

## МОДЕЛЮВАННЯ ПОШИРЕННЯ ПІТИНГОВОЇ КОРОЗІЇ ЗА ДОПОМОГОЮ ТОЧКОВИХ ПРОЦЕСІВ

*Р. Я. КОСАРЕВИЧ, Б. П. РУСИН, Р. В. ТОРСЬКА*

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

Виконано серію експериментів для дослідження поширення пітингової корозії нержавіючих сталей. За допомогою анодної поляризації зразків матеріалу у хлорвмісному середовищі отримано серію фрагментів поверхні пошкодженої пітинговою корозією. Для аналізу їх зображень застосовано статистичне моделювання за допомогою точкових процесів. Для моделювання взаємного впливу пітингових пошкоджень використано Марківські процеси із парною взаємодією. Показано застосування характеристик випадкових процесів для визначення зв'язку між пітингами.

**Ключові слова:** *пітингова корозія, випадкові процеси, точкові образи, кластер.*

Корозія один із головних чинників деградації металу, а отже, і причина позапланових зупинок обладнання для обстеження і ремонту складного індустріального та інфраструктурного обладнання [1]. Зокрема, різні форми локальної корозії такі, як корозійне розтріскування, контактна, щілинна міжкристалічна, пітингова корозія відіграють значну роль у руйнуванні конструкцій, хімічних апаратів, трубопроводів, теплообмінників, конденсаторів машин, приладів і за своїми наслідками є найнебезпечнішими. Оскільки за локальної корозії пошкодження зосереджені на обмеженій площі, а також її поява є випадковою як за місцем, так і за часом, то її неможливо своєчасно розпізнати, а тому вона є надзвичайно небезпечною і призводить до неочікуваних руйнувань конструкцій.

Значна частина промислового обладнання виготовлена із нержавіючих сталей, які легко пасивуються і є стійкими до загальної корозії. Проте саме для таких сталей характерний один із найпоширеніших видів локальної корозії – пітингової, яка проявляється у вигляді дрібних глибоких уражень. Попри незначні видимі пошкодження різноманітні апарати і трубопроводи із нержавіючої сталі часто перфоруються наскрізь, що, очевидно, призводить до виходу їх з ладу і зупинки обладнання.

Не зважаючи на значну кількість досліджень пітингової корозії, на сьогодні не існує єдиного підходу до її трактування. Одними із перших обґрунтовані хімічний та електрохімічний механізми її зародження і розвитку [2, 3]. Основною причиною виникнення пітингів вважають дефектність (неоднорідність) структури металів, яка проявляється у вигляді вторинних фаз, сегрегованих домішок, дислокацій та точкових дефектів, що зумовлює погіршення захисних властивостей пасивувальної плівки в місцях їх виходу на поверхню металу. Не зважаючи на вагомий внесок у дослідження пітингової корозії, детерміністичні підходи мають обмежене застосування через складність та випадковість корозійного процесу. Тому на початку 70-х років ХХ століття розвинулися підходи, пов'язані зі стохастичною природою виникнення та розвитку пітингової корозії. Вони були зумовлені значними розбіжностями між результатами лабораторних досліджень із точним дотриманням умов експерименту та реальними даними, отриманими під впливом факторів, які слабо контролюються протягом тривалого часу [4–6].

Тривають дискусії про існування локальної взаємодії між пітингами, яка може призводити до утворення скупчень (кластерів) метастабільних пітингів, а також до зростання їх загальної кількості. Відомі дослідження за допомогою автокореляційного аналізу часових проміжків, які відповідають моментам зародження метастабільних пітингів, вказують на кластеризацію таких подій за часом [7]. Утворення скупчень можна пояснити зростанням області кислотності розчину, спричиненої ростом пітинга, яка може сягати п'яти-шести радіусів пітинга [8, 9]. З іншого боку, відомо, що стабільний пітинг призводить до сповільнення росту та пасивації сусідніх метастабільних пітингів. Це можна інтерпретувати як здатність утворення стабільних пітингів серед скупчень метастабільних пітингів. Якщо розглядати таке скупчення, як групу, яка утворює поле зарядів, то, як відомо, потенціал такого поля набуває найбільшого значення всередині групи і спадає з віддаленням від її центру. Таким чином, скупчення пітингів можна вважати ознакою формування стабільного пітинга. Навіть якщо обмежитися тим, що пітинги виникають у місцях дефектів чи неоднорідностей структури металу, то виявлення скупчень пітингів дозволить локалізувати місця дефектів поверхні, що також є критично важливим під час діагностики матеріалів та конструкцій.

**Точкові процеси.** Точкова корозія складається з двох основних процесів: зародження і росту пітинга. Тому очевидним підходом для її дослідження є застосування різних стохастичних процесів, а саме: зародження пітингів розглядаємо як неоднорідний Пуассонівський процес, а ріст пітингів – як неоднорідний Марківський процес [10–12]. Поширення ж пітингів, яке є складовою процесу зародження, зручно відображати точковими образами, які є реалізацією стохастичного процесу в  $d$ -вимірному просторі, де  $d \geq 2$ .

Точковий процес можна розглядати як множину точок  $X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$  у деякій області  $B$ , в якій відбулися події, цікаві для дослідження [13].

Очевидною мірою для опису випадкових точкових процесів є кількість подій  $N$ , що трапилися впродовж визначеного періоду часу. Пов'язаною з кількістю точок процесу є інша важлива характеристика випадкових процесів – інтенсивність  $\lambda$ . Вводиться вона так:  $E[N(B)] = \lambda \|B\|$ , де  $E[\cdot]$  – оператор математичного сподівання,  $\|B\|$  – площа області  $B$  [13]. Переважно припускають, що точковий процес локально обмежений, тобто  $N(B) < \infty$  з ймовірністю рівною одиниці для всіх обмежених підмножин  $B$  простору  $R^d$ . Також припускають, що  $N\{x\} < 1$ ,  $x \in R^d$ , тобто будь-які дві точки процесу не збігаються.

Важливу роль у дослідженнях відіграють характеристики, які описують взаємні зв'язки між точками процесу. Вони є функціями міжточкової відстані. Серед найпоширеніших –  $K$ -функція, значення якої розглядають як середню кількість точок процесу  $N$ , які лежать у крузі радіуса  $r$  з центром у деякій точці процесу, що розділена на інтенсивність процесу [13]. За її допомогою можна оцінити характер розташування елементів точкового процесу. Залежно від значення  $K$ -функції для певної відстані елементи точкового процесу можна класифікувати як такі, що утворюють кластери, або розташовані рівномірно чи випадково (рис. 1).

Для обчислень використовують наближені значення вказаних вище функцій.

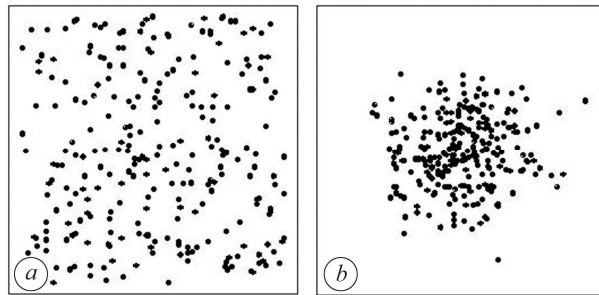
Зокрема, оцінкою інтенсивності процесу  $X \in \hat{\lambda}^2 = \frac{N(B)(N(B)-1)}{\|B\|^2}$ , а для функції

$K(r)$ :

$$\hat{K}(r) = \frac{1}{\hat{\lambda}^2 \|B\|} \sum_{x_i, x_j \in B, i \neq j} \frac{1_{b(0,r)}(x_j - x_i)}{\|B_{x_j} \cap B_{x_i}\|}, \quad (1)$$

де  $B_{x_j} = \{x + x_j : x \in B\}$  – область  $B$ , зміщена на точку  $x_j$ .

Рис. 1. Приклади двовимірних точкових образів:  $a$  – випадкове розташування;  $b$  – з утворенням скупчень.  
Fig. 1. Examples of 2-D point patterns:  $a$  – random location;  $b$  – clustered.



**Моделювання пітингової корозії.** Зазвичай моделлю для ізотропного стаціонарного точкового процесу слугує стаціонарний Пуассонівський точковий процес. У цьому випадку вважають, що взаємодія між точками відсутня для всього діапазону відстаней, а кількість точок у деякій області  $B$  простору є випадкова величина, розподілена за законом Пуассона з параметром, рівним добутку інтенсивності  $\lambda$  точкового процесу та площі області  $B$ . За цією моделлю точки процесу розподілені випадково, незалежно одна від одної, ізотропно та рівномірно на площині. Її використовують як нуль-модель для визначення існування взаємодії між елементами процесу. Легко бачити, що тоді круг радіуса  $r$  навколо довільної точки Пуассонівського процесу міститиме в середньому  $\lambda\pi r^2$  точок процесу. Тоді  $K$ -функція  $K(r)$  процесу набуде вигляду [13]

$$K^{Poi}(r) = \pi r^2. \quad (2)$$

Отже, можемо порівняти на відповідність досліджуваного точкового процесу Пуассонівському. Обчисливши  $K(r)$  досліджуваного процесу, порівнюватимемо її із  $K^{Poi}(r)$  для кожного значення  $r$ . Якщо для деякого значення  $r$   $K(r) > K^{Poi}(r)$ , то це означає, що в  $r$ -околі точки процесу міститься більше точок, ніж для Пуассонівського процесу. Отже, точки досліджуваного процесу мають властивість утворювати скупчення (кластери) в межах цієї відстані. Якщо ж  $K(r) < K^{Poi}(r)$ , то кількість точок процесу є менша, ніж для Пуассонівського процесу, а отже, точки розташовані в області регулярно.

Раніше подано [10] просторово-часову модель розвитку і взаємодії метастабільних пітингів, яка базується на однорідному Пуассонівському процесі. Характерною його особливістю є стала інтенсивність, тобто відношення кількості елементів процесу до площі ділянки, на якій розташовані ці елементи. Зрозуміло, що така властивість є ідеалізованою і рідко зустрічається в природі. Тому реалістичнішим вибором є неоднорідний Пуассонівський процес, характерними рисами якого є незалежність кількості подій у незв'язних підмножинах та інтенсивність процесу задана у вигляді деякої функції  $\lambda(x)$ ,  $x \in B$  [11, 12]. Тоді  $K$ -функція  $K(r)$  процесу матиме вигляд

$$K(r) = \frac{1}{\lambda_* \|B\|} \sum_{x_i, x_j \in B, i \neq j} \frac{1_{b(0,r)}(x_j - x_i)}{\lambda(x_i)\lambda(x_j)\|B_{x_j} \cap B_{x_i}\|}, \quad (3)$$

де  $\lambda_* = \inf\{\lambda(x); x \in B\}$ . Але такий процес не дозволяє повною мірою моделювати саме скупчення подій, а також він зовсім ігнорує зв'язок між ними. Припускаючи існування впливу окремого пітинга на сусідні чи на область матеріалу в деякому його околі, доцільно розглянути складніші моделі випадкових процесів, які б враховували взаємодію об'єктів процесу.

Ширші можливості дає використання неоднорідних Марківських точкових процесів. Вони дозволяють враховувати взаємодію між об'єктами на різних рівнях від найпростішої попарної до взаємодії між зв'язними компонентами, які формують об'єкти процесу [12]. Загальний вигляд функції густини розподілу ймовірності для таких процесів запишемо так:

$$f(x) = \alpha \left[ \prod_{i=1}^{n(x)} b(x_i) \right] \left[ \prod_{i < j} c(x_i, x_j) \right],$$

де  $\alpha$  – нормуюча константа,  $n(x)$  – кількість точок реалізації випадкового процесу  $N$ ,  $b(x)$  – функція інтенсивності,  $c(u, v)$  – функція взаємодії сусідніх точок  $u$  та  $v$ . Фіксел [14] запропонував модель двічі експоненціального точкового процесу парної взаємодії, функція  $c(u, v)$  для якого має такий вигляд:

$$c(u, v) = \begin{cases} 1, \|u - v\| > l \\ \exp(a * \exp(-\kappa * \|u - v\|)), h \leq \|u - v\| \leq l, \\ 0, \|u - v\| < h \end{cases} \quad (4)$$

де  $h$  – мінімальна відстань взаємодії;  $l$  – діапазон взаємодії елементів (якщо відстань більша за  $r$ , то елементи не взаємодіють);  $a$  – константа, яка визначає вид процесу:  $a = 0$  – Пуассонівський,  $a > 0$  – кластерний,  $a < 0$  – обмеженої взаємодії;  $\kappa$  – параметр, який визначає ступінь зменшення взаємодії зі збільшенням відстані між елементами процесу.

**Експериментальні дослідження.** Для дослідження характеру поширення пітингової корозії використовували зразки нержавіючої сталі марки 08X18N10T. Всі зразки мали однакові розміри, на кожному з них виділили квадратну ділянку площею  $1 \text{ cm}^2$  для спостереження зародження та розвитку точкової корозії у середовищі  $5\% \text{ NaCl} + 0,5\% \text{ CH}_3\text{COOH}$  за допомогою анодної поляризації. Потенціал електрода становив  $+300 \text{ mV}$  відносно хлоридсрібного електрода порівняння. Пітинги формували за допомогою потенціостата П-5848 у триелектродній комірці зі застосуванням хлоридсрібного електрода порівняння та платинового допоміжного, робочим електродом слугував зразок. Припускаючи однорідність зразків, які отримали з одного фрагмента матеріалу, та їх попередньо обробивши, для кожного зразка встановили час анодної поляризації від 3 до 10 min (рис. 2). Згідно з методом [15] отримали відповідні їм точкові образи (рис. 3).

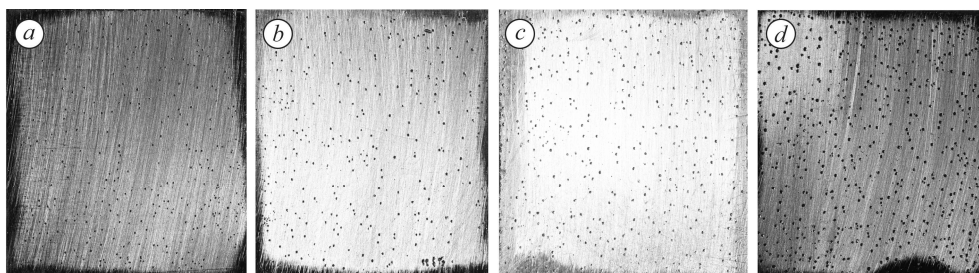


Рис. 2. Результати пітингової корозії зразків сталі 08X18N10T:  
*a* – експозиція 3 min; *b* – 4; *c* – 7; *d* – 10 min.

Fig. 2. Results of pitting corrosion of 08H18N10T steel samples:  
*a* – 3 min exposure; *b* – 4; *c* – 7; *d* – 10 min.

На їх основі за допомогою програмного середовища **R** для статистичних розрахунків і графічного відображення, зокрема бібліотеки **Spatstat**, у якій реалізовані функції обробки точкових образів [16], визначили ряд параметрів моделі

(4) методом максимуму функції вірогідності. Мінімальну відстань взаємодії  $h$  оцінили як мінімальну відстань між точками образу. Отримані результати дали змогу моделювати як відомі етапи, так і подальший розвиток процесу. Відповідні приклади наведені на рис. 4.

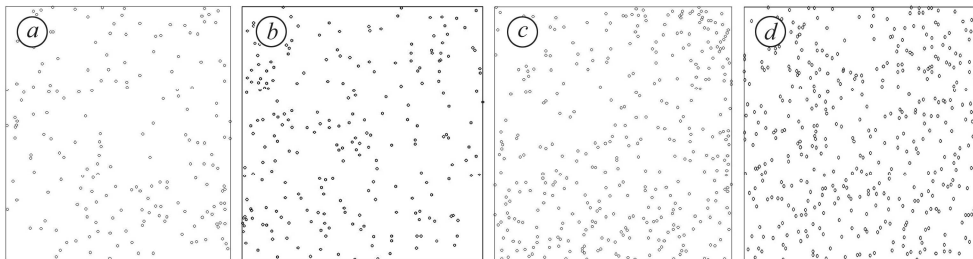


Рис. 3. Точкові образи, які відповідають пітинговій корозії зразків сталі 08Х18Н10Т, наведених на рис. 2:  $a - n = 188$ ;  $b - 233$ ;  $c - 372$ ;  $d - n = 432$ .

Fig. 3. Spot images that match pitting corrosion of 08H18N10T steel samples shown in Fig. 2:  $a - n = 188$ ;  $b - 233$ ;  $c - 372$ ;  $d - n = 432$ .

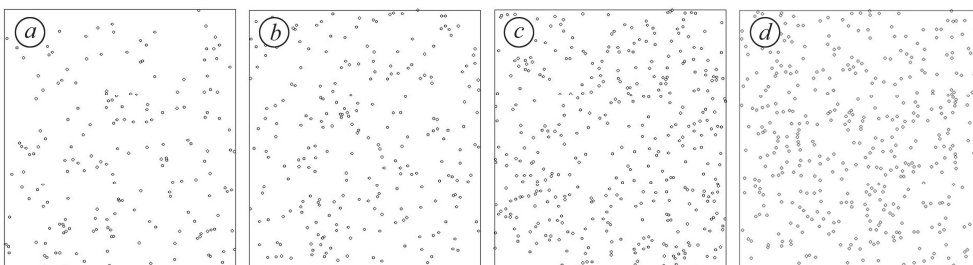


Рис. 4. Точкові образи, отримані за допомогою моделі (4):  $a - n = 189$ ;  $b - 238$ ;  $c - 384$ ;  $d - n = 460$ .

Fig. 4. Spot images obtained by the model (4):  $a - n = 189$ ;  $b - 238$ ;  $c - 384$ ;  $d - n = 460$ .

Для підтвердження адекватності моделі (4) засобами середовища **R** виконано симуляцію множини модельних точкових образів, параметри для яких отримані на основі точкового образу, поданого на рис. 3a. Для кожного з цих образів обчислювали таку величину:  $L(r) = \sqrt{K(r)/2\pi} - r$ . На рис. 5 їм відповідає сіра область, яка обмежена максимальною та мінімальною обвідними, пунктирна крива – це середнє значення множини значень для кожного  $r$ , а суцільна – обчислена величина для реального образу. Як бачимо, обидві криві практично збігаються, що свідчить про відповідність застосованої моделі точковим образам пітингової корозії (див. рис. 3a).

Застосування статистичного моделювання пітингової корозії дає змогу частково уникнути експериментально-

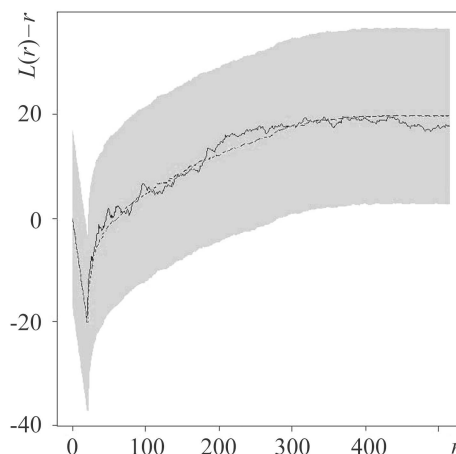


Рис. 5. Результати обчислення  $L(r)-r$  для 999 модельних точкових образів.

Fig. 5. Results of calculation of  $L(r)-r$  for 999 model point patterns. The average of the values set for each  $r$  (dashed line), for the observed pattern (solid line).

го моделювання цього процесу, яке, як відомо, крім значних зусиль для підготовки зразків, відрізняється великим розкидом результатів [17]. Також побудовані моделі дають змогу прогнозувати подальший розвиток пітингової корозії. Наприклад, обчислюючи значення  $K$ -функції для точкового образу за допомогою виразу (3), який відображає реальний стан пошкодження, та порівнюючи із значеннями цієї функції для точкових образів, які сформовані на основі моделі, можна виявити чи, навпаки, відкинути припущення про тенденцію до утворення скупчень пітингів, які б вказували на місце розташування стабільних пітингів.

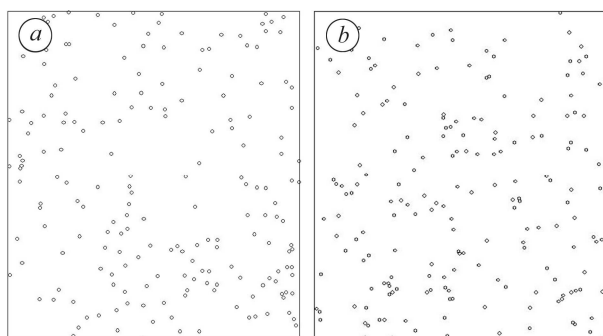


Рис. 6. Вихідний стан (а) та змодельований на його основі (b) розвиток пітингової корозії.

Fig. 6. Initial state (a) and modeled on its basis (b) development of pitting corrosion.

Так, порівнюючи точкові образи, наведені на рис. 6, які відображають вихідний або деякий початковий етап розвитку пітингової корозії ( $n = 188$ ), та модельний точковий образ, побудований на основі вихідного ( $n = 243$ ), бачимо, що значення  $K$ -функції для вихідного стану практично збігається зі значенням  $K$ -функції для Пуассонівського процесу, коли розташування точок повністю випадкове, а вже для модельного образу ці значення перевищують значення Пуассонівського процесу, що вказує на тенденцію до утворення скупчень точок (рис. 7).

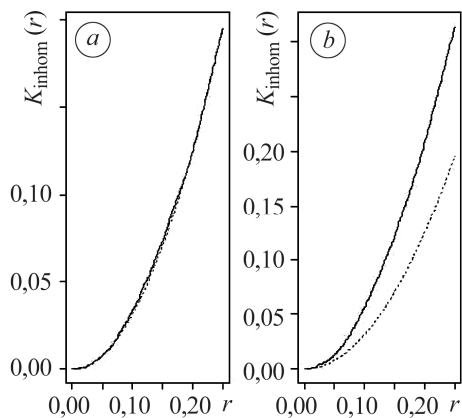


Рис. 7. Графіки  $K$ -функції: суцільна крива – обчислена величина для Пуассонівського образу, пунктирна – для спостережуваного образу: а – для точкового образу на рис. 6a; б – для точкового образу на рис. 6b.

Fig. 7. Plot of  $K$ -function: solid curve – calculated value for Poisson pattern, dotted curve – for the observed pattern: a – for point pattern shown in Fig. 6a; b – for point pattern shown in Fig. 6b.

## ВИСНОВКИ

Встановлено, що за допомогою моделей випадкових точкових процесів множинної взаємодії можна вивчати поширення пітингової корозії на поверхні металів. Для цього запропоновано застосовувати Марківські випадкові процеси із взаємодією. Виконані дослідження дають підставу використовувати статистичну модель випадкових процесів Фіксела, яка адекватно описує експериментальні зразки поверхні з різним ступенем пошкодження пітинговою корозією, отримані за допомогою електрохімічного методу. Застосування характеристик точкових образів, які відповідають реальним зразкам металу, пошкодженого пітинговою корозією, дозволяє виявляти тенденцію до утворення скупчень, що, своєю чергою, дає змогу як локалізувати їх для реального образу, так і попереджати розвиток потенційних пошкоджень.

**РЕЗЮМЕ.** Проведена серія експериментів для дослідження розповсюдження питтингової корозії нержавіючих сталей. С допомогою анодної поляризації образців матеріала в хлорсодержачій середі отримано серію фрагментів поверхності пошкодженої питтингами. Для їх аналізу застосовано статистичне моделювання з допомогою точечних процесів. Для моделювання обоюдного впливання питтингових пошкоджень використано випадкові Марковські процеси з парним взаємодієм. Показано застосування характеристик випадкових процесів для визначення наявності зв'язу між питтингами.

**SUMMARY.** A series of experiments to study the distribution of pitting corrosion of stainless steels is carried out. With anodic polarization of a material sample in chlorinated environment a series of fragments of damaged surfaces by pitting corrosion is received. For image analysis of the materials pitting corrosion damage a statistical modeling using point processes is applied. For the modeling of pitting corrosion damage a Markov random processes with binary interactions is used. The use of the characteristics of random processes to determine the presence of the interaction between pittings is shown.

1. *Похмурський В. І., Хома М. С.* Корозійна втома металів і сплавів: монографія. – Львів: Сполом, 2008. – 304 с.
2. *Шлугер М. А., Ажогин Ф. Ф., Ефимов Е. А.* Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.
3. *Туфанов Д. Г.* Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: справ. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.
4. *Aziz P. M.* Application of the statistical theory of extreme values to the analysis of maximum pit depth data for aluminium // *Corrosion*. – 1956. – **12** (10). – P. 37.
5. *Shibata T. and Takeyama T.* Stochastic theory of pitting corrosion // *Corrosion*. – 1977. – **33**, № 7. – P. 243–251.
6. *Hawn D. E.* Extreme Value Prediction of Maximum Pits on Pipelines // *Materials Performance*. – 1977. – **16**. – P. 29–32.
7. *Stochastic modeling of pitting corrosion: A new model for initiation and growth of multiple corrosion pits / A. Valor, F. Galeo, L. Alfonso, D. Rivas, J. M. Hallen // Corr. Sci.* – 2007. – **49**. – P. 559–579.
8. *A spatiotemporal model of interactions among metastable pits and the transition to pitting corrosion / L. Organ, J. R. Scully, A. S. Mikhailov, J. L. Hudson // Electrochimica Acta.* – 2005. – **51**. – P. 225–241.
9. *Detection of interactions among localized pitting sites on stainless steel using spatial statistics / N. D. Budiansky, L. Organ, J. L. Hudson, J. R. Scully // J. of the Electrochem. Soc.* – 2005. – **152**, № 4. – P. B152–B160.
10. *Models for the stochastic modeling of pitting corrosion / A. Valor, F. Caleyó, L. Alfonso, J. C. Ve-lázquez, J. M. Hallen, C. Markov // Math. Problems in Engng.* – 2013. – Article ID. – 108386.
11. *Baddeley A. J. and van Lieshout M. N. M.* Area-interaction point processes // *Annals of the Institute of Statistical Mathematics*. – 1995. – **47**, № 4. – P. 601–619.
12. *Grabarnik P. and Sarkka A.* Interacting neighbour point processes: some models for clustering // *J. of Statistical Computation and Simulation*. – 2001. – **68**. – P. 103–126.
13. *Ripley B.* Test of randomness for spatial point patterns // *J. of the Royal Stat. Soc.* – 1979. – **3**. – P. 368–374.
14. *Fiksel T.* Estimation of parameterized pair potentials of marked and nonmarked Gibbsian point processes // *Elektron. Informationsverarb. u. Kybernet.* – 1984. – **20**. – P. 270–278.
15. *Косаревич Р. Я.* Сегментація зображень із використанням характеристик точкових образів // *Відбір та обробка інформації*. – 2012. – Вип. 36 (112). – С. 91–97.
16. *The R Project for Statistical Computing [Електронний ресурс]*. – Режим доступу до ресурсу: <http://cran.r-project.org>.
17. *Spatial Nonhomogeneous Poisson Point Process in Corrosion Management / J. Lopez De La Cruz, S. P. Kuniewski, J. M. Van Noortwijk, M. A. Gutierrez // J. of the Electrochem. Soc.* – 2008. – **155**, № 8. – P. C396–C406.

Одержано 11.02.2015