделі, зіставили числові значення швидкості пітингової корозії, отримані під час прискорених випробувань на зразках Д16Т та в результаті моделювання. Критерієм для порівняння слугувала залежність глибини дефекту від часу, впродовж якого він утворювався. Відносна стандартна похибка швидкості росту дефекту під час симуляції $\sim 1,5\%$.

На рис. 6 показані залежності, що відповідають середній швидкості росту пітингоподібних дефектів, де на осі абсцис відкладено час, впродовж якого відбувалось травлення зразка зі сплаву Д16Т, а на осі ординат – глибина утвореного дефекту.

Зіставлення результатів, отриманих під час моделювання, із результатами, одержаними при роботі із реальними зразками, наведені у табл. 2.

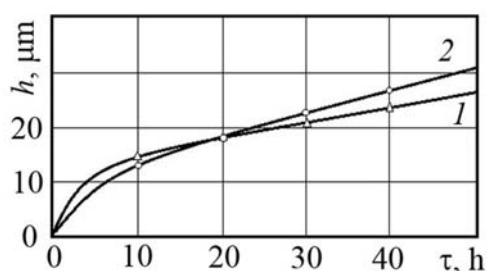


Рис. 6. Залежність глибини пітингоподібного дефекту від часу травлення зразка: 1 – результати для зразків сплаву Д16Т за прискорених випробувань; 2 – результати, отримані шляхом моделювання.

Fig. 6. Dependence of pit-like depth on specimen etching time: 1 – results for D16T alloy specimens in accelerated tests; 2 – results obtained by simulation.

Таблиця 2. Зіставлення результатів, отриманих експериментально та шляхом моделювання із використанням коміркових автоматів

Середовище	Середня швидкість росту дефектів, mm/24 h		Похибка, %
	реальних	змодельованих	
pH 5	0,55	0,61	1,88
pH 6	0,48	0,52	1,88
pH 7	0,42	0,49	2,15

Як бачимо, похибка є незначною, отже можна стверджувати, що запропонований метод забезпечує високу ступінь відповідності між показниками швидкості пітингової корозії сплаву Д16Т, отриманими експериментально та шляхом моделювання.

Однак недоліком цього методу є його придатність лише для одного виду матеріалу. За зміни об'єкта дослідження необхідно щоразу вносити корективи до розробленого програмно-апаратного забезпечення [17].

У перспективі варто було б зосередити більше уваги на універсалізацію моделі симуляції зародження та кінетики розвитку пітингів і пітингоподібних дефектів на поверхнях матеріалів та сплавів.

ВИСНОВКИ

Доцільність застосування запропонованого методу симуляції на базі коміркових автоматів для моделювання пітингової корозії металів та сплавів у кислих та нейтральних середовищах підтверджено практично. Створено новий алгоритм симуляції та локальні правила переходу для комірок автомата, що застосовуються під час симуляції зображень пітингів. Ріст дефекту в часі узгоджується із результатами, отриманими експериментально. Беручи до уваги відповідність між параметрами і формою реальних пітингоподібних дефектів та отриманих шляхом симуляції, можна говорити про перспективу застосування цього методу як альтернативу прискореним випробуванням.

РЕЗЮМЕ. Для симуляции развития питтинга и питтингоподобных дефектов предложено использование клеточных автоматов. Показано динамику разрушения исследуемых участков. Представлен сравнительный анализ скорости питтинговой коррозии, которая протекает в реальных условиях и в результате симуляции. Установлено, что моделирование с помощью клеточных автоматов дает возможность с высокой точностью воспроизводить физику процесса коррозии в сплаве Д16Т.

SUMMARY. For simulation of the processes of pitting and pit-like defects evolution it is proposed to use the cellular automaton. The fracture process dynamics of the studied areas is shown. The comparative analysis of pitting corrosion speed that occurs in the real conditions and as a result of simulation is presented. It is found that simulation using cellular automaton makes it possible to reproduce accurately the physics of the corrosion process in Д16Т alloy.

1. Frankel, G. Pitting corrosion of metals: A review of the critical factors // J. Electrochem. Soc. – 1998. – **145**. – P. 2186–2198.
2. Bohni H., Suter T., and Schreyer A. Micro- and nanotechniques to study localized corrosion // Electrochim. Acta. – 1995. – **40**. – P. 361–368.
3. Aldykiewicz A. and Isaacs H. Dissolution characteristics of duplex stainless steels in acidic environments // Corrosion Science. – 1998. – **40**. – P. 1627–1646.
4. Pidaparti R., Palakal M., and Fong L. Cellular automata approach to aircraft corrosion pit growth // Int. J. Artif. Intell. – 2005. – **14**. – P. 361–366.
5. Saunier J., Dymitrowska M., and Chausse A. Diffusion, interactions and universal behavior in a corrosion growth model // J. Electroanalytical Chem. – 2005. – **582**. – P. 267–273.
6. Li L. Computational simulation of metastable pitting of stainless steel // Electrochim. Acta. – 2009. – **54**. – P. 6389–6395.
7. Simulations of diffusion limited corrosion at the metal environment interface / J. Saunier, A. Chausse, J. Stafiej, and J. Badiali // J. Electroanalytical Chem. – 2004. – **563**. – P. 239–247.
8. Vautrin-Ul C., Taleb A., and Badiali J. Mesoscopic modelling of corrosion phenomena: Coupling between electrochemical and mechanical processes, analysis of the deviation from the faraday law // Electrochim. Acta. – 2007. – **52**. – P. 5368–5376.
9. Malki B. and Baroux B. Computer simulation of the corrosion pit growth // Corrosion Science. – 2005. – **47**. – P. 171–182.
10. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
11. Русин Б. П., Похмурський А. Ю. Використання профілометрії для дослідження поверхні сталі з пітінгами і пітінгоподібними дефектами // Методи і засоби неруйнівного контролю. – 2008. – № 21. – С. 3–8.
12. Похмурський А. Ю., Русин Б. П., Обух Ю. В. Оцінювання впливу пітінгоподібних дефектів на міцність тонколистового металу Д16Т // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – **48**, № 1. – С. 95–99.
(Pokhmurs'kyi A. Yu., Rusyn B. P., and Obukh Yu. V. Evaluation of the influence of pit-like defects on the strength of D16T sheet alloy // Materials Science. – 2012. – **48**, № 1. – P. 101–105.)
13. Laycock P., Cottis R., and Scarf P. Extrapolation of Extreme Pit Depths in Space and Time // J. Electrochem. Soc. – 1990. – **137**, № 1. – P. 64–69.
14. Chao C., Lin L., and Macdonald D. A Point Defect Model for Anodic Passive Films // Ibid. – 1981. – **128**, № 6. – P. 1187–1192.
15. Takumi H. and Macdonald D. Theoretical Prediction of the Scan Rate Dependencies of the Pitting Potential and the Probability Distribution in the Induction Time // Ibid. – 1997. – **144**, № 5. – P. 1574–1581.
16. Хома М. С., Сисин Г. М. Вплив корозії у середовищах з різним рН на локальні електродні потенціали сталей // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – **46**, № 3. – С. 92–97.
(Khoma M. S. and Sysyn H. M. Influence of corrosion in media with different pH on local electrode potential of steels // Materials Science. – 2010. – **46**, № 3. – P. 383–388.)
17. Rusyn B., Tors'ka R., and Kobasyar M. Application of the cellular automata for obtaining pitting images during simulation process of their growth // Advances in Intelligent Systems and Computing. – Springer-Verlag, 2013. – **242**. – P. 299–306.

Одержано 11.11.2013