

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г. В. КАРПЕНКА

На правах рукопису

ТОРСЬКА РОКСАНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 519.876.5, 004.942

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РОЗВИТКУ
ПІТІНГОПОДІБНИХ ДЕФЕКТІВ МЕТОДОМ КОМІРКОВИХ
АВТОМАТІВ**

01.05.02 – математичне моделювання та обчислювальні методи

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник

Русин Богдан Павлович

доктор технічних наук, професор

Львів – 2017

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ.....	4
---	----------

ВСТУП.....	5
-------------------	----------

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД МОДЕЛЕЙ ТА МЕТОДІВ ПРОГНОЗУ ПІТИНГОВОЇ КОРОЗІЇ

1.1. Аналіз існуючих методів прогнозу пітингової корозії.....	11
1.1.1. Імовірнісні моделі.....	11
1.1.2. Детерміновані моделі.....	12
1.1.3. Змішані моделі.....	14
1.2. Класифікація існуючих моделей та методів.....	15
1.2.1. Моделі прогнозу пітингової корозії.....	21
1.3. Оцінка фізичних параметрів об'єкта.....	23
1.4. Класифікація коміркових автоматів.....	27
1.5. Висновки до розділу 1.....	31

РОЗДІЛ 2. РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДУ МОДЕЛЮВАННЯ РОЗВИТКУ ПІТИНГОПОДІБНИХ ДЕФЕКТІВ

2.1. Параметри продуктивності.....	32
2.2. Опис моделі із використанням методу коміркових автоматів.....	44
2.3. Розроблення методу моделювання.....	47
2.4. Обґрунтування вимог до моделі.....	51
2.5. Порівняння впливу різних способів задання околу комірки автомата на ефективність роботи моделі.....	57
2.6. Висновки до розділу 2.....	64

РОЗДІЛ 3. ПЕРЕВІРКА ЕФЕКТИВНОСТІ МОДЕЛІ ПРИ ЗМІНІ ПОЧАТКОВИХ УМОВ ТА ПАРАМЕТРІВ МОДЕЛЮВАННЯ

3.1. Аналіз кінетики пітингової корозії.....	66
3.2. Моделювання фізико-хімічних процесів поверхневої корозії металів та сплавів.....	72
3.3. Порівняльний аналіз зображень змодельованих пітингоподібних дефектів із зображеннями реальних.....	76
3.4. Оцінка ефективності запропонованої моделі.....	78
3.5. Оцінка статистичних даних.....	88
3.6. Висновки до розділу 3.....	91

РОЗДІЛ 4. ПРАКТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ РОЗРОБЛЕНОЇ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ТА МЕТОДУ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КОМІРКОВИХ АВТОМАТІВ

4.1. Дослідження поверхні зразків безконтактним 3D-профілометром «Мікрон-альфа» для визначення точності запропонованого методу моделювання.....	93
4.2. Верифікація запропонованого методу прогнозу пітингової корозії із застосуванням коміркових автоматів.....	96
4.3. Аналіз отриманих результатів.....	102
4.4. Програмне забезпечення для імітаційної моделі процесів пітингової корозії.....	107
4.5. Висновки до розділу 4.....	121

ВИСНОВКИ.....122

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....124

ДОДАТОК.....146

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

КА	– комірковий автомат
СКА	– синхронний комірковий автомат
ДКА	– детермінований комірковий автомат
ІКА	– імовірнісний комірковий автомат
ІКА-МК	– імовірнісний комірковий автомат Монте-Карло
КА-ЗДР	– комірковий автоавтомат у вигляді звичайних диференціальних рівнянь
ФКА	– фронтальний комірковий автомат
МКА	– метод коміркових автоматів
ММК	– метод Монте-Карло
МСЕ	– метод скінченних елементів
pH	– водневий показник
Д16Т	– марка дюралюмінієвого сплаву системи Al-Cu-Mg, легованого марганцем
08X18H10T	– марка нержавіючої жаростійкої хромонікелевої аустенітної сталі

ВСТУП

Актуальність теми

Пітингова корозія металів та сплавів – один з найпоширеніших видів руйнування поверхонь матеріалів, який супроводжується утворенням каверн, що стають концентраторами напружень та можуть призвести до утворення тріщин, прискоривши ураження структурних компонентів, спричинених втомою металу з подальшою їхньою руйнацією.

Моделювання процесів поверхневої корозії металів та сплавів полягає у відтворенні форми пітингів та пітингоподібних дефектів. Серед існуючих на сьогоднішній день моделей та методів прогнозу пітингової корозії необхідно відзначити методи скінченних елементів, Монте-Карло та коміркових автоматів. Згідно проведеної порівняльної характеристики цих моделей встановлено, що найбільш точні результати при відтворенні процесів корозії та форми профілю внутрішньої поверхні дефектів забезпечує саме симуляція методом коміркових автоматів.

Недоліком описаних вище методів математичного моделювання є те, що отримана інформація про форму рельєфу дна дефектів є неточною, оскільки вони базуються лише на основі спрощеної моделі, у якій не враховуються всі етапи розвитку пітингоподібних дефектів, зокрема імовірність репасивації. Прогнози щодо характеру ураження поверхневою корозією, які одержані на основі такого аналізу не відображають реальної ситуації. Особливо це стосується металів та сплавів, схильних до пасивації. Тому дослідження та прогнозування морфології корозійних ушкоджень є надзвичайно важливим для досягнення та збереження цілісності матеріалів та конструкцій (високовольтних ліній електропередач, нафтогазопроводів, листів теплообмінників, обшивки літаків та інших транспортних засобів).

Розвинуті в роботі положення базуються на здобутку таких вчених як: Дж. фон Нейман, С. Ульман, Г. Бурштейн, Б. Малкай, Б. Баро, Дж. Сон'єр,

Р. Підапарті, С. Вольфрам, Б.П. Русин, В.І. Похмурський, М.С. Хома, Г. Френкель, Б. Чопард, Т. Тоффолі.

Тому особливо актуальним науковим завданням є розробка нових та удосконалення існуючих моделей та методів математичного моделювання на базі коміркових автоматів, які б дозволяли враховувати: особливості структури металу чи сплаву, вплив зовнішніх умов, за яких відбуваються процеси корозії та дегенеративні зміни конструкційних матеріалів, правильний підбір оптимальної кількості параметрів, що закладаються у модель розвитку пітингоподібних пошкоджень.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами. Дослідження, покладені в основу дисертаційної роботи, виконано у відділі методів та систем дистанційного зондування Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України в межах держбюджетної науково-дослідної теми за відомчим замовленням НАН України «Розроблення інформаційних технологій діагностики елементів конструкцій, уражених корозійними виразками» (номер державної реєстрації 0114U004007), а також «Розроблення методів виявлення та класифікації корозійних пітингів на основі автоматизованої обробки зображень» (номер державної реєстрації 0111U002380), де автор розробила спосіб підвищення точності моделювання пітингової корозії на металічних поверхнях методом коміркових автоматів.

Мета і задачі дослідження. *Метою* дисертаційної роботи є підвищення точності методу моделювання росту та розвитку пошкоджень на металічних поверхнях, внаслідок руйнівної дії пітингової корозії на підставі використання коміркових автоматів та встановлення закономірностей впливу температури та агресивного середовища на швидкість протікання поверхневої корозії та глибини пітингоподібних дефектів.

Відповідно до поставленої мети, дисертаційна робота включала розв'язання таких завдань:

- аналіз існуючих підходів моделювання пітингової корозії із обґрунтуванням їхніх переваг та недоліків;
- розроблення методу моделювання процесів корозії на базі використання коміркових автоматів;
- підбір оптимального околу для комірки автомата;
- дослідження адекватності розроблених математичних моделей;
- розробка програмного забезпечення та проведення експериментальних досліджень;
- верифікація даного підходу та оцінка його точності.

Об'єкт дослідження: процеси пітингової корозії та розвитку пітингоподібних пошкоджень на поверхнях металів та сплавів.

Предмет дослідження: математичні моделі процесів розвитку пітингоподібних пошкоджень на металічних поверхнях.

Методи дослідження:

- метод коміркових автоматів, положення і методи теорії графів, теорії оцінювання, теорії розпізнавання, обчислювальні методи для розробки математичних моделей;
- методи теорії оцінювання, теорії ймовірностей і теорії прийняття рішень;
- методи статистичного моделювання для перевірки адекватності моделі.

Наукова новизна одержаних результатів. На основі теоретичних та експериментальних досліджень, проведених у дисертаційній роботі:

- вперше розроблено математичну модель розвитку пітингоподібних дефектів на основі коміркових автоматів, яка дає можливість встановити залежності між глибиною та формою пітинга від рівня рН агресивного середовища, температурою та тривалістю перебігу процесу корозії;

- удосконалено метод задання локальних правил переходу для коміркового автомата, шляхом врахування катодно-анодних реакцій, процесів дифузії, пасивації, репасивації, які відбуваються при пітинговій корозії, який на відміну від відомих, вперше відображає перехід від активного розчинення металу на поверхні до стадії метастабільного росту пітинга;
- вперше обґрунтовано варіант вибору околу комірки автомата на основі оточення фон Неймана II-го порядку, до якого входить 12 найближчих комірок, що дає змогу підвищити точність моделювання без зростання обчислювальної складності та часових затрат, в порівнянні з оточенням Мура II-го порядку, яке використовувалось у відомих методах;
- вперше встановлено закономірності впливу технологічних параметрів режиму росту пітингів, зміни геометричних розмірів та форми дефектів від типу агресивного середовища, що дають змогу оцінити без тривалих натурних випробувань залишковий ресурс для виробів із металів та сплавів, схильних до корозії.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані результати можуть бути застосовані при розробці систем передбачення довговічності металічних конструкцій в агресивних зовнішніх умовах при циклічних навантаженнях.

Наукові та практичні результати, що стосуються підвищення точності моделювання пітингової корозії на металічних поверхнях із використанням коміркових автоматів (патент на корисну модель № 99736), знайшли використання на ПАТ «Укртранснафта» та ПАТ «Укртрансгаз».

Отримані в дисертаційній роботі результати використано при розробці програмного забезпечення для задач моделювання процесів пітингової корозії на металічних поверхнях методом коміркових автоматів, що дає змогу значно підвищити ефективність та достовірність прогнозування

імовірнісних пошкоджень, оцінити параметри дефектів, а також зменшити роль і обсяги експериментальних досліджень.

Вдосконалено процес переходу коміркового автомата із імітації одного етапу розвитку пітинга до наступного та симуляцію росту пітингоподібних пошкоджень, шляхом врахування імовірності переходу поверхневого дефекту до етапу репасивації, що дозволило підвищити точність моделювання в середньому на 15% у порівнянні із існуючими методами.

Особистий внесок здобувача. Усі результати, які складають основний зміст дисертаційної роботи, отримані автором самостійно. У працях, що опубліковані у співавторстві, здобувачу належать: розробка методу чисельної симуляції пітингової корозії на базі підходу із використанням коміркових автоматів [1–4]; підбір локальних правил переходу для комірок автоматів [5–8]; підготовка і виконання експериментальних досліджень [9–12]; розробка та створення нового методу підвищення точності моделювання пітингової корозії на металічних поверхнях із використанням коміркових автоматів [13] та використання запропонованого методу для точнішого прогнозування швидкості росту та глибини пітингоподібних пошкоджень.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень та основні положення роботи доповідались та обговорювались на V міжнародній науковій конференції «Informatyka w dobie XXI wieku» (Poland, 2011); міжнародній науково-технічній інтернет-конференції «Комп'ютерна графіка та розпізнавання зображень» (Вінниця, 2012); XXIII і XXIV відкритих науково-технічних конференціях молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, КМН (Львів, 2013, 2015); International Conference on Man-Machine Interactions (Poland, 2013); XII міжнародній конференції «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів» (Львів, 2014); III українсько-німецькій конференції «Інформатика. Культура. Техніка» (Одеса, 2015); Modern

Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science (L`viv-Slavs`ke, 2016).

Публікації. За темою дисертаційного дослідження опубліковано 16 наукових праць, з яких 10 статей у фахових наукових виданнях, 5 публікацій у матеріалах конференцій та патент на корисну модель.

РОЗДІЛ I

ОГЛЯД МОДЕЛЕЙ ТА МЕТОДІВ ПРОГНОЗУ ПІТИНГОВОЇ КОРОЗІЇ

У розділі описані, узагальнені та співставлені відомі на сьогоднішній день моделі та методи прогнозу пітингової корозії. Показано, що математичне моделювання часто застосовується у фундаментальних дослідженнях для встановлення закономірностей перебігу процесів корозії у досліджуваній системі. Екстраполяція застосовується у прикладних дослідженнях для перевірених ситуацій із представленою вибіркою статистичного матеріалу. У нових ситуаціях, в у мовах нечіткої інформації про об'єкт застосовуються експертні оцінки.

1.1. Аналіз існуючих методів прогнозу пітингової корозії

Для прогнозування пітингової корозії застосовуються всі відомі методи [17–20]: моделювання, екстраполяція та експертні оцінки.

Прогнозування пітингової корозії методом моделювання базується на використанні різних математичних моделей. У залежності від типу математичної моделі їх можна умовно об'єднати у три групи:

- імовірнісні (стохастичні та статистичні) [21–62];
- змішані (детерміновано-імовірнісні) [63–78];
- детерміновані [79–142].

1.1.1. Імовірнісні моделі

В основу імовірнісних моделей, що використовуються для прогнозування пітингової корозії, закладений стохастичний принцип. Вважається, що в процесі пітингоутворення зміна визначальних величин відбувається довільно та часто дискретно. При цьому значення вихідної величини не знаходиться у відповідності із вхідною. У залежності від того, які зв'язки існують між випадковими величинами ξ_{t1} , ξ_{t2} ... ξ_{tn} та

відповідними їм моментами часу $\tau_1, \tau_2 \dots \tau_n$, стохастичні моделі поділяються на стаціонарні [21, 22, 25, 37–33] та нестаціонарні [34, 35]. Нестационарні стохастичні моделі для прогнозування пітингової корозії використовуються вкрай рідко [34, 35], у зв'язку із тим, що в літературі нема розв'язків досліджуваної задачі із використанням нестаціонарних марковських ланцюгів [36, 37]. Частіше використовуються стаціонарні стохастичні моделі [36–33], у яких приймається, що при зародженні пітинги не є стабільними, а стабілізуються лише після критичного часу τ_0 .

Стаціонарні стохастичні моделі умовно можна поділити на дві групи. Стохастичний процес зародження пітингів на основі моделей першої групи передбачає тільки один процес – перехід від стану E_n до E_{n+1} , тобто лише процес зародження пітингів. Імовірність $P(x)$ появи x пітингів на одиниці площі поверхні описується розподілом Пуассона:

$$P(x) = (\lambda\tau)^x \exp(-\lambda\tau) / x, \quad (1.1)$$

де λ – середня швидкість зародження пітингів через час τ .

Імовірність $P(\tau)$ відсутності на поверхні пітингів через час τ :

$$\ln[P(\tau)] = -\lambda(\tau - \tau_0), \quad (1.2)$$

де τ_0 – індукційний період.

1.1.2. Детерміновані моделі

Більш реалістичними є моделі другої групи, що враховують не лише процес зародження пітингів, але й процес їх репасивації, тобто допускають також перехід від стану E_n до стану E_{n-1} . У цьому випадку

$$\frac{dP(\tau)}{d\tau} = -\lambda P(\tau) + \mu[1 - P(\tau)], \quad (1.3)$$

де μ – імовірність процесу ‘заліковування’ пітингів або швидкість репасивації.

Відомі стаціонарні стохастичні моделі пітингової корозії присвячені опису лише процесів зародження пітингів.

Для прогнозування максимальної глибини пітинга та визначення часу до перфорації стінки використовуються, головним чином, статистичні моделі пітингової корозії [38–62].

У статистичних моделях допускається, що кількість пітингів, в залежності від їх глибини не змінюється із часом. При цьому емпірично знайдений розподіл вимірюваної величини (наприклад, глибини пітингів) зводять до однієї із основних функцій статистики екстремальних значень:

розподіл Вейбулла [38–40]

$$F(x) = \exp|-(\omega - x)^k|, \quad (1.4)$$

розподіл Гамбела [46–48]

$$F(x) = \exp \left[-\exp \frac{x-\lambda}{a} \right], \quad (1.5)$$

розподіл імовірності Коші [53–56]

$$F(x) = \exp(-x^{-k}), \quad (1.6)$$

де $F(x)$ – накопичена імовірність досягнення пітингом глибини x ; ω та k – сталі, λ – параметр місця, a – параметр масштабу.

Максимальна глибина пітинга розраховується наступним чином:

$$x_{\max} = \lambda + a \ln(T), \quad (1.7)$$

де $T = \frac{S}{s}$ – період повернення, S – площа поверхні об'єкта, s – площа зразків.

Імовірність $P(\delta)$ – перфорації стінки об'єкта, що має товщину δ , визначається наступною рівністю:

$$P(\delta) = 1 - \exp \left\{ -\exp \left[- \left(\delta - \frac{\lambda + a \ln(T)}{a} \right) \right] \right\}. \quad (1.8)$$

Але у деяких випадках розподіл пітингів не підпадає під нормальний розподіл або експоненційний. Це обмеження виникає для процесів з анодним контролем та призводить до недостатньо точної оцінки розподілу максимальних глибин пітингів, очікуваних на великих площах [48]. У зв'язку із цим, для оцінки розподілу та глибини пітингів автори [49] використовували узагальнений розподіл статистики екстремальних значень,

сумуючий ці два типи розподілів у залежності від значення параметра форми k пітинга:

$$F(x) = \exp \left[-1 - k \frac{(x-u)}{a} \right]^{1/k}, \quad (1.9)$$

при $kx \leq a + uk$ та $k \neq 0$, і

$$F(x) = \exp \left[-\exp \frac{(x-u)}{a} \right], \quad (1.10)$$

при $x \geq 0$ $k=0$ де u та a – параметри місця та масштабу.

Знак параметра форми k визначає тип розподілу. У більшості випадків: $-0.5 < k < 0.5$.

Описані статистичні підходи дають можливість прогнозувати максимальну глибину пітинга на поверхні площею A за час τ із визначенням можливої похибки. Але, в результаті залишається невідомим зв'язок між параметрами досліджуваного процесу та незалежними змінними.

Загальний недолік імовірнісних моделей полягає у тому, що застосовність їх строго обмежена конкретною корозійною системою і на основі отриманих результатів ризиковано робити прогнози в області, що виходить за рамки тієї, для якої були визначені ці параметри.

1.1.3. Змішані моделі

У змішаних детерміновано-імовірнісних моделях [63–74] для опису процесів зародження пітингів найчастіше використовують імовірнісні закони, а для опису їх подальшого росту – детерміновані закони.

Згідно [63–65] імовірність зародження стабільних пітингів:

$$\Lambda = \lambda e^{-\mu\tau_c}, \quad (1.11)$$

де λ – частота виникнення пітингів, μ – імовірність виживання пітинга, τ_c – критичний вік пітинга.

Імовірність існування поверхні без пітинга:

$$P(0) - \ln[P(0)] = -S\Lambda(\tau - \tau_c)/([\tau] - \tau_c), \quad (1.12)$$

де S – площа поверхні, $[\tau]$ – очікуваний інкубаційний період виникнення стабільного пітинга.

Кількість нестабільних $[n_u]$ та стабільних $[n_s]$ пітингів при достатньо тривалому часі витримки τ :

$$[n_u] = S\lambda/\mu, \quad (1.13)$$

$$[n_s] = S\Lambda(\tau - \tau_c), \quad (1.14)$$

Глибина пітинга:

$$x = \zeta C\tau^2/2, \quad (1.15)$$

де τ – час існування пітинга, C – швидкість росту пітинга, ζ – константа.

У [73, 74] – імовірність зародження пітингів Λ та її залежність від потенціалу E знаходили за результатами електрохімічних вимірювань при швидкості розгортки потенціалу ν . При цьому імовірність відсутності пітинга на зразку визначали як:

$$dP_s(E) = -P_s(E)[\Lambda(E)/\nu]dE. \quad (1.16)$$

У моделях [71, 72], де для оцінки співвідношення кінетики зародження та репасивації пітингів також використовувались дані електрохімічних прискорених випробувань, імовірність Λ утворення пітингів на одиниці поверхні складала:

$$\Lambda(E) = \left(\frac{1}{\nu}\right) \int_{E_0}^E g(E)dE, \quad (1.17)$$

де $g(E) = H \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right)$ – швидкість ініціювання пітингів, H – константа, яка залежить від досліджуваного матеріалу та складу агресивного середовища, E_0 – критичний потенціал пітингоутворення, E – потенціал поляризації електроду.

1.2. Класифікація існуючих моделей та методів

Моделі, що описують розчинення металу у пітингу, із врахуванням дифузії, міграції та конвекції є складними для реалізації при ламінарних потоках та практично не мають розв'язку при турбулентних режимах. Тому, у переважаючій кількості детермінованих моделей пітингової корозії перенос іонів враховується лише за рахунок міграції, або дифузії, або конвекції.

Найпростішими є моделі, що враховують перенос іонів лише за рахунок міграції [73–79, 116–124].

У моделі [79] для опису розподілу потенціалу у пітингу використовується закон Ома та приймається рівна концентрація компонентів розчину всередині та ззовні об'єму пітинга. На цій основі встановили залежність між потенціалом зразка E та густиною струму розчинення металу у пітингу $i(E)$:

$$\frac{d^2E}{dx^2} = \frac{2i(E)}{b\chi}, \quad (1.18)$$

де b – ширина пітинга, χ – електропровідність розчину.

Однак, припущення про рівну концентрацію компонентів є справедливим лише у початковий момент часу, а подальший розвиток пітинга призводить до виникнення градієнта концентрацій між електролітом усередині та ззовні об'єму пітинга. Тому різниця потенціалів між дном пітинга та поверхнею металу, розрахована таким чином, може розглядатись лише як максимально можлива і така, що значно перевищує реальну різницю потенціалів.

Автори [119–123], використовуючи згаданий підхід для вивчення закономірностей анодного розчинення металу у товщі вузьких дефектів, у рамках одномірного наближення приймали, що розподіл поляризацій у пітингу, глибиною l задовольняє наступну рівність:

$$\frac{d^2\eta}{dx^2} = \frac{2\chi}{b} i_s(\eta), \quad (1.19)$$

де η – електродна поляризація, $i_s(\eta)$ – анодна поляризаційна характеристика матеріалу стінок пітинга, χ – питомий опір електроліту, b – ширина пітинга.

Густина струму розчинення стінок пітинга $i_s(\eta)$ апроксимується функцією:

$$i_s(\eta) = k\eta \exp[-(\eta/\eta^*)^2], \quad (1.20)$$

де k – нахил функції поблизу $\eta=0$; η^* – максимум функції.

Автори [107, 124] розподіл потенціалу довкола пітинга описували рівнянням Лапласа у циліндричних координатах (r, z) :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (1.21)$$

та отримали розв'язок рівності у вигляді:

$$\phi(r, z) = B_0 + \int_0^\infty B(\tau) J_0(r\tau) e^{-z\tau} d\tau, \quad (1.22)$$

де B_0 – константа функції $B(\tau)$, $J_0(r\tau)$ – функція Бесселя першого роду.

У моделях [125–135] враховується іонний перенос лише за рахунок дифузії, що є допустимим або у випадку високої концентрації фонового електроліту, або при незначній різниці потенціалів верхніх країв та дна пітинга, тобто на ранніх стадіях розвитку пітинга.

У [125–127] ріст напівсферичних та циліндричних каверн моделювали, виходячи із припущення про лінійний характер розподілу концентрації іонів металу. Це дало можливість звести рівняння до простої аналітичної залежності:

$$(i)^{-2} = (i_0)^{-2} + \frac{2M\tau}{n^2 F^2 \rho D (C_s - C_b)}, \quad (1.23)$$

де M – середня молекулярна вага сплаву (металу), ρ – густина сплаву (металу), τ – час, i_0 – граничний струм розчинення металу, D – коефіцієнт дифузії іонів металу, C_s – поверхнева концентрація іонів металу, C_b – концентрація іонів металу в об'ємі електроліта.

На основі цієї моделі автори [130–132] запропонували спрощений вираз для швидкості росту напівсферичного пітинга та густини струму розчинення:

$$r = \left[r_1^2 + \frac{2DC_s M}{\rho} \tau \right]^{1/2}, \quad (1.24)$$

$$i = \frac{zFDC_s}{\left[r_1^2 + \frac{2DC_s M}{\rho} \tau \right]^{1/2}}, \quad (1.25)$$

де r_1 – радіус зародка пітинга (оскільки зародок відповідає первинному пошкодженню плівки, приймається, що він приблизно рівний товщині пасивної плівки), інші позначення – такі ж як і у формулі (1.23).

Модель кількісно описувала закономірності росту пітинга, роль омичного опору електроліту та товщини бар'єрної плівки. Ряд прогнозів на основі цієї моделі має хороше підтвердження.

У [92, 133, 134] числовими методами була розрахована також товщина плівки на дні пітинга:

$$\delta(\tau) = m \int_{\tau_0}^{\tau} \left(\frac{i(\tau)}{nF} - D \frac{\partial c}{\partial y} \Big|_{y=0} \right) d\tau. \quad (1.26)$$

У моделях [99, 136, 136] розглядався перенос за рахунок дифузії та міграції. При цьому для опису потоків дифузії та міграції використовувались рівності, справедливі лише для опису розведених розчинів, що обмежує застосування даних підходів.

Моделі, що описують процес анодного розчинення у пітингах із врахуванням вимушеної конвекції, представлені у роботах [92, 95, 97, 98, 100–102, 137–142]. Найбільш повними є моделі у [95, 97, 98, 100–102]. Ці моделі при певних допущеннях дають можливість оцінювати відносну роль різноманітних транспортних процесів та поверхневих реакцій при пітингоутворенні. На основі розрахунків градієнтів концентрації, що виникають біля поверхні каверн різноманітної конфігурації, що розчиняється, автори визначили критичні умови пасивації пітингів за рахунок вторинних рухів у пітингах. Показано, що пітинг пасивується при:

$$1 < Pe < 200, \quad (1.27)$$

$$0.1 < Sh < 10, \quad (1.28)$$

де $Pe = ReSc$ – число Пекле, що характеризує співвідношення конвективного переносу та дифузійного, $Sh = \frac{iL}{nFC_{sat}D}$ – число Шервуда, що характеризує локальну швидкість розчинення вздовж стінок пітинга.

Таким чином, аналіз літератури показав, що прогнозуванню пітингової корозії методом моделювання присвячено велику кількість праць та накопичений певний експериментальний матеріал. Однак, попри це, задача прогнозування пітингової корозії у цілому не є вирішеною. Існуючі моделі описують лише окремі стадії цього процесу: ініціацію, ріст та репасивацію.

Тому для прогнозування пітингової корозії необхідна єдина модель, що здатна охопити всі стадії пітингоутворенні. На сьогоднішній день таким

вимогам у найбільшій мірі відповідає лише модель пітингової корозії, розроблена авторами [83–89].

Ця модель складається із декількох головних процесів, кінетика яких різним чином залежить від анодного потенціалу. Внаслідок цього у різних інтервалах значень потенціалу домінує якийсь один із процесів, чим і обумовлена зміна характеру вольт-амперної кривої (активації, пасивації, транспасивного розчинення) для металів та сплавів, схильних до пасивування. Модель описує спряжені дифузійні та електрохімічні явища та допускає можливість відповідних модифікацій. Тому саме ця модель може бути закладеною в основу аналізу експертних систем пітингової корозії нержавіючих сталей.

У основі екстраполяційних методів прогнозування лежить припущення, що досліджуваний процес зміни змінної представлений двома складовими – регулярною $f(a, x)$ та випадковою $\zeta(x)$:

$$y(x) = f(a, x) + \zeta(x). \quad (1.29)$$

Вважається, що регулярна складова – гладка функція від аргумента (у більшості випадків – часу), що описується вектором параметрів a , які зберігають свої значення на період прогнозу. Випадкова складова, зазвичай, вважається некорельованим випадковим процесом із нульовим математичним очікуванням. Її оцінки необхідні для подальшого визначення точних характеристик прогнозу [143–149].

Зокрема, процес корозії, що протікає у пітингах, представляється [150–153] у вигляді випадкової функції часу $\varpi(\tau)$, що включає детерміновану складову $\delta(\tau)$ (глибину пітинга, що піддається розрахунку) та імовірнісну складову $\psi(\tau)$, що визначається тривалим випробуванням:

$$\varpi(\tau) = \delta(\tau) + \psi(\tau). \quad (1.30)$$

Емпірична залежність глибини пітинга δ_k від часу, описується функцією:

$$\delta_k = \frac{\delta_{\text{гран}} \tau}{T + \tau} \quad (1.31)$$

де T – час, за який глибина пітинга стає рівною половині своєї максимально можливої величини; $\delta_{гран}$ – граничне значення, якого пітинг досягає через необмежено великий проміжок часу.

Розроблена авторами [149–151] інженерна методика дає можливість визначати параметри $\delta_{гран}$ та T із дослідних даних та оцінювати похибку екстраполяції, пов'язану із змінами вказаних параметрів.

Збір та обробка даних, стосовно глибини корозійних пошкоджень для сталей у нейтральних хлоридовмісних середовищах показав, що в цілому процес корозійного руйнування має універсальний характер та визначається закономірністю [152]:

$$\delta_k = \delta_{гран}(1 - e^{1/T}). \quad (1.32)$$

Достовірність та точність екстраполяційних прогнозів визначається, в першу чергу, правильним вибором виду прогнозуючої функції. Методи попередньої обробки вихідної інформації з метою приведення її до вигляду, зручного для прогнозування, аналіз логіки та фізики прогнозованого процесу мають важливий вплив, як на вибір виду прогнозуючої функції, так і на визначення границь вимірювань її параметрів. У той же час, способи підбору функції не є формалізованими та головним чином залежать від інтуїтивного чуття прогнозиста.

Незважаючи на те, що екстраполяційні методи є найбільш розповсюдженими серед методів прогнозування у різноманітних областях техніки, у прогнозуванні пітингової корозії вони застосовуються обмежено, внаслідок складності процесу пітингоутворення та його залежності від великої кількості зовнішніх та внутрішніх факторів корозійної системи.

Прогнозування корозійних процесів із застосуванням експертних оцінок [153–156] здійснюється:

- в умовах відсутності достатньо достовірної статистики характеристик об'єкту;
- в умовах невизначеності середовища функціонування об'єкта.

1.2.1. Моделі прогнозу пітингової корозії

Пітингова корозія – один із найбільш небезпечних та поширених видів локального корозійного руйнування, схильних до пасивування поверхні металів та сплавів у середовищах, що містять іони-активатори. Попри те, що питання теорії пітингової корозії узагальнені у цілій серії робіт та визначені деякі закономірності розвитку пітингів, ряд питань, у тому числі, питання прогнозування пітингової корозії, залишаються невирішеними.

Мікро-тріщини виникають, зазвичай, у місцях пітингової корозії матеріалу [157]. Внаслідок взаємодії циклічних навантажень та впливу навколишнього середовища, пришвидшується процес точкової корозії, а також «виразок», що призводить до утворення тріщин, які збільшуються у розмірах з часом та виникає остаточне руйнування матеріалу [158–161].

Корозія може прискорити ураження структурних компонентів, спричинених втомою металу в умовах навантаження. Дослідження та прогнозування морфології корозійних ушкоджень у вигляді каверн та тріщин є надзвичайно важливим для досягнення та збереження структурної цілісності матеріалів та конструкцій [159–165].

Точкова корозія починається із ініціації пошкодження – тобто із порушення цілісності поверхневої пасивної плівки, після чого починається анодне розчинення металу із утворенням пітинга [166]. Коли швидкість утворення катіонів металу переважає над швидкістю виходу катіонів із порожнини, утворюється соляна плівка на поверхні [167, 168], яка перешкоджає транспорту іонів. Ця умова є достатньою для подальшого розвитку процесів кородування та утворення стабільних пітингів. Після певного періоду часу, деякі ділянки поверхні можуть перетворитись на пасивні зони, в той час як інші – на активні, що призводить до утворення глибоких пітингів та цілковитого руйнування матеріалу.

Melchers [169, 170] та Burstein et al. [171] висловили припущення, що стабільні пітинги кородують до безмежності, не переходячи у метастабільну

стадію росту. Таким чином, їхня модель не враховує ефекту репасивації. Згідно тверджень Frankel та Sridhar [172], мікроструктура пітинга не є до кінця вивченою, таким чином моделі, що описують геометрію дна дефекту можуть бути неточними.

Для того, щоб якісно і кількісно охарактеризувати ранні стадії механізмів пошкодження у металах при корозії та циклічних навантаженнях, аналіз зображень морфології корозії може бути використаний як інструмент для прогнозування утворення тріщини в результаті зародження та росту пітингів [173]. Саме з цією метою проводиться пошук нових способів опису та створення моделей пітингів.

Нижче, на основі аналізу опублікованих даних розглянуто, узагальнено та співставлено відомі на сьогоднішній день моделі прогнозу пітингової корозії.

Більшість металів та сплавів, що широко використовуються у інженерних конструкціях, через їхні механічні властивості, піддаються впливу одного із найнебезпечніших видів корозивного руйнування – пітинговій корозії. Це призводить до пошкодження обладнання та значних втрат при обслуговуванні та ремонті. Попри те, що на даний момент є достатньо публікацій із тематики, що стосується природи пітингоподібних дефектів, точний механізм їх утворення є не до кінця зрозумілим. Таким чином ризик утворення дефектів може бути зведений до мінімуму, якщо у повній мірі дослідити та навчитись попереджувати такі явища, як пошкодження оксидної плівки на поверхні металів та сплавів. Також, дослідження у даному напрямку дають можливість контролю над певними процесами, що, власне, і призводять до деструкції матеріалів. Вирішенню цієї проблеми і присвячене дане дослідження, метою якого є оцінка та порівняння моделей для прогнозування пітингової корозії: методу скінченних елементів, методу Монте-Карло та методу коміркових автоматів [1].

1.3. Оцінка фізичних параметрів об'єкта

Під час пітингової корозії можуть утворюватися дефекти у вигляді виразок чи каверн відкритого типу або приховані під поверхнею напівпроникної мембрани із продуктів корозії. Пітинга, що називаються пітингами можуть мати напівсферичну, напівеліпсоподібну чи куполоподібну форму. Але, зазвичай, багатьом матеріалам та сплавам притаманне утворення глибоких чи вузьких дефектів неправильної форми із складною геометрією дна. Швидкість росту та форма пітинга залежить саме від виду матеріалу. Однак, характеристикою дефекту, що цікавить нас найбільше, є саме його глибина, оскільки перфорація зменшує товщину металу, а отже, і його ресурс при експлуатації.

Пітингова корозія характерна для металів і сплавів, які в певному середовищі знаходяться у пасивному стані, і полягає в руйнуванні з великою швидкістю окремих ділянок їх поверхні, що призводить до появи глибоких точкових пошкоджень (пітингів).

Еволюція пітингоподібного дефекту поділяється на три стадії:

1. Стадія зародження пітинга (утворення мікроділянок активного розчинення) починається при досягненні потенціалу пітингоутворення E_{no} у місцях дефектів оксидної плівки або гетерогенних включень у металі (рис. 1.1).

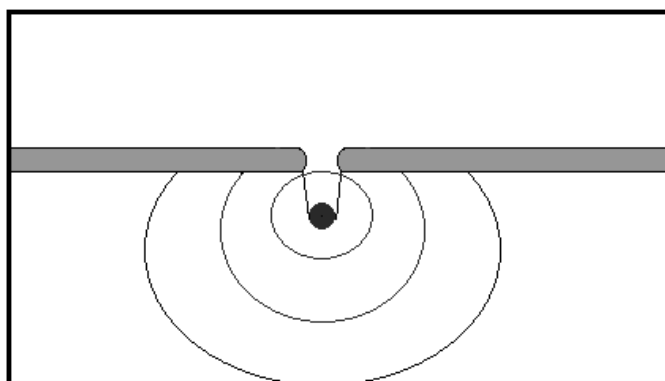


Рис. 1.1. Зародження пітинга за механізмом пошкодження пасивної плівки

Процес зародження відбувається через:

- проникнення агресивних аніонів у пасивний шар;
- розтріскування оксиду через значні внутрішні напруження, що пов'язані з різними об'ємами оксиду та металу і значною напругою електричного поля у тонких плівках під час поляризації;
- адсорбцію аніонів на поверхні з наступним витісненням адсорбованого кисню і зменшенням внаслідок цього товщини пасивного шару.

2. Стадія метастабільного росту – процес іонізації металу відбувається із значною швидкістю та супроводжується гідролізом, завдяки чому знижується pH середовища у пітингу та зростає швидкість розчинення оксиду. Концентрація розчину електроліту і його склад у глибині пітингу відрізняються від об'ємних (підвищена концентрація іонів металу та аніонів, зокрема, активаторів). Отже, створюються умови для відновлення гідроген-іонів, тобто корозії з водневою деполяризацією, з одного боку, та дифузійного гальмування розвитку пітингу, – з іншого.

3. Іноді наступною стадією стає репасивація пітинга (припинення росту) внаслідок зсуву потенціалу у пітингу в ділянку пасивності.

Таким чином, пітингова корозія виникає, якщо створені умови переходу металу в пасивний стан (наприклад, у розчині є окисники – хромати або нітрати та ін.) при одночасній присутності у корозійному середовищі іонів-активаторів у концентрації, що дорівнює критичній або перевищує її. Критична концентрація галогенід-іонів залежить від природи металу, наявності інших аніонів у розчині тощо [174].

Процес електрохімічної корозії, який виникає внаслідок контакту гетерогенної металічної поверхні з розчином електроліту, супроводжується перетіканням електричного струму від анодних ділянок до катодних і від катодних ділянок до анодних в електроліті. Пояснюється це початковою різницею катодної і анодної складових. Позначимо стаціонарні початкові

значення потенціалів аноду і катоду до замикання ланцюга через E_a^0 і E_k^0 , а омичний опір системи через R . При умові що $E_k^0 > E_a^0$ значення корозійного струму в момент замикання ланцюга визначається по закону Ома:

$$I_{поч.} = \frac{E_k^0 - E_a^0}{R} . \quad (1.33)$$

Потенціали електродів, через які проходить електричний струм, відрізняються від потенціалів електродів не навантажених струмом; замикання ланцюга в корозійному елементі приводить до зміни величин початкових потенціалів електродів. При умові, що омичний опір елементу R малий, значення корозійного струму $I_{поч.}$ після замикання ланцюга швидко падає і через певний час стає рівним постійній величині I , яка у багато разів менша від початкової [175].

Так як величина омичного опору R з плином часу змінюється мало, то значне зниження сили корозійного струму можна пояснити тільки зміщенням початкових потенціалів катоду E_k^0 і аноду E_a^0 до значення E_k і E_a (які називають ефективними потенціалами при значенні корозійного струму I , що встановлюється) таким чином, що різниця їх зменшується.

Вимірювання потенціалів електродів в умовах роботи корозійного елементу дійсно показує, що зі збільшенням густини протікаючого струму потенціал катоду стає меншим від початкового значення, а потенціал аноду – більшим. Зміщення потенціалів катоду і аноду позначають через ΔE_k і ΔE_a і називають, відповідно, катодною і анодною поляризацією.

Таким чином

$$E_k = E_k^0 - \Delta E_k; \quad E_a = E_a^0 + \Delta E_a; \quad (1.34)$$

Зменшення різниці початкових значень потенціалів корозійного елементу внаслідок зміщення потенціалів електродів при проходженні струму, що приводить до зменшення величини корозійного струму, а значить і швидкості корозії, називають поляризацією [176].

Зменшення здатності до поляризації електродів називається деполяризацією. Деполяризація збільшує швидкість корозійних процесів. Речовини і фактори, які зменшують деполяризацію електродів корозійного елементу, називаються деполяризаторами.

Явище поляризації пояснюється тим, що рух електронів в металічній частині елементу і іонів в розчині зазнає на своєму шляху опору. Частина цих опорів зв'язана з труднощами, які виникають при проходженні електрону через кристалічну решітку металу або іонів через розчин, які називаються омичними (R), вона незначно впливає на зменшення корозійного струму мікропар, оскільки є невеликою. Велике значення мають, так звані, поляризаційні опори (P), зв'язані з неможливістю миттєвої асиміляції електронів катодними деполяризаторами і переходу позитивних іонів металу із металічної решітки в розчин.

За ступенем здатності електрода до поляризації можна судити про швидкість протікання корозійного процесу. Якщо здатність електрода до поляризації невелика й корозійний процес мало гальмується

$$I = \frac{(E_k^0 - \Delta E_k) - (E_a^0 + \Delta E_a)}{R + P}, \quad (1.35)$$

ΔE_k і ΔE_a невеликі, значить величина струму I велика і, відповідно, швидкість корозії велика. Якщо P велике, то і величина струму I мала і швидкість корозії також мала. Якщо ж при збільшенні густини струму відбувається велике зміщення потенціалів, то це вказує на те, що корозійний процес сильно гальмується. Таким чином, про кінетику електродних процесів найбільш повно можна судити за залежністю між зміщенням потенціалу електрода й величиною густини струму [177].

Основні причини анодної поляризації. Розрізняють три основні випадки:

1. Перенапруга іонізації металу.

Анодний процес електрохімічної корозії металів полягає в іонізації металу, тобто в переході іон-атому із кристалічної решітки в розчин з

утворенням гідратованих іонів. Якщо при протіканні анодного процесу вихід іонів металу в розчин не встигає за відводом електронів, негативний заряд на металічній обкладці подвійного шару зменшиться, а потенціал металу зсунеться в позитивну сторону. Цей вид анодної поляризації прийнято називати перенапругою іонізації металу.

2. Концентраційна поляризація.

Через недостатньо швидкий ввід іонів металу, що перейшли в розчин, підвищується концентрація цих іонів в прианодній зоні. Більш висока концентрація іонів металу біля поверхні аноду, ніж в розчині, пояснюється сповільненістю дифузії іонів металу. Зміщення потенціалу металу з цієї причини прийнято називати концентраційною поляризацією.

Збільшення концентрації іонів металу в прианодній зоні електроліту в 10 разів викликає зміну потенціалу на 59 мВ для одновалентних металів, або на 29 мВ для двохвалентних металів. Оскільки розчинність продуктів корозії технічних металів, особливо в нейтральних середовищах, невелика, то значної концентраційної поляризації аноду корозійного елемента чекати не приходиться.

3. Анодна пасивність.

Поляризація аноду може викликатися також утворенням пасивних плівок на поверхні металу. При певних умовах (при наявності в розчині окислювачів і відсутності іонів-активаторів) анодна поляризація полегшує настання пасивного стану і іонізація металу сильно гальмується. Цей процес супроводжується значною анодною поляризацією ΔE_a , яка в деяких металів може перевищувати значення 1В [178].

1.4. Класифікація коміркових автоматів

КА можна поділити на синхронні та асинхронні, детерміновані та імовірнісні, рухомі та нерухомі, однорідні і неоднорідні, прості абстрактні і складні, які точно описують реальні системи.

У синхронних КА всі комірки переходять у новий стан одночасно за сигналом глобального таймера. При цьому в якості вхідних станів використовуються старі стани сусідніх комірок. У асинхронних КА комірки переходять у новий стан у випадковому порядку, причому новий стан комірки відразу може використовуватися її сусідами як вхідний.

Рухомі КА характеризуються можливістю зміни положення комірки в решітці під час еволюції системи. У нерухомих КА положення клітини під час еволюції залишається постійним.

У детермінованих КА стан комірки α_{in+1} в наступний момент часу однозначно визначається станом цієї комірки і її найближчих сусідів у попередній момент часу. У цьому випадку стан даного елемента в момент часу $n + 1$ є однозначною функцією F від двох змінних - стану цього елемента і суми станів його найближчих сусідів у попередній момент часу n . При такому визначенні комірковий автомат не має пам'яті. КА з пам'яттю можна отримати, припустивши, що функція F залежить, наприклад, також від стану елемента в ще більш ранній момент часу.

КА, в яких стани комірок в наступний момент часу визначаються на основі деяких ймовірностей, називаються імовірнісними КА (ІКА). У класичних ІКА правила переходів мають абстрактний характер і не пов'язані однозначно з реальними процесами, що відбуваються в модельованій системі. У таких автоматах при моделюванні процесу для кожної комірки датчиком випадкових чисел генерується випадкове число Q ($0 < Q < 1$), що порівнюється з імовірністю w реалізації цього процесу. Якщо $Q < w$, то процес реалізується [179].

Для вирішення найбільш складних завдань типу "реакція – дифузія – конвекція" з урахуванням флуктуацій був розроблений метод імовірнісного коміркового автомата з застосуванням процедури Монте-Карло (ІКА-МК). Комірковий автомат є регулярною решіткою, що складається з $N_2 = N_0$ елементарних комірок. Форма решітки може бути не тільки квадратна, а й

прямокутна з сильно витягнутими комірками. Кожна клітинка характеризується набором цілих чисел: числом молекул відповідного сорту в даній клітинці (наприклад, n_A , n_B , n_C в разі трьох сортів молекул A , B і C) і своїми цілочисельними координатами (наприклад, i і j). Клітинці приписується також певний об'єм V_m і лінійний розмір $l = (V_m)^{1/3}$. Об'єм V_m використовується при заданні ймовірностей протікання хімічних реакцій в комірках. Усі комірки вважаються гомогенними (однорідними).

Іноді використовуються правила, записані у вигляді звичайних диференціальних рівнянь (клас КА-ЗДР). У цьому випадку стани комірок задаються набором змінних, значеннями яких можуть бути будь-які дійсні числа. Для таких автоматів диференціальні рівняння розв'язуються для кожної комірки окремо протягом фіксованого відрізка часу, при цьому кожна клітинка може мати різні початкові умови. Цей клас КА дуже щільно прилягає до диференціальних рівнянь в частинних похідних.

Моделі типу КА-ЗДР займають проміжний стан між КА і ІКА, а також між простими КА і ДР в частинних похідних. Основною ідеєю КА-ЗДР є розбиття модельованої області на рівновеликі комірки і розв'язання системи ЗДР незалежно в кожній клітинці з різними початковими умовами. У деяких моделях просторове розташування комірок неістотне, а в інших кількість сусідніх комірок і розмірність простору відіграють вирішальну роль (випадки поширення хвиль або виникнення стаціонарних просторових структур у нерухомому середовищі). У моделях КА-ЗДР передбачається, що клітинка містить дуже велику кількість частинок, що дозволяє застосовувати ЗДР і неперервні функції. Ця обставина залишає тільки один спосіб для моделювання дифузії, а саме просте опосередкування концентрації по сусіднім коміркам [180].

Варіюючи різні параметри, можна отримати КА необхідної конфігурації. Гнучкість конфігурації та універсальність обчислень забезпечили високу популяризацію коміркових автоматів у різних сферах. Свобода у виборі параметрів конфігурації дуже зручна для використання, але

це накладає додаткову складність у класифікації та систематизації знань теорії коміркових автоматів. Тим не менше, найбільш використовуване на практиці лише невелике сімейство конфігурацій коміркових автоматів. Як правило, кожен з них має свою назву. Тут наведено лише невеликий список найбільш використовуваних варіантів конфігурацій.

Мозаїчний КА, що використовує у локальному правилі кожного елемента не тільки стан елемента та його сусідів, але і значення загального вхідного параметра, який може змінюватися час від часу. Зміна цього параметра веде до перевизначення набору правил зміни станів у всьому просторі елементів КА. Якщо з будь-якого початкового стану можна привести комірковий автомат в будь-яку задану конфігурацію шляхом варіювання значення загального вхідного параметра, такий КА називають повним.

Ітеративний КА, в якому лише один елемент використовує для зміни свого стану значення вхідного параметра.

Односторонній комірковий автомат. Такий автомат припускає лише односторонню взаємодію елементів. Наприклад, в одновимірному масиві елементів значення кожного елемента залежить лише від його стану і від стану лівого (або правого) сусіда. Незважаючи на удавану вироджуваність звичайного КА, односторонні КА досить універсальні і використовуються для розпізнавання мовних форм.

Л-система. Цей тип КА використовується для моделювання біологічних систем. Це динамічні КА (як правило, одно- чи двовимірні), в яких з часом один елемент може замінитися декількома або може бути видаленим із системи у відповідності з заданими правилами.

Відмовостійка система. У таких системах моделюється робота КА в реальних умовах: з деякою ймовірністю кожен елемент КА може перейти в стан, що не відповідає локальному правилом. Завданням є створення алгоритмів, для яких робота КА буде правильною в незалежності від допущених помилок.

Існують додаткові властивості КА, що описують важливі характеристики таких систем. Ці властивості дозволяють ввести більш детальну класифікацію великої кількості коміркових автоматів.

КА називають інвертуючим, якщо існує набір локальних правил, що дозволяє однозначно привести КА з будь-якого стану в попередній. Тобто, якщо за поточним станом всіх елементів коміркового автомата можна визначити його стан в попередній момент часу.

Стан усіх елементів коміркового автомата (конфігурація КА) називається «Райським садом», якщо така конфігурація може виникнути лише як початкове значення в будь-якій еволюції коміркового автомата. Відсутність такої конфігурації означає, що даний КА – епіморфний [181].

1.5. Висновки

Проведено огляд та критичний аналіз літературних джерел з питань прогнозування пітингової корозії та методів моделювання швидкості росту та параметрів пітингоподібних дефектів.

Подано короткі відомості про природу виникнення дефектів, оцінено вплив локальних корозійних уражень на довговічність металічних конструкцій.

Розглянуті, узагальнені та співтавлені відомі на сьогоднішній день моделі та методи прогнозу пітингової корозії. Показано, що область застосування методів прогнозу залежить від конкретних умов перебігу корозії. Математичне моделювання КА частіше застосовується у фундаментальних дослідженнях для встановлення закономірностей перебігу корозійних процесів у досліджуваній системі. Попри це, метод КА ще не забезпечував повною мірою коректне відтворення структур пітингів та узгодження із реальними процесами пітингової корозії, що супроводжують перехід із одного етапу розвитку пітинга (стадії метастабільного росту) до етапу його репасивації (стадії стабільного росту). Саме тому дисертаційна робота присвячена вирішенню даної задачі.

РОЗДІЛ II

РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДУ МОДЕЛЮВАННЯ РОЗВИТКУ ПІТИНГОПОДІБНИХ ДЕФЕКТІВ

Другий розділ присвячено розробленню моделі із використанням методу коміркових автоматів для моделювання розвитку такої динамічної системи як ріст пітингоподібних дефектів на поверхні металів та сплавів. Для цього значну увагу приділено питанню зниження обчислювальної складності процесу моделювання, шляхом застосування удосконаленого підходу на базі коміркових автоматів із застосуванням сусідства фон Неймана II-го порядку (12 найближчих сусідів із оточення комірки) для відтворення процесів зародження та росту пітингової корозії.

2.1. Параметри продуктивності

Широкий спектр інженерних задач описується диференціальними рівняннями у частинних похідних. При розв'язуванні цих рівнянь основною проблемою є точність опису досліджуваних процесів та усунення такого явища, як накопичення помилок. Існує багато шляхів досягти цього, кожен з яких має свої переваги та недоліки. Один із підходів базується на переході від диференціальних рівнянь у частинних похідних до еквівалентних звичайних диференціальних рівнянь, які можна розв'язувати, використовуючи стандартні підходи, такі як скінченні різниці. Метод скінченних елементів є хорошим вибором для розв'язування диференціальних рівнянь у частинних похідних над комплексними областями чи тоді, коли бажана точність варіюється по всій області. Таким чином, цей метод є потужним інструментом для чисельного вирішення широкого діапазону проблем, у тому числі і опису процесів пітингової корозії.

Метод скінченних елементів є чисельним методом для вирішення задач, що описуються диференціальними рівняннями у частинних похідних.

Його можна поділити на три етапи: дискретизацію, апроксимацію та збір даних [182].

Фундаментальною концепцією методу скінченних елементів є те, що неперервна функція може бути апроксимована за допомогою дискретної моделі. Цей процес називається дискретизацією. У даному методі аналізу комплексна область визначається неперервною функцією, згаданою вище, що дискретизується на прості геометричні форми, що називаються скінченними елементами (рис. 2.1). Варто звернути увагу, що межі скінченного елемента мусять покривати весь простір чи область, які досліджується. Кожен елемент має кінцеві точки чи кути, що називаються вузлами.

Дискретна модель складається із одного або кількох інтерполяційних многочленів і кожен елемент визначається із використанням інтерполяційної функції, щоб описати його поведінку між вузлами через елемент. Степінь многочлена залежить від числа вузлів, що належать елементу.

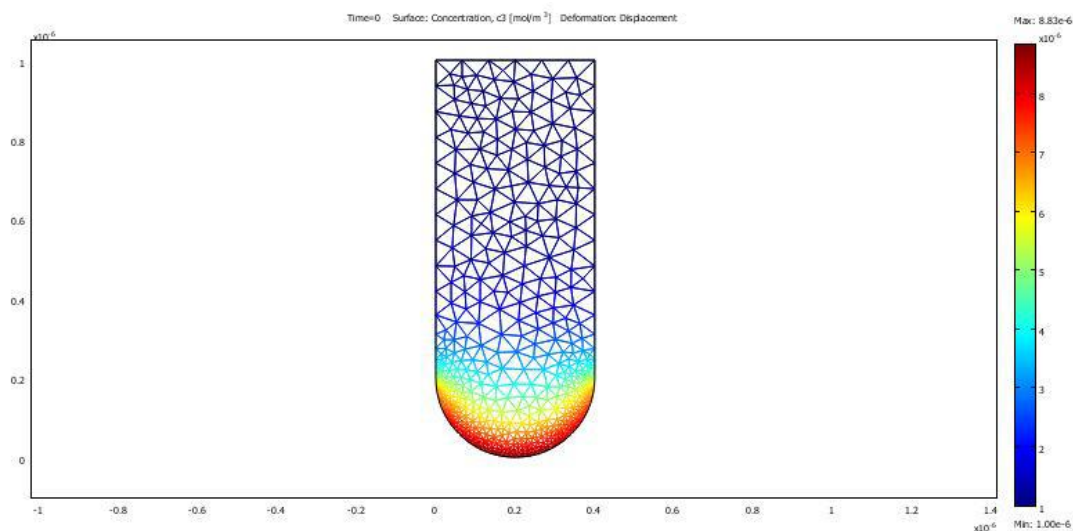


Рис. 2.1. Зображення поділу схематичного пітинга на окремі елементи

Поліноми описують характеристики та зв'язки у досліджуваній системі. Також встановлюються набори рівностей для скінченних елементів. Описані функціями скупчення іонів виражаються у матричних рівняннях.

Заключним етапом є процес поєднання. Суть його полягає в упорядкуванні системи рівнянь у загальне рівняння, що описує систему у

всій області. Іншими словами – необхідно поєднати локальні рівняння, що описують окремі елементи, що пов’язані між собою [183].

Побудова моделі при використанні методу скінченних елементів складається із наступних етапів:

- визначення набору вхідних даних;
- визначення констант;
- побудова геометрії системи;
- визначення області та її меж;
- поділ досліджуваної області на окремі елементи;
- поєднання та розв’язок рівнянь, що описують елементи системи;
- обробка та оцінка результатів моделювання.

У методі скінченних елементів процес пасивного транспорту іонів у полі електрохімічного потенціалу, описується рівнянням Нернста-Планка, згідно якого потік заряджених іонів, пропорційний градієнту електрохімічного потенціалу у напрямку x та залежить від рухливості u та концентрації C іонів:

$$I = -uRT \frac{dc}{dx} - uCzF \frac{d\varphi}{dx}, \quad (2.1)$$

де z – заряд іона;

F – стала Фарадея ($96485 \text{ Кл} \times \text{моль}^{-1}$);

R – універсальна газова стала ($8,314 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$);

T – абсолютна температура (298К);

φ – електричний потенціал.

Модель передбачає знаходження розподілу концентрації пітингів та побудову поляризаційних кривих. Та, на даний момент, при її використанні немає можливості прогнозувати ріст окремого пітинга, зокрема враховувати його перехід від активного до пасивного стану.

Дифузія є процесом, під час якого часточки рухаються під впливом градієнту концентрації. Вони переміщуються із ділянки, де концентрація

вища, до тієї області, де вона є меншою. Розглянемо два випадки дифузії: стаціонарний та нестаціонарний.

Стаціонарна дифузія відбувається, коли немає ніяких змін у концентрації реагенту із плином часу. Потік, у випадку стаціонарної дифузії, описується першим законом Фіка [184]:

$$J(x) = -D \frac{dC(x)}{dx}, \quad (2.2)$$

де $J(x)$ – швидкість переміщення молекул крізь одиницю об'єму

(моль \times м $^{-2}\times$ с $^{-1}$) у напрямку x ,

D – коефіцієнт дифузії (м $^2\times$ с $^{-1}$),

$\frac{dC(x)}{dx}$ – градієнт концентрації.

Знак ‘–’ використовується, оскільки має місце дифузія із області, де концентрація є вищою, до області, де вона є нижчою.

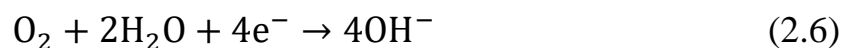
Другим видом дифузії є нестаціонарна дифузія, або перехідний стан. Це процес, у якому концентрація частинок у будь-якій ділянці об'єму змінюється із часом. У цьому випадку, вона описується другим законом Фіка:

$$\frac{dC}{dt} = -D \frac{d^2C}{dx^2}. \quad (2.3)$$

Для спрощення у початковій моделі враховується лише процес при якому утворення газоподібного водню описувалось наступним чином:



Також враховуються катодні реакції, як показано нижче [185–198]:



де густина струму, відповідно рівна:

$$i_1 = i_{01} \exp\left[-a_1 F \frac{(V_m - V)}{RT}\right], \quad (2.8)$$

$$i_2 = i_{02} [\text{O}_2] \exp\left[-a_2 F \frac{(V_m - V)}{RT}\right], \quad (2.9)$$

$$i_3 = i_{03} [\text{Me}^{n+}] \exp\left[-a_3 F \frac{(V_m - V)}{RT}\right], \quad (2.10)$$

де V_m – електричний потенціал некородованого металу, V – електричний потенціал всередині пітинга, $i_{01} = 8 \times 10^{-10} \text{ м Амоль}^{-1}$, $i_{02} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ м Амоль}^{-1}$, $i_{03} = 1,57 \times 10^{-10} \text{ м Амоль}^{-1}$, та $a_1 = a_2 = a_3 = 0,5$. $[O_2]$ – концентрація кисню у розчині. Однак, існує граничне значення розчинності кисню із атмосферного повітря у рідкій фазі:

$$i_{O_2} = \frac{1}{\frac{1}{i_2} + i_{LimO_2}}, \quad (2.11)$$

де $i_{LimO_2} = 2 \times 10^{-2} \text{ м Амоль}^{-1}$.

Відповідно, до закону Фарадея [196], кінетика описується наступним чином [197]:

$$J_{H_2O} = \frac{i_1}{F} = \frac{i_{01}}{F} \exp \left[a_1 F \frac{(V_m - V)}{RT} \right], \quad (2.12)$$

$$J_{O_2} = \frac{i_{O_2}}{4F} \exp \left[a_2 F \frac{(V_m - V)}{RT} \right], \quad (2.13)$$

$$J_{Me^{n+}} = \frac{i_3}{F} = \frac{i_{03}[Me^{n+}]}{F} \exp \left[a_3 F \frac{(V_m - V)}{RT} \right], \quad (2.14)$$

Цими рівностями визначається швидкість реакцій у моделі. Сумарне рівняння виглядає наступним чином:

$$J_{Sum} = J_{H^+} + J_{H_2O} + J_{O_2Lim} + J_{Me^{n+}}. \quad (2.15)$$

У моделі, що базується на методі скінченних елементів, врахована максимальна кількість відновних реакцій.

Рівень pH визначається наступним чином:

$$pH = -\log_{10}(0.001 \times \text{abs}[H^+]). \quad (2.16)$$

Концентрація, всередині дужок множиться на коефіцієнт $0,001$ із тієї причини, до Дм^3 конвертуються у м^3 . Після розчинення металу у активній області, можна розрахувати швидкість корозії у цій області [198].

$$\text{CorRate} = \frac{J_{diss} N_{Atomic}}{\rho n}, \quad (2.17)$$

де N_{Atomic} – відносна молярна маса металу;

ρ – щільність металу;

n – к-сть електронів у металі, після реакції окиснення.

J_{diss} – швидкість розчинення металу, визначається як:

$$J_{\text{diss}} = \frac{i_4}{2F} = \frac{0.25 \times i_{04}}{F} \exp \left[a_4 F \frac{(V_m - V)}{RT} \right], \quad (2.18)$$

$$(i_{04} = 2,7 \times 10^{11} \text{mAмоль}^{-1}, a_4 = 1). \quad (2.19)$$

Модель розглядає реакції лише всередині пітинга, нехтуючи процесами, що відбуваються ззовні.

На рис. 2.2 представлено тривимірну модель симуляції методом скінченних елементів.

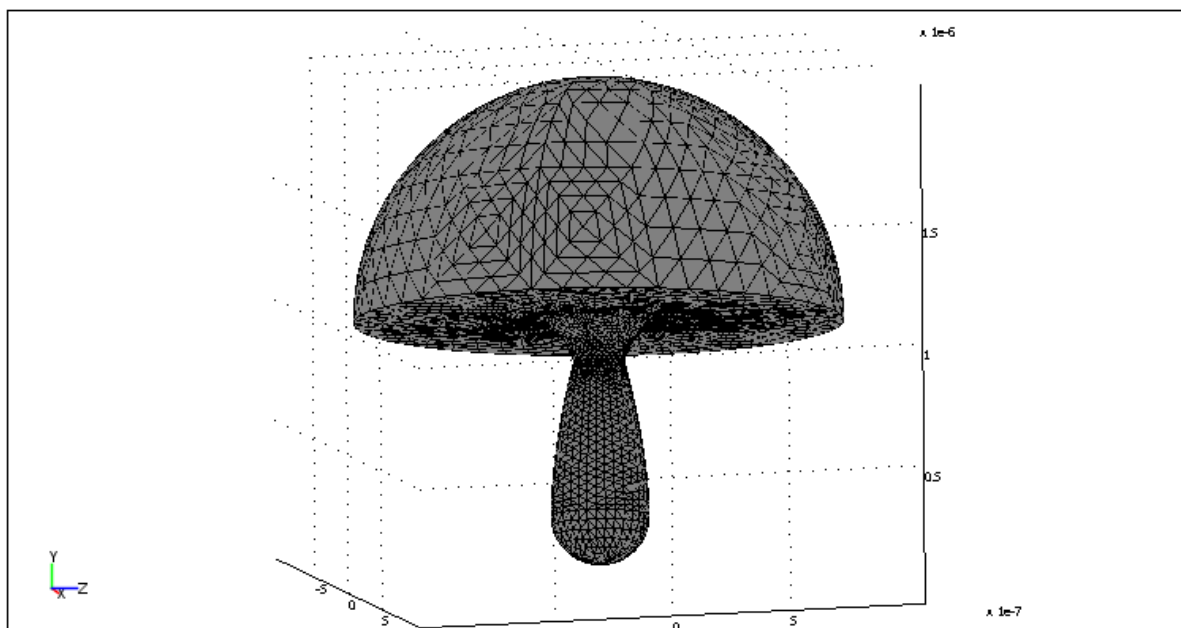


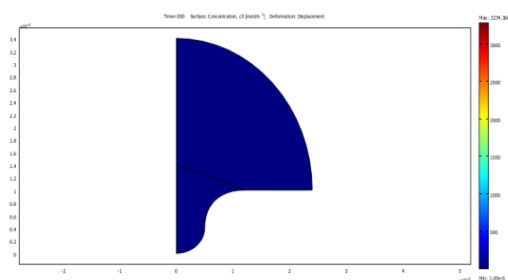
Рис. 2.2. Тривимірна модель дефекту із врахуванням накопичених на поверхні продуктів реакції, отримана методом скінченних елементів

Як видно із малюнка – система має грибоподібну форму, ‘ніжка’ якого відповідає, власне, порожнині пітинга, а ‘шапка’ – продуктам корозії у товщі агресивного середовища (електроліту).

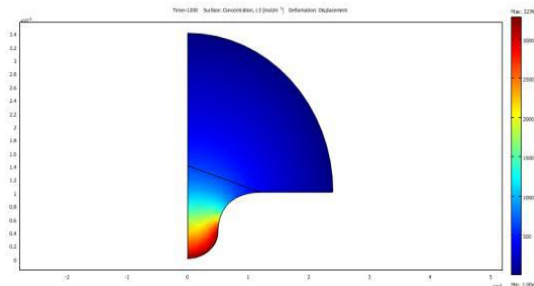
На рис. 2.3 показано розподіл іонів металу у самому пітингу по поверхні зразка [199].

Суть моделювання методом Монте-Карло, полягає у тому, що фізичному явищу ставиться у відповідність імовірнісний процес, який його імітує та характеризує його динаміку, тобто: кожному елементарному акту ставиться у відповідність певна імовірність його здійснення. Згодом цей процес реалізується із допомогою набору випадкових чисел. Значення

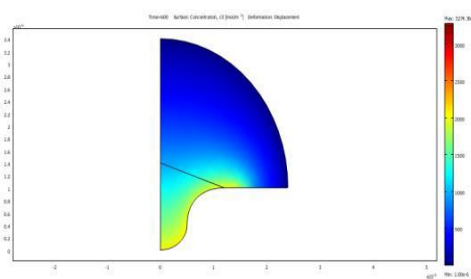
модельованих фізичних величин знаходяться усередненням багатьох реалізацій процесу при симуляції.



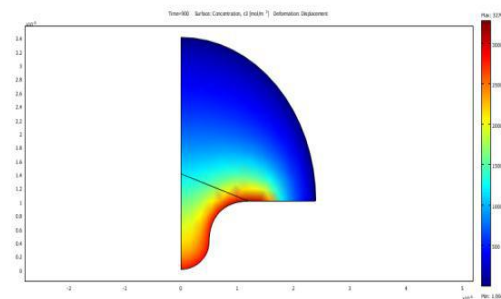
(a) 300 секунд



(б) 600 секунд



(в) 900 секунд



(г) 1200 секунд

Рис. 2.3. Геометричне представлення концентрації іонів металу всередині та ззовні пітинга

В основі моделі симуляції пітингової корозії на базі методу Монте-Карло лежить тунельний механізм. Моделюється два дві стадії росту пітингоподібних дефектів – стабільна стадія росту та метастабільна. Наслідком утворення стабільного пітингу, змодельованого даним підходом є отримання пітинга напівсферичної форми із унікальною фрактальною розмірністю $D_f=1,2$. Проте, при детальнішому розгляді – проявляються особливості мультифрактальності. І навпаки, для нестабільних пітингів, відповідні їм умови, свідчать про нестабільний ріст та нерівномірний профіль внутрішньої поверхні із фрактальною розмірністю $D_f=1,3$. Третім параметром, на якому базується моделювання є контрольована дифузія часток із dna пітинга у агресивне середовище.

Модель, запропонована Kaesche та Baumgiirtner [200], ґрунтується на припущенні, що елементарні події як розчинення атомів металу є миттєвими та випадковими та називається ‘кристалографічним тунелюванням’, яке зображено на рис. 2.4.

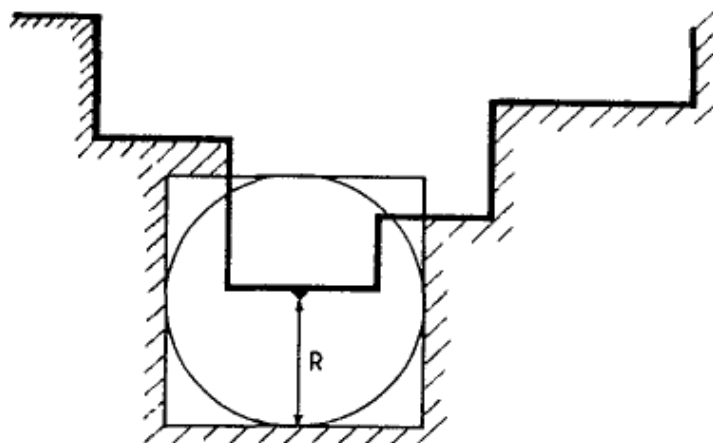


Рис. 2.4. Схематичне представлення тунелю у симуляції із радіусом R

Існуючі двовимірні моделі передбачають що імовірність розчинення окремої ділянки системи P , змінюється в діапазоні від 0 до 1 і її можна задавати при моделюванні, згідно припущень про її значення. Однак, найчастіше її приймають рівною 1 ($P=1$). Довільне значення радіуса R варіює у межах від 0 до максимального значення $R_{max}=R_0 \exp(kV)$, де V – значення прикладеного електрохімічного потенціалу, R_0 – відображає природу електроліту та активність корозії у електроліті, а k – це константа. При виборі V , мається на увазі, що ріст пітинга відбувається під впливом прикладеного потенціалу.

Згодом, квадратна геометрія інтерполюється, починаючи від диска, із радіусом R та будується ‘тунель’ для елементарної ділянки розчиненого металу. Таким чином, для кожного початкового кроку, нові поверхні будуються як активні ділянки, поки не створиться дефект (рис. 2.5). У практичному розумінні – симуляція проводиться двома шляхами. Перший – процес розчинення, описаний вище, проводиться через параметричне дослідження, згідно перевірки спроможності моделі

враховувати фізико-хімічні параметри. Другий – реакції репасивації, що проводяться при фіксованому кроці ітерування на активних чи пасивних поверхнях. На практиці надається перевага імовірності P_r розчинення попередньо побудованих поверхонь. Вибір P_r між 0 та 1 дозволяє контролювати процеси репасивації.

Моделювання дифузійних процесів методом Монте-Карло відбувається наступним чином. Обирається частинка, рух якої необхідно описати. Суть моделювання полягає у випадковому виборі зміщення частинки на величину Δx , розподілену рівномірно у інтервалі $(-1,1)$. Визначається число кроків. Значення зміщення на i -му кроці описується із допомогою функції Δx , яка повертає вектор, що складається із випадкових чисел, рівномірно розподілених у інтервалі $(-1,1)$. Координати частинки x_n після певної кількості ітерацій визначаються наступним чином:

$$x_k = x_{k-1} + \Delta x_{k-1}. \quad (2.20)$$

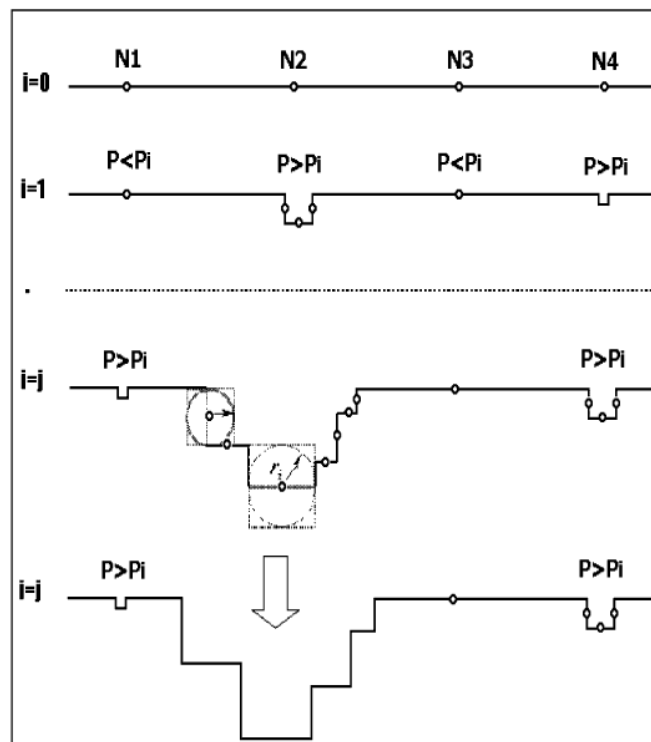


Рис. 2.5. Схематичне покрокове зображення здійснення процедури моделювання пітингоподібного дефекту на поверхні металу їх застосуванням методу Монте-Карло

На рис. 2.6 та рис. 2.7 показано моделювання дифузійних процесів іонів розчиненого металу методом Монте-Карло.

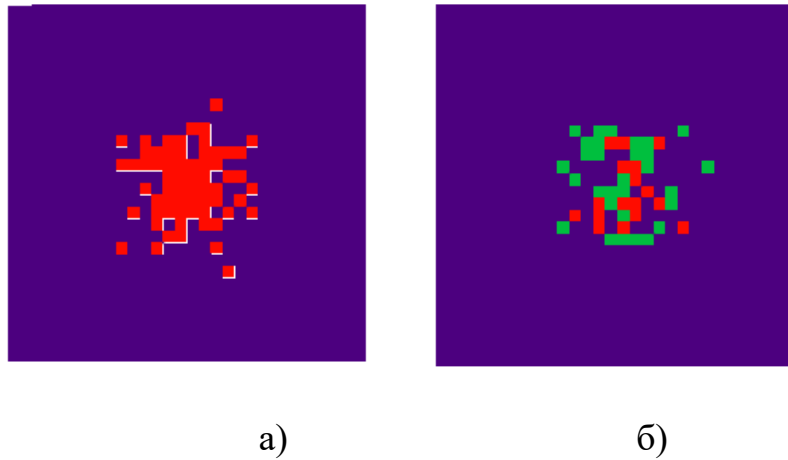


Рис. 2.6. Моделювання дифузійних процесів методом Монте-Карло. На малюнку б) показано збільшення кількості атомів на одиницю площі

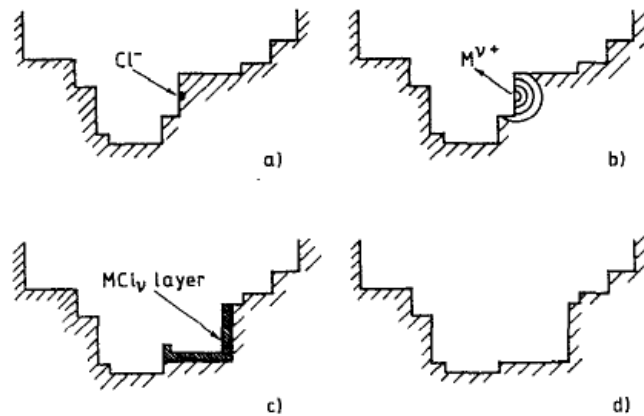


Рис. 2.7. а) початкова стадія руйнування пасивної плівки – зародження дефекту; б) окиснення; с) формування сольової плівки; д) фінальна стадія руйнування

Дифузія описується у вигляді міграції, під якою розуміється процес, у якому заряджені частинки переміщуються під дією градієнту потенціалу:

$$\nabla P = \frac{V}{x}, \quad (2.21)$$

де V – потенціал,

x – відстань.

Іони переміщаються під дією статичної електричної сили у залежності від величини їхнього заряду. Потік іонів, під час міграції, описується наступним чином:

$$\varphi_{mig} = \frac{zFDvC(x)}{RT}, \quad (2.22)$$

де z – заряд іона;

F – стала Фарадея ($96485 \text{ Кл} \times \text{моль}^{-1}$);

D – коефіцієнт дифузії;

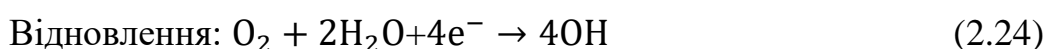
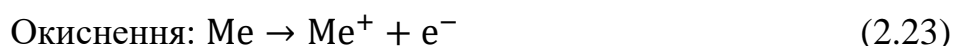
R – універсальна газова стала ($8,314 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$);

T – абсолютна температура (298К);

v – швидкість іонів;

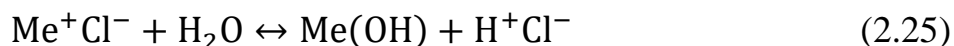
$C(x)$ – концентрація іонів.

Хімічні процеси, що відбуваються при пітинговій корозії, описуються у спрощеному варіанті, враховуючи особливості даного методу.



Масо-перенос усередині пітинга вважається обмеженим. Висока концентрація кисню призводить до прискорення розчинення металу всередині порожнини пітинга.

Іони хлору мігрують до ділянок, де метал розчиняється із більшою швидкістю всередині пітинга. Зростання їх концентрації описується наступним чином:



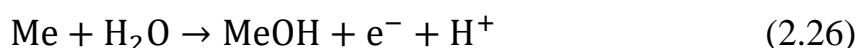
Різниця концентрацій іонів гідрогену, що виникає всередині пітингу та на його поверхні, приймається як визначальний фактор руйнації при поверхневій корозії.

Особливістю моделей, в основі яких лежить метод коміркових автоматів є те, що опис будь-яких процесів можна здійснювати як імовірнісним методом, так і задаючи їх у вигляді диференціальних рівнянь,

підбираючи той варіант, який забезпечить найвищу точність результатів моделювання.

З огляду на це, висувається припущення, що дифузія електроліту є контрольованою, тобто відбувається рівномірне розчинення системи «метал/агресивне середовище» та ігноруються будь-які хімічні зміни у процесі розчинення.

Анодне розчинення металу після катіонного гідролізу у кислому чи нейтральному середовищі:

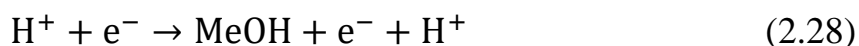


Анодне окиснення металу:



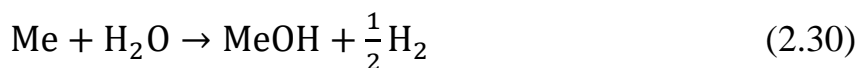
призводить до формування продуктів корозії на поверхні матеріалу.

Поєднання катодних реакцій із відповідним зменшенням іонів гідрогену чи води:



залежить від кислотності середовища. Анодні (катодні) реакції із зростанням кислотності (лужності) можуть призвести до неоднорідності рівня pH у агресивному середовищі.

На противагу, коли мають місце електрохімічні реакції, які одночасно відбуваються на певних ділянках поверхні, то вони компенсуються і не виникає змін кислотності чи лужності [178].



Нижче наведено декілька варіантів змодельованих пітингоподібних дефектів, отриманих різними групами вчених (рис. 2.8 та рис. 2.9).

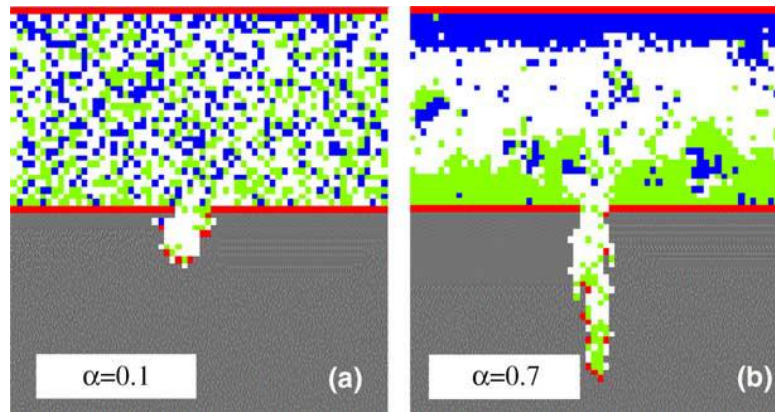


Рис. 2.8. Форма пітинга, отримана у 2D-моделі симуляції Малкаєм та Баро (Malki, Baroux) [203]

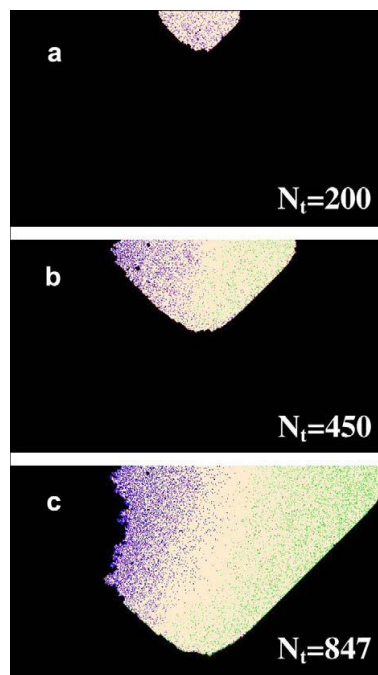


Рис. 2.9. Форма пітинга, отримана у 2D-моделі симуляції Вотріном та співавторами (Vautrin-Ul) [197]

2.2. Опис моделі із використанням методу коміркових автоматів

Комірковий автомат K – це впорядкована множина з чотирьох компонентів:

$$K = \langle Z^d, N, A, \varphi \rangle,$$

де Z^d – множина d -мірних векторів з цілочисельними координатами – комірковий простір;

N – скінченна множина потужності m векторів з Z^d :

$$N = \{n_i | n_i = (x_{1i}, \dots, x_{di}), \exists n_i = 0\}, \quad i = 1, \dots, m,$$

з нульовим вектором – шаблон сусідства комірки;

A – скінченна множина потужності k станів комірки з виділеним станом спокою \emptyset – алфавіт коміркового автомата;

φ – локальна функція переходів, визначена в дискретні моменти часу, яка змінює стани комірки, що є нульовим елементом в шаблоні, залежно від стану комірок, що складають шаблон сусідства $\varphi: A^m \rightarrow A$; при цьому $\varphi(\emptyset, \emptyset, \dots, \emptyset) = \emptyset$. Стан усіх комірок в момент часу t створює поточну конфігурацію $c_t: Z^d \rightarrow A$.

Застосування локальної функції переходів до поточної конфігурації задає глобальну функцію переходів $c_{j+1} = g(c_j)$. Впорядкована сукупність конфігурацій, що отримується з початкової послідовним застосуванням глобальної функції переходів, утворює еволюцію e коміркового автомата: $e = \langle c_0, c_1, \dots, c_s \rangle$.

Тобто КА – дискретна динамічна система, що є сукупністю однакових комірок, однаковим чином сполучених між собою. Всі комірки утворюють, так звану, решітку коміркового автомата. Решітки можуть бути різних типів, відрізняючись як розмірністю, так і формою комірок. Кожна клітинка є скінченим автоматом, стани якого визначаються станами сусідніх комірок і, можливо, її власними станами [198].

Відзначимо, що в КА, як в обчислювальних моделях, не розглядаються вхідні і вихідні дії. При апаратній реалізації КА зазвичай називають однорідними структурами.

КА в загальному випадку характеризуються наступні властивостями.

1. Зміна значень всіх комірок відбуваються одночасно після обчислення нового стану кожної комірки решітки.
2. Решітка однорідна. Неможливо відрізнити жодні два місця на решітці по ландшафту.

3. Взаємодії локальні. Лише навколишні комірки (як правило, сусідні) здатні вплинути на дану клітинку.

4. Множина станів комірки кінцева.

Для отримання різних конфігурацій КА, прийнято варіювати наступними параметрами:

Стани елементів. У кожний момент часу кожен елемент КА приймає один стан зі скінченного набору станів. У залежності від цих станів в наступний момент часу набір елементів може прийняти новий стан. Якщо для елементів КА множини можливих станів відрізняються, такий комірковий автомат називається полігенним. Але на практиці використовуються комірки з еквівалентною множиною можливих станів алгебраїчною структурою – лінійні КА.

Геометрія. Елементи можуть бути геометрично розташовані різноманітним чином. Розмірність простору може бути довільною, а число елементів – як нескінченим, так і скінченим. В останньому випадку виникає додаткова міра свободи в граничних умовах. Вони можуть бути різними, але на практиці використовують постійні у часі (найчастіше – нульові) або періодичні крайові умови. У динамічних КА геометрія може змінюватися з часом, а якщо геометрія різна на різних ділянках простору, такі коміркові КА називають неоднорідними [199].

Сусідство. Сусіди – це елементи, від яких залежить елемент КА. Стан елемента в наступний момент часу обчислюється із стану самого елемента і його сусідів. Сусідство у більшій мірі визначається геометрією КА. Для різних цілей можлива зміна числа вхідних станів елемента. Якщо для кожного елемента КА число входів і виходів однакове, такий КА називається збалансованим.

Локальне правило. Відповідно до локального правила змінюється стан елемента КА протягом часу. КА, в якому локальні правила різні для різних елементів, називається різнорідним. Локальне правило може бути недетермінованим, тобто змінюватися в часі або мати випадкову природу.

2.3. Розроблення методу моделювання

Комірковий автомат з моменту свого виникнення до теперішнього часу залишається унікальним математичним об'єктом. Незвичайність такого об'єкта полягає в тому, що глобальна поведінка описується в термінах локального взаємодії найпростіших елементів однорідної структури. У застосуваннях комірковий автомат виступає і як засіб моделювання широкого кола явищ – від фізичних до соціальних, і як алгоритмічно універсальна обчислювальна модель.

У зв'язку з цим універсальність КА можна розглядати з двох позицій. У першому випадку КА є універсальним, якщо він моделює поведінку інших КА із заданими параметрами. Інший підхід – алгоритмічний. Тут КА є універсальним, якщо він моделює універсальну машину Тюрінга.

Завдяки своїй гнучкості та універсальності, КА знайшли визнання в теорії штучного інтелекту, в самовідтворюваних моделях, мікро- і макробіології, в системах розпізнавання мови і зображень, в розподільчих системах в умовах «інформаційного голодування».

Представляє інтерес дослідження КА з мінімальними значеннями параметрів.

Особливістю коміркових автоматів є можливість одночасної (паралельної) зміни стану всієї системи, в той час як кожна її ділянка взаємодіє тільки із своїми безпосередніми сусідами. Ця властивість дозволяє застосовувати методи декомпозиції при моделюванні, тобто пов'язати події, що відбуваються на мікрорівні, із змінами модельованого об'єкту на макрорівні. Коміркові автомати широко застосовуються для моделювання систем, в яких важливу роль відіграє просторова взаємодія між елементами [200].

Підхід на базі коміркових автоматів використовується для симуляції процесів пітингової корозії [201–203], так як із його допомогою можна досягти високої точності відтворення реальних фізичних процесів.

Комірковий автомат – дискретна динамічна система, представлена сукупністю еквівалентних комірок, однаковим чином сполучених між собою. Всі комірки утворюють, так звану, решітку коміркового автомата. Решітки коміркового автомата можуть бути різних типів, мати різну розмірність та форму комірок.

Кожна з цих комірок є скінченним автоматом, стани якого визначаються станами сусідніх комірок та її власними станам у даний момент часу. Еволюція кожної комірки відповідає зміні її стану на кожному кроці ітерування та відбувається синхронно для усієї решітки, згідно наперед заданих правил переходу.

Моделювання кінетики процесів пітингової корозії проводиться методом прямого імітаційного моделювання елементарних процесів. Основним об'єктом розгляду є мікроскопічний об'єм металу. Вважається, що сітка комірки імовірнісного КА c_i відповідає молекулярній структурі матеріалу, а стан комірок визначається типом молекул, які в них знаходяться. Також вважається, що зворотній процес зміни станів є неможливим. Крім того, у множину можливих переходів, між станами комірок КА J входять "нульові" процеси: $M \rightarrow M, F \rightarrow F, S \rightarrow S, I \rightarrow I, C \rightarrow C$.

Вибір процесів, які реалізуються на кожному кроці моделювання відбувається з допомогою рівномірно розподіленого генератора випадкових чисел θ у відповідності з ймовірностями переходів w_{ij} . Тоді математична модель процесу матиме вигляд:

$$c_i = \{Q, q_0, \theta, J, W\}, \quad (2.31)$$

де c_i — сітка комірки імовірнісного КА;

$Q = \{M, F, S, I, C\}$ – стан комірки;

$q_0 = \{M, S\}$ – початкові стани комірок;

$W = \{w_{FI}, w_{IC}, w_{MS}, w_{SI}, w_{SC}\}$ – ймовірності переходу між комірками автомата;

$\theta \in [0; 1]$ - генератора випадкових чисел;

$J = \{(FI), (IC), (MS), (SI), (SC)\}$ – можливі переходи між станами комірок в КА,

де у переході ІС приймається, що імовірність утворення стабільних пітингів визначається як (1.11) $\Lambda = \delta e^{-\beta\tau_c}$, а імовірність відсутності пітинга на зразку як (1.16) $dP_s = -P_s(E)[\Lambda(E)/\nu]dE$, тоді імовірність утворення пітингів на одиниці поверхні обчислюється згідно (1.17) $\Lambda_p(E) = \left(\frac{1}{\nu}\right) \int_{E_0}^E g(E)dE$.

Схематично запропоновану модель представлено у вигляді графа (рис. 2.10).

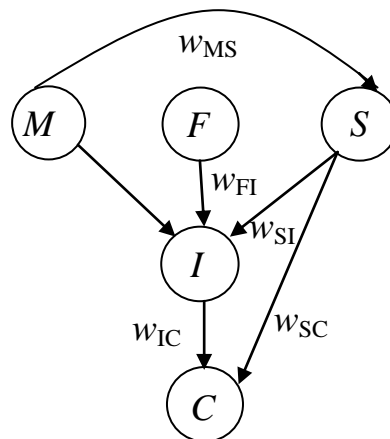


Рис. 2.10. Діаграма переходів для станів комірок КА при моделюванні пітингової корозії

Блок-схема алгоритму роботи програми, подана на рис. 2.11.

Організація процесу обрахунку може бути представлена наступним алгоритмом:

1. Створюється два масиви даних (для збереження значень поточного та нового стану комірки).
2. Задається функція локальних переходів для зміни станів комірок у решітці. Для визначення наступного її стану використовується функція, параметрами якої є поточні значення станів комірок околиці, включаючи її саму. Ця функція задається у вигляді булевої формули.
3. Заповнюється решітка (початковими даними із першого масиву) на нульовому кроці ітерування.

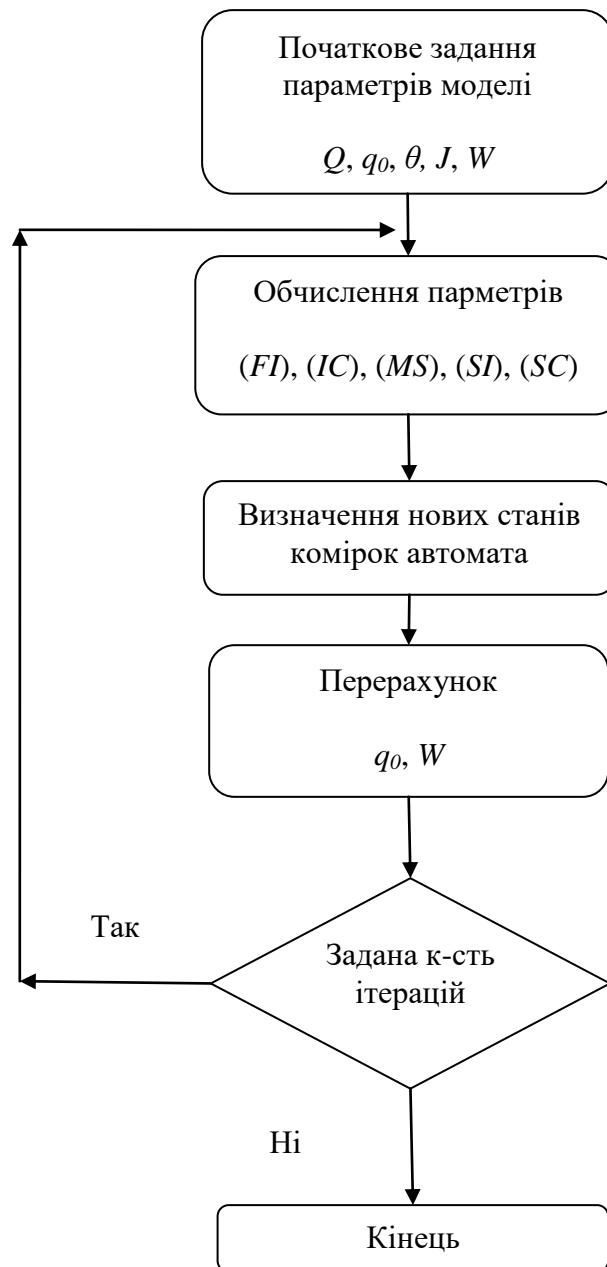


Рис. 2.11. Блок-схема алгоритму роботи програми в середовищі MATLAB для симуляції пітингів та пітингоподібних пошкоджень

4. Для обчислення нових станів вводиться цикл, на кожному кроці ітерування для кожної комірки використовуються у ролі змінних елементи першого масиву, обчислюється її новий стан, що фіксується у другому масиві, а значення аргументів функції переходів – беруться із першого масиву даних.

5. Перезаписуються дані із всіх елементів другого масиву у перший, після завершення ітераційного процесу (забезпечення псевдореальної зміни значень станів усіх комірок решітки).

6. Візуалізація результатів симуляції (спостереження за динамікою розвитку поточених станів решітки у реальному часі, що відображає уражену корозією ділянку).

Для реалізації представленої моделі був розроблений програмний продукт, з допомогою якого проводилось пряме імітаційне моделювання процесів пітингової корозії. Для аналізу адекватності результатів моделювання методом КА були проведені порівняння із результатами, отриманими експериментальним шляхом.

2.4. Обґрунтування вимог до моделі

Моделювання процесів росту пітингоподібних дефектів відбувається із використанням фронтальних коміркових автоматів (ФКА). Межа зростаючого пітингоподібного дефекту розглядається як фронт зміни в його структурі. Головна особливість фронтальних коміркових автоматів – зміна напрямку інформаційного струменю для комірок, і як наслідок, використання при обчисленнях у кожному кроці тільки малої частини всіх комірок.

Головним елементом алгоритму коміркових автоматів є визначення стану комірки за допомогою так званих правил переходу. Ці правила описують стан комірки в наступному кроці на підставі визначення стану всіх комірок в його оточенні (поточний стан комірки часто не враховується). Класичний алгоритм коміркових автоматів використовує це правило безпосередньо, тобто збирає інформацію. Приклад зображений на рис. 2.12, *a*. Для комірки в середині малюнка перевіряються правила переходу і вона отримує інформацію, досліджуючи стан своїх сусідів (у даному випадку – в оточенні фон Неймана II-го порядку). Тому для реалізації обчислень в одному кроці необхідно вивчити цілий комірковий простір

(стрілка у верхній частині рисунка), перевіряючи правила переходу для кожної із комірок та стан усіх сусідів для кожної комірки простору. У фронтальних коміркових автоматах напрямок передачі змінюється на протилежний, як це показано на рис. 2.12, б. Це перший крок, який ще не дає будь-яких видимих переваг тому, що і в цьому випадку доводиться досліджувати весь комірковий простір і немає істотної різниці, чи буде комірка отримувати або надавати інформацію до всіх своїх сусідів.

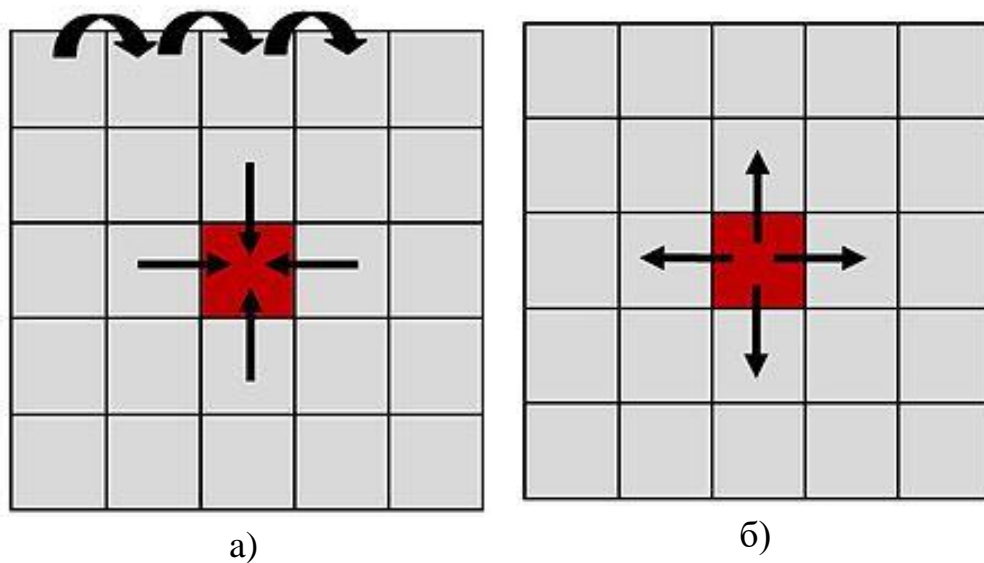


Рис. 2.12. Визначення стану комірки за допомогою правил переходу

Різниця між цими алгоритмами з'являється, якщо ми розглядаємо перехідний та сталий стани. Якщо в околі комірок не відбуваються зміни, вона залишається в тому ж стані, і можна сказати, що вона знаходиться в сталому стані. І навпаки, якщо відбуваються зміни в околі, вона може змінити свій стан, тобто буде в перехідному стані. Вже на цьому етапі виявляються відмінності між двома алгоритмами, так як збір інформації від сусідів не створює будь-яких передумов, які вказували б, чи слід збирати таку інформацію, чи ні. Однак, при поширенні інформації від комірки до сусідів, рішення може бути прийняте на підставі знання, чи змінився стан цієї комірки чи ні. Комірка, яка не змінює свого стану, не буде посилати інформацію до свого оточення, однак, якщо зміни в її стані відбулися, комірки в усьому її оточенні отримають повідомлення, і на підставі цієї

інформації здійснюють перевірку правил переходу, без вивчення свого сусідства. Це другий крок, друга відмінність.

Третій і останній крок полягає у використанні для розрахунку тільки комірок у перехідному стані. Якщо задачею другого кроку було подання сигналів тільки від комірок в перехідному стані і незмінним дослідженням усього коміркового простору, то головним елементом третього етапу модернізації алгоритму є обмеження дослідження комірок тільки тими з них, які знаходяться в перехідному стані.

Фрагмент простору зі зростаючим пітингом зображений на рис. 2.13. У будь-якому процесі росту дефекту, можна виділити три зони. У першій зоні (a) не відбулося жодних змін початкового стану. У другій зоні (b) такі зміни закінчилися, і подальші зміни більше відбуватися не будуть. Нарешті, в третій зоні (c) зміни відбуваються в даний момент часу і, отже, тільки комірки з третьої зони використовуються в розрахунках. І перша, і друга зони повинні бути виключені з розрахунків у поточному кроці, оскільки зміни в комірках цих зон не очікуються і не відбудуться. Для вибраної комірки на рис. 2.13 в перехідному стані показано стрілками напрямком передачі інформації, істотної для сусідів. Таким чином, в поточному кроці тільки шість комірок в зоні (c) братимуть участь у розрахунку.

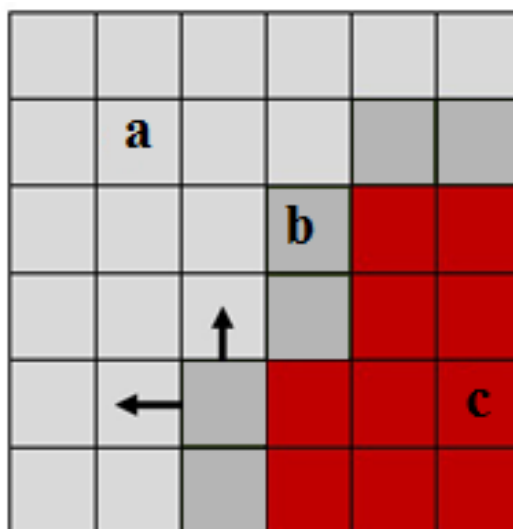


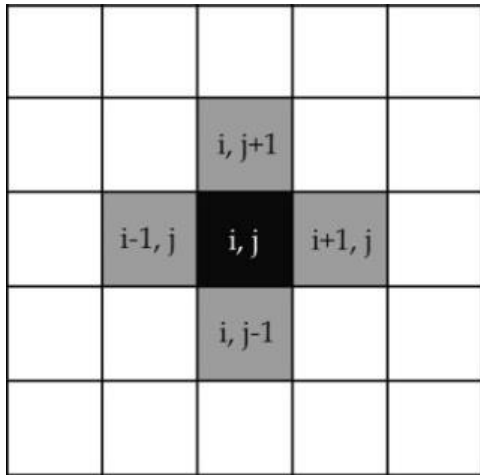
Рис. 2.13. Фрагмент простору зі зростаючим пітингом

Використання ФКА, замість звичайних коміркових автоматів, дозволяє знизити обчислювальні витрати в 2D-моделях, але особливо істотно у 3D, тому що значні області простору виключаються з розрахунку в кожному кроці за часом, і лише тонкий шар комірок бере участь у розрахунку. У класичних КА практично кожен крок потребує таких самих витрат і час його обчислення протягом всього процесу моделювання залишається незмінним. Час розрахунку одного кроку ФКА залежить від кількості комірок, що беруть участь у розрахунку, і змінюється в широких межах, залишаючись завжди лише малою частиною в порівнянні з часом обчислень одного кроку в класичних КА. Кожна комірка ФКА насправді бере участь в розрахунках тільки один раз протягом усього процесу розрахунку, в той час, як в класичному алгоритмі, на кожному кроці обчислень.

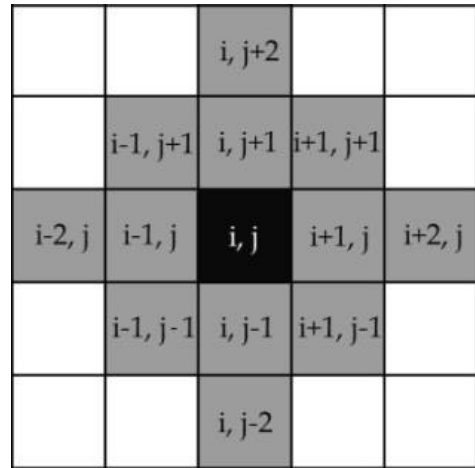
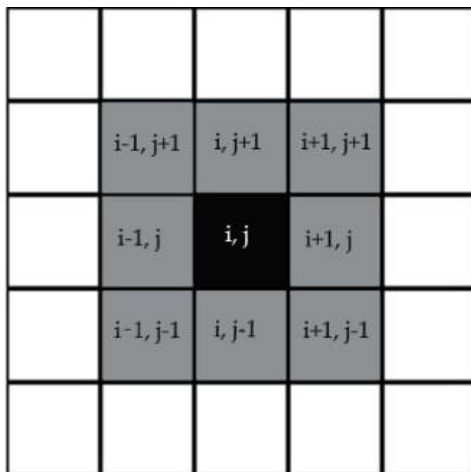
У запропонованій моделі симуляції пітингової корозії зміни станів комірок у часі описуємо деякою функцією $f(s,t)$, що визначена на певному інтервалі. Її максимальні значення відповідають некородованому стану системи, а мінімальні – цілковитій руйнації. Параметри стану комірки та часу у функції стану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

Коміркова структура визначається як п'ятірка (N, T, M, q_0, f) : N – розмір простору; T – власне комірки, розбиття n -вимірного евклідового простору на комірки; M – скінченна множина станів; q_0 – стан спокою; f – функція, яка відображає множину станів в комірки та її сусідів в момент часу $t-1$ у стан комірки в момент t .

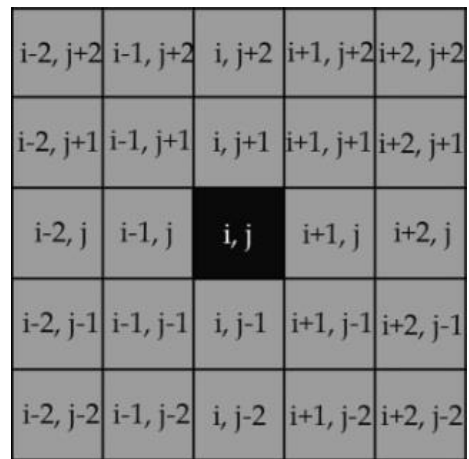
Сусідами комірки є всі ті комірки, включаючи і її саму, кожна координата збігається не більше ніж на одну (рис. 2.14). Функція f має бути однаковою для всіх комірок на площині. Функція повинна бути такою, що якщо всі комірки в часі $t-1$ знаходяться в стані спокою, то сама комірка переходить в стан спокою в момент t .



Сусідство фон Неймана I-го порядку.

Сусідство фон Неймана II-го
порядку

Сусідство Мура I-го порядку.



Сусідство Мура II-го порядку.

Рис. 2.14. Окіл сусідства коміркового автомата

В початковий момент часу t_0 всі комірки, за виключенням скінченної кількості, перебувають в стані спокою.

Основне припущення запропонованої нами моделі на базі коміркових автоматів полягає у тому, що корозія обмежується дифузиею між мобільними агентами та незахищеним металом. Пасивний шар діє як ідеальний бар'єр. Передбачається, що ріст пітинга в акті симуляції уже ініційовано.

При такому підході, модель представлена у вигляді скінченних двовимірних коміркових автоматів на прямокутній гратці, де система «метал/плівка/агресивне середовище» описується набором елементарних

комірок та множиною заданих станів, у яких можуть перебувати ці комірки. Для елементарних фізико-хімічних процесів, таких, як масо-перенос, розчинення металу, пасивація та репасивація, встановлюються правила, згідно яких комірки коміркового автомату взаємодіють між собою.

На кожному кроці процедури моделювання, визначається отримана конфігурація комірок та розраховується кількість розчиненого металу, як функція часу. Важливим є те, що час моделювання тут є довільним.

Локальні правила переходу враховують анодні реакції, процеси дифузії, пасивації та репасивації: 1) анодні реакції моделюють поведінку комірок при розчиненні металу всередині пітинга; 2) процеси пасивації, відтворюють перехід комірок, що відповідають за «метал», від стану пасивності до стану активності, коли кислотність середовища підвищується; 3) опис дифузійних процесів моделюють рух комірок «металу» у агресивному середовищі.

У процесі еволюції коміркового автомата, кожна комірка змінює свій стан згідно заданих правил переходу, які залежать від її початкового стану та станів сусідніх комірок. Основним завданням, при підборі правил переходу є максимально достовірний опис реальних процесів, що відбуваються всередині пітингоподібного дефекту (рис. 2.15).

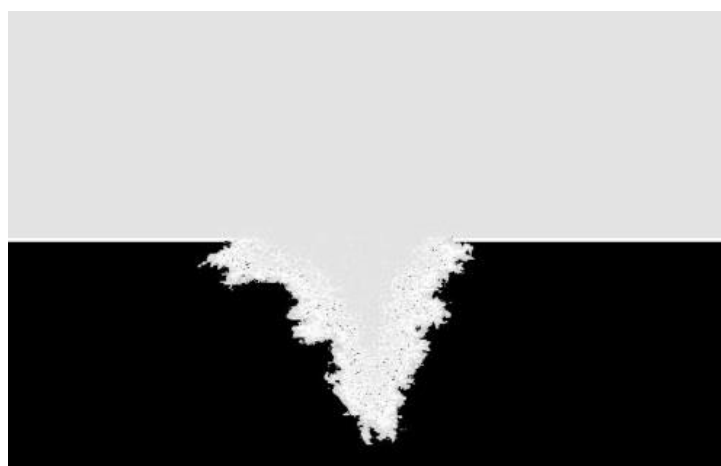


Рис. 2.15. Форма пітинга, отримана у 2D-моделі симуляції у Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка [15].

2.5. Порівняння впливу різних способів задання околу комірки автомата на ефективність роботи моделі

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 відбуваються всередині пітингоподібного дефекту. З огляду на це, висувають припущення, що процеси на межі метал/середовище у пітингу відбуваються із сталою швидкістю до моменту переходу його у стан репасивації.

Новизна запропонованої моделі полягає у тому, що вперше враховується імовірність переходу пітинга у режим репасивації.

Перед початком симуляції приймаємо, що в центральній комірці автомата джерело зародження пітингоподібного дефекту уже ініційоване (тобто вказана позиція пробою пасивної плівки на поверхні зразка). Схематично подана (рис. 2.16) 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	S	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	I	M	M	M	M	M	M
M	M	M	I	I	S	S	F	S	S	S	S	F	I	M	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	I	I	I	M	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. 2.16. Модель росту пітингоподібного дефекту у вертикальному поперечному зрізі.

Набір станів для описаної системи визначаємо так: *F* і *M* – комірки, що відображають запасивований та незапасивований метал, відповідно; *I* і *C* –

початок та завершення стану кородування, відповідно; S – агресивне середовище.

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

У табл. 2.1. подано імовірності переходу між комірками для періоду росту пітингоподібного дефекту без репасивації та коли дефект пасивується.

Імовірності пораховані згідно з результатами, отриманими із діаграми Пурбе (рис. 2.17), оскільки з її допомогою можна встановити межі термодинамічної можливості протікання електрохімічної корозії металів. Ця діаграма є графіком залежності оборотних електродних потенціалів від показника pH розчину для відповідних рівноважних станів із участю електронів та іонів [3].

Кожній області діаграми відповідає один термодинамічно стійкий стан. Так, в області, розташованій у нижній частині діаграми системи $Al-H_2O$, спостерігають металічний стан. Тут металічний алюміній не піддається корозії, отже, можна записати, що імовірність переходу для комірок коміркового автомата із металічного стану до стану кородування рівна нулю: $MS_{prob}=0$.

До області, яка розташована вище лінії 1, належить термодинамічно стійкий стан катіона Al^{3+} у розчині. Металічний алюміній, що знаходиться в умовах, що відповідають будь-якій точці цієї області буде кородувати із утворенням Al^{3+} . Тому, виходячи зі співвідношень розчиненого металу до кількості усього металу, можна записати, що імовірності переходів для комірок у автоматі під час росту дефекту рівні $FI_{prob}=0,25$, $MI_{prob}=0,4$, а під час його репасивації: $FI_{prob}=0,4$, $MI_{prob}=0,25$.

В області діаграми, яка розташована вище лінії 2, знаходиться твердий оксид Al_2O_3 . Алюміній, що знаходиться в умовах, характерних для точки цієї області, буде кородувати із утворенням захисної плівки Al_2O_3 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 AlO_2^- у розчині. В умовах будь-якої точки цієї області метал буде кородувати. Тому імовірність переходу для комірок із стану початку процесів кородування у стан завершення процесів кородування, така: $IC_{\text{prob}}=0,9$, а для репасивації $IC_{\text{prob}}=0,25$.

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

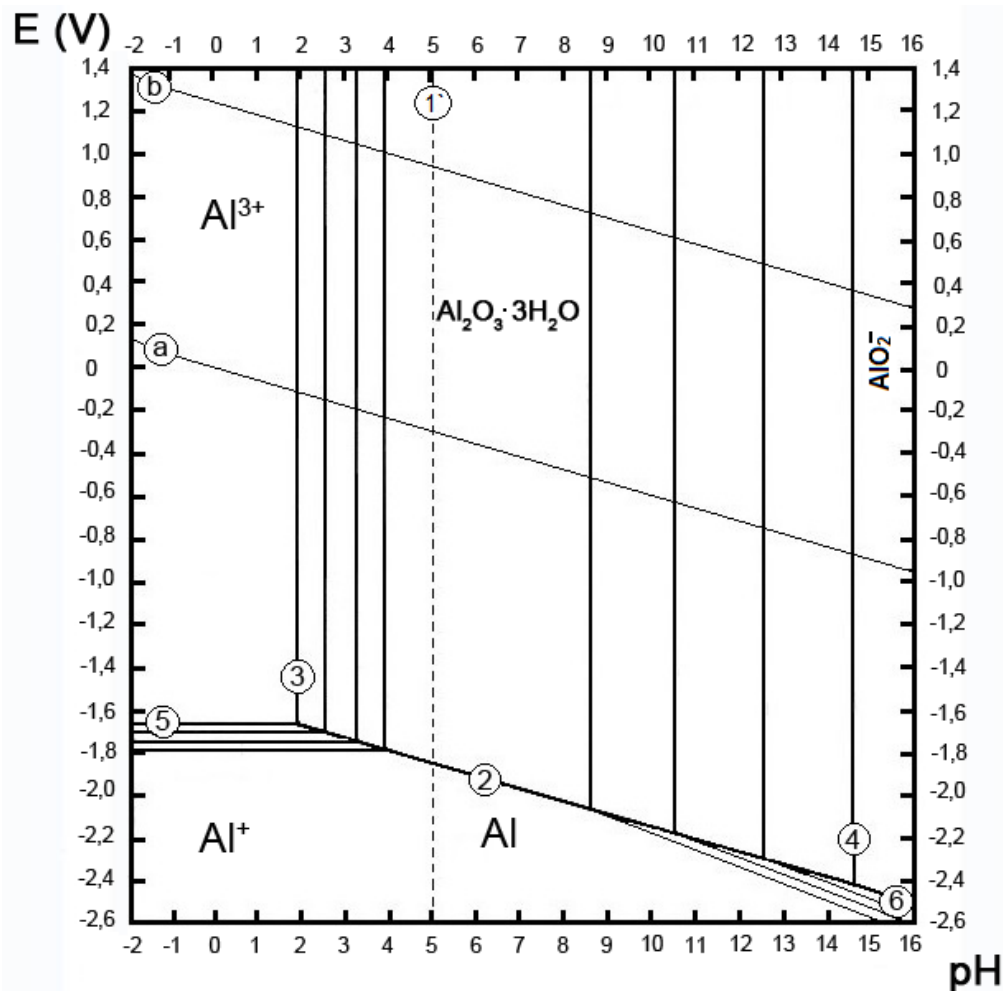


Рис. 2.17. Діаграма Пурбе для системи Al – H₂O за кімнатної температури

Згідно з результатами випробувань, у запропонованій моделі початкові параметри задавались так: умовна стала ґратки еквівалентна $3 \times 10^{-8} \text{ м}$., значення концентрації іонів Al^{3+} обирається за 5 mol/L , а показник рівня pH середовища змінюється від 5 до 7. Тривалість симуляції триває 10...30 хвилин.

У локальних правилах переходу коміркового автомата враховані анодні реакції, процеси дифузії, пасивації та репасивації: 1) анодні реакції моделюють поведінку комірок за розчинення металу всередині пітинга; 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 у агресивному середовищі [1].

Таблиця 2.1. Імовірність переходів пітингоподібного дефекту

Стан	<i>F</i>	<i>M</i>	<i>I</i>	<i>C</i>	<i>S</i>
У період росту					
<i>F</i>	-	Prob=0	Prob=0,25	Prob=0	Prob=0
<i>M</i>	Prob=0	-	Prob=0,4	Prob=0	Prob=0,1
<i>I</i>	Prob=0	Prob=0	-	Prob=0,9	Prob=0,05
<i>C</i>	Prob=0	Prob=0	Prob=0	-	Prob=0,05
<i>S</i>	Prob=0	Prob=0	Prob=0	Prob=0	-
У період репасивації					
<i>F</i>	-	Prob=0	Prob=0,4	Prob=0	Prob=0
<i>M</i>	Prob=0,5	-	Prob=0,25	Prob=0	Prob=0,4
<i>I</i>	Prob=0,4	Prob=0	-	Prob=0,25	Prob=0,3
<i>C</i>	Prob=0	Prob=0	Prob=0	-	Prob=0,2
<i>S</i>	Prob=0	Prob=0	Prob=0	Prob=0	-

За окіл коміркового автомата обираємо оточення фон Неймана II-го порядку, до якого входить 12 найближчих комірок (рис 2.14)

У двовимірному (площинному) комірковому автоматі, що використовується для даної задачі моделювання, решітка реалізується двовимірним масивом. У ній кожна комірка залежить від сусідів. Це дозволяє використовувати наступний запис для координат комірок автомата при кожному способі задання сусідства – фон Неймана I-го та II-го порядку (рівності (2.32) та (2.34), відповідно) і Мура I-го та II-го порядку (рівності (2.33) та (2.35), відповідно):

$$x_{NI}'_{i,j} = f(x_{i,j}, x_{i-1,j}, x_{i,j+1}, x_{i+1,j}, x_{i,j-1}); \quad (2.32)$$

$$x_{MI}'_{i,j} = f(x_{i,j}, x_{i-1,j}, x_{i-1,j+1}, x_{i,j+1}, x_{i+1,j+1}, x_{i+1,j}, x_{i+1,j-1}, x_{i,j-1}, x_{i-1,j-1}); \quad (2.33)$$

$$x_{NII}'_{i,j} = f(x_{i,j}, x_{i-1,j}, x_{i-1,j+1}, x_{i,j+1}, x_{i+1,j+1}, x_{i+1,j}, x_{i+1,j-1}, x_{i,j-1}, x_{i-1,j-1}, x_{i-2,j}, x_{i,j+2}, x_{i+2,j}, x_{i,j-2}); \quad (2.34)$$

$$x_{MII}'_{i,j} = f(x_{i,j}, x_{i-1,j}, x_{i-1,j+1}, x_{i,j+1}, x_{i+1,j+1}, x_{i+1,j}, x_{i+1,j-1}, x_{i,j-1}, x_{i-1,j-1}, x_{i-2,j}, x_{i-2,j+1}, x_{i-2,j+2}, x_{i-1,j+2}, x_{i,j+2}, x_{i+1,j+2}, x_{i+2,j+2}, x_{i+2,j+1}, x_{i+2,j}, x_{i+2,j-1}, x_{i+2,j-2}, x_{i+1,j-2}, x_{i,j-2}, x_{i-1,j-2}, x_{i-2,j-2}, x_{i-2,j-1}); \quad (2.35)$$

де i, j – координати комірок,

$x_{NI}'_{i,j}$ – обчислюваний стан комірки при сусідстві фон Неймана I-го порядку;

$x_{MI}'_{i,j}$ – обчислюваний стан комірки при сусідстві Мура I-го порядку;

$x_{NII}'_{i,j}$ – обчислюваний стан комірки при сусідстві фон Неймана II-го порядку;

$x_{MII}'_{i,j}$ – обчислюваний стан комірки при сусідстві фон Мура 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, функція стану комірки зростає із часом. Відбувається приріст суми всіх впливів комірки самої на себе та її сусідів [2].

Оскільки процес утворення пітингів є незворотнім, функція стану комірки зростає із часом. Відбувається приріст суми всіх впливів комірки самої на себе та її сусідів.

Локальні правила переходу системи включають в себе: C_j^i – величини j -ї характеристики i -го коміркового автомата (i -ї комірки). Кожна характеристика j має визначений фізичний зміст. Процес моделювання відбувається у відповідності із алгоритмом, суть якого полягає у неперервному повторенні певної кількості кроків, що описують взаємодію комірок.

Правила взаємодії представлені у вигляді системи ітераційних функцій наступного вигляду:

$$C_j^i = F_j^i(C_1^i, C_2^i, \dots, C_N^i, C_2^k, \dots, C_N^k) \quad (2.36)$$

$$C_j^k = F_j^k(C_1^i, C_2^i, \dots, C_N^i, C_1^k, C_2^k, \dots, C_N^k) \quad (2.37)$$

C^k – сусідня комірка з C^i

$j = 1, 2, \dots, N$.

Запишемо умови для функції правил переходу станів комірок:

Кожна комірка має обмежену кількість станів (5). Тобто кількість можливих станів рівна п'яти, але у певний момент часу вона може перебувати лише в одному із них.

Комірки формують двомірну матрицю із m рядків та n стовпців. У кожному напрямку i та j передачі інформації допускається визначена та повторювана кількість зв'язків (рис. 2.18).

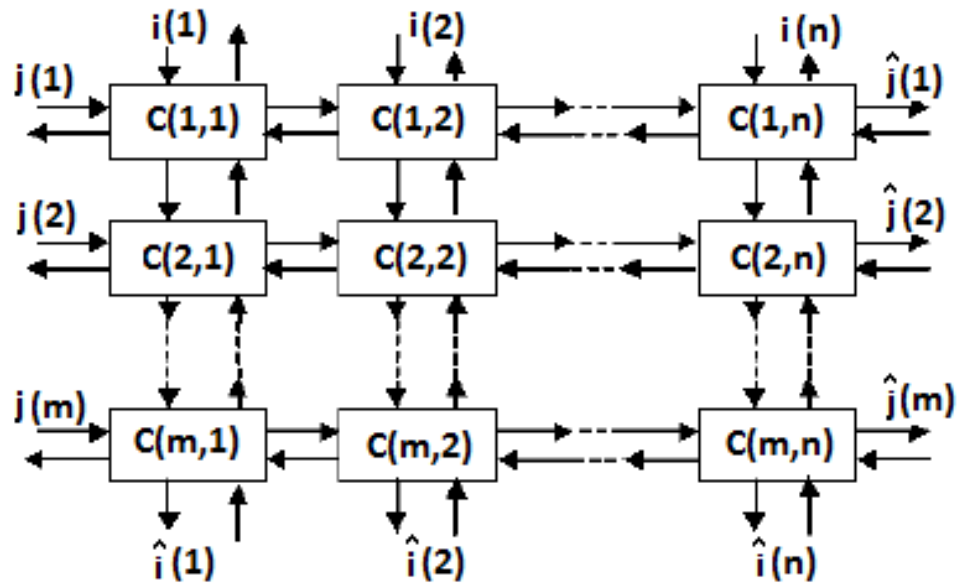


Рис. 2.18. Двомірна однорідна ґратка коміркового автомата

Для узагальненого опису форми пітингоподібного пошкодження використовувалась напівсферична модель (Burstein, Pistorius) [171], проте вона лише дуже узагальнено та наближено описує, як саме може виглядати пітинг на поверхні матеріалів, тому запропоновано використовувати еліпсоїд обертання (рис. 2.19).

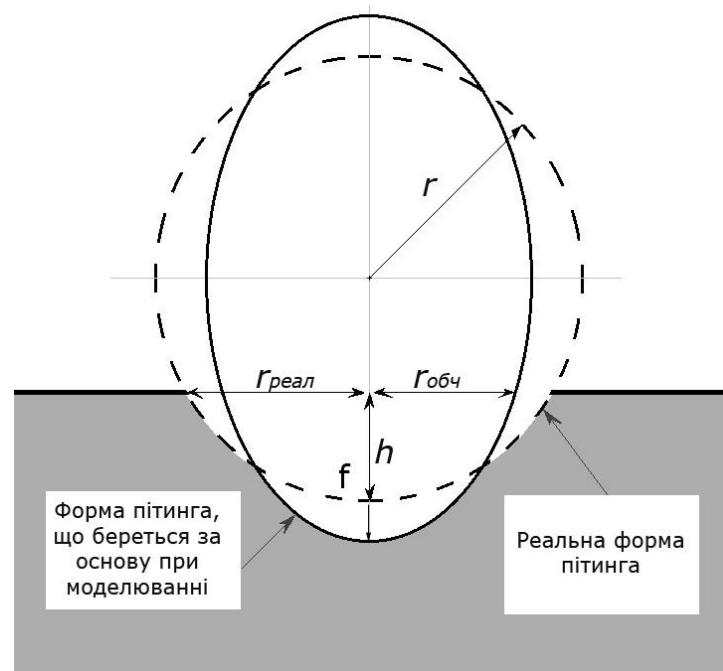


Рис. 2.19. Співвідношення між реальною формою пітинга та прогнозованою

r_{real} – радіус реального дефекту;

$r_{обч}$ – обчислений радіус прогнозованого дефекту;

r – радіус кола, яке описує усереднену форму дефекту;

h – глибина дефекту;

f – фокус еліпсоїда, яким описується форма дефекту та шукана його глибина.

Таким чином, використовуючи рівняння еліпса $a^2 = b^2 + c^2$, можна обчислювати значення f для заданого радіусу дефекту, де f рівне r_n (перифокусній відстані):

$$r_n = f = a(1 - e),$$

або, через фокальний параметр p , який у нашому випадку рівний $r_{обч}$:

$$r_n = \frac{p}{1 + e} = \frac{r_{обч}}{1 + e},$$

де a – велика піввісь;

b – мала піввісь;

c – фокальна відстань;

e – ексцентриситет.

Таке наближення дозволяє охопити більшу множину можливих форм, в тому числі і випадок із сферою, якщо ексцентриситет прямує до нуля.

2.6. Висновки

Показано, що у порівнянні з існуючими методами моделювання пітингоподібних дефектів: Монте-Карло (ММК) та скінченних елементів (МСЕ), метод на основі використання коміркових автоматів забезпечує вищу точність відтворення фізичних процесів, що протікають під час поверхневої корозії.

Представлено нову математичну модель розвитку пітингоподібних дефектів методом коміркових автоматів, яка дає можливість прогнозувати діаметр та глибину дефектів в залежності від таких початкових умов, як

агресивне середовище, температура та тривалість перебігу корозії та підвищити точність відтворення фізики процесів.

Удосконалено метод коміркових автоматів для реконструкції імовірних пітингоподібних пошкоджень на поверхнях металів та сплавів, в якому на відміну від відомих, враховується імовірність переходу у стан репасивації окремо взятих дефектів, а симуляція розвитку пітинга здійснюється при умові, що пробій пасивної плівки на поверхні зразка заданий в центрі решітки коміркового автомата перед початком відтворення процесу корозії.

Знижено обчислювальну складність процесу моделювання, шляхом застосування удосконаленого підходу на базі коміркових автоматів із застосуванням сусідства фон Неймана II-го порядку (12 найближчих сусідів із оточення комірки) для відтворення процесів зародження та росту пітингової корозії.

РОЗДІЛ ІІІ.

ПЕРЕВІРКА ЕФЕКТИВНОСТІ МОДЕЛІ ПРИ ЗМІНІ ПОЧАТКОВИХ УМОВ ТА ПАРАМЕТРІВ МОДЕЛЮВАННЯ

Розділ присвячено встановленню закономірностей впливу температури та порівнянню даних, отриманих шляхом моделювання із реальними даними про динаміку розвитку точкових пошкоджень на поверхні зразків. Практично підтверджена доцільність застосування запропонованого методу симуляції для моделювання процесів кородування сталей у нейтральних середовищах. Точність відтворення фізики процесів на мікро-рівні забезпечується врахуванням електрохімічних факторів, що беруть участь у формуванні досліджуваних дефектів.

3.1. Аналіз кінетики пітингової корозії

Внаслідок електрохімічної корозії окиснення металу може призводити як до утворення нерозчинних продуктів (наприклад, іржі), так і до переходу металу в розчин у вигляді іонів.

Оскільки зазвичай будь-який метал, що використовується для промислових потреб, не є ідеально чистим і містить включення різного характеру (технічний метал), то причиною електрохімічної корозії в цьому випадку є утворення на поверхні металу великої кількості короткозамкнених локальних гальванічних елементів.

Поява таких елементів може бути пов'язана не тільки з наявністю різних (особливо металічних) домішок у металі, але й з неоднорідністю його поверхні, дефектами кристалічної решітки, механічними ушкодженнями поверхні металу тощо.

Якщо так званий технічний метал покрито вологою плівкою, то у кожному із зазначених гальванічних мікроелементів, що утворюються на поверхні металу, перебігають дві незалежні реакції. Більш активний

компонент корозійної пари віддає електрони і переходить у рідке середовище у вигляді гідратованих іонів (тобто кородує) за реакцією (анодний процес):



Ця частина поверхні є негативним полюсом локального мікроелементу, де метал електрохімічно розчиняється.

На менш активній ділянці поверхні, яка є позитивним полюсом мікроелементу, електрони зв'язуються за рахунок перебігу процесу відновлення (катодний процес).

Отже, наявність окисників у плівці вологи, які здатні зв'язувати електрони, забезпечує можливість подальшого перебігу анодного процесу. Таким чином, корозія може розвиватися тільки за умови одночасного перебігу як анодного, так і катодного процесів. Внаслідок гальмування одного з них швидкість корозії зменшується.

Обидва зазначені процеси спричиняють поляризацію відповідних полюсів (електродів) мікроелементу. Зазвичай корозія більш суттєво сповільнюється поляризацією катода. Тому вона буде посилюватись під впливом факторів, які запобігають катодній поляризації і супроводжуються так званою деполяризацією позитивного електрода.

У багатьох корозійних процесах катодна деполяризація здійснюється за рахунок розряду іонів водню або відновлення молекул води (воднева деполяризація): $2H^++2e=H_2$ – у кислому середовищі; $2H_2O+2e=H_2+2OH^-$ – у нейтральному та лужному середовищах.

Потенціал, який відповідає наведеним електродним процесам, залежно від природи агресивного середовища, може змінюватись від $-0,83$ В до 0 В. Для нейтрального водного розчину за температур, наближених до стандартної, він дорівнює приблизно $-0,41$ В.

Отже, іони водню, що містяться у воді та у нейтральних водних системах, можуть окислювати тільки ті метали, потенціал яких менший за $-0,41$ В. Це метали, що розташовані у ряді напруг до кадмію. Враховуючи те, що деякі з них мають на своїй поверхні захисну оксидну плівку, число

металів, які можуть бути окиснені іонами водню в нейтральних середовищах, незначне.

Якщо волога плівка на поверхні металу містить розчинений кисень повітря, то він здатний залежно від характеру середовища зв'язувати електрони за реакціями (киснева деполяризація): $O_2 + 4e + 2H_2O = 4OH^-$ або $O_2 + 4e + 4H^+ = 2H_2O$.

Потенціали зазначених електродних реакції за температур, наближених до стандартної, змінюються від 0,4 В (лужне середовище) до 1,23 В (кисле середовище). У нейтральних середовищах потенціал процесу відновлення кисню за зазначених умов становить приблизно 0,8 В. Отже, розчинений у воді або у нейтральному водному розчині кисень здатний окислювати ті метали, потенціал яких менший за 0,8 В. Це усі метали, що в ряді напруг стоять до срібла.

Таким чином, кисень і іони водню – найважливіші окисники, які спричиняють електрохімічну корозію металів. При цьому волога плівка, що містить розчинений кисень, в корозійному відношенні значно небезпечніша, ніж волога, де кисню немає і яка спроможна окислювати метали тільки іонами водню, оскільки в останньому випадку кількість металів, що можуть кородувати, значно менша.

Швидкість корозії залежить від: різниці потенціалів між полюсами гальванічного мікроелементу; складу та властивостей електролітного середовища (рН, наявність інгібіторів та стимуляторів корозії); концентрації (інтенсивності подачі) окиснювача; температури.

Корозійний процес внаслідок електрохімічного характеру реакцій, які протікають окремо біля аноду і катоду, супроводжуються переміщенням електронів від аноду до катоду, тобто протіканням електричного струму. Кількість електрики, яка перетікає за певний час від аноду до катоду, еквівалентна швидкості корозії. До процесів електрохімічної корозії, як і до всякої електрохімічної реакції.

Швидкість корозії виражена в $г/м^2$ год., дорівнює:

$$K = \frac{g}{S\tau} = \frac{3600IA}{FnS}, \quad (3.1)$$

де S – площа поверхні анодних ділянок в м^2 ; τ – 3600 с – час корозії.

Багато факторів впливають на перехід пітинга із однієї стадії росту в іншу, серед них є такі як: припинення процесів дифузії, пов'язане із утворенням продуктів корозії, ступінь руйнації захисної плівки, радіус пітинга та пасивність сольової плівки [83]. Для отримання повного опису процесів розвитку пітингового дефекту, фізична модель повинна охоплювати усі процеси, які беруть участь у формуванні та еволюції дефекту.

Для вивчення швидкості і характеру електродних процесів електрод штучно навантажують струмом певної величини і вимірюють, при цьому, потенціал досліджуваного електрода. Залежність потенціалу електрода від густини струму, що протікає через нього, виражена графічно, називається поляризаційною кривою (рис. 4.8).

В залежності від того в який бік від стаціонарного потенціалу зміщувати потенціал електрода, пропускаючи через нього струм, можна одержати анодні або катодні поляризаційні криві.

При потенціалах нижчих стаціонарного потенціалу одержується катодна поляризаційна крива, при потенціалах вищих стаціонарного потенціалу – анодна поляризаційна крива. Крутий хід поляризаційних кривих відповідає більшій здатності електрода до поляризації (швидкість електродної реакції мало зростає при зміщенні потенціалу). Навпаки, пологий хід кривих вказує на малу здатність електрода до поляризації (електродний процес відбувається безперешкодно). Експериментальна побудова в вивчення поляризаційних кривих – один з основних методів вивчення механізму корозійного процесу.

Катодна або анодна поляризаційні криві одержуються в залежності від того, до якого полюса джерела постійного струму під'єднується досліджуваний електрод. Якщо електрод під'єднується до негативного полюса джерела струму, на нього переходять електрони і потенціал

знижується. Підключення до позитивного полюса джерела струму полегшує вихід електронів з електроду, тобто зсув потенціалу в бік позитивних значень. Таким чином можна одержати залежності потенціалу електроду від катодного і анодного струму, що проходять через нього, тобто катодну і анодну поляризаційні криві.

Розглянемо основні причини анодної поляризації. Розрізняють три основні випадки:

Анодний процес електрохімічної корозії металів полягає в іонізації металу, тобто в переході іон-атому із кристалічної решітки в розчин з утворенням гідратованих іонів. Якщо при протіканні анодного процесу вихід іонів металу в розчин не встигає за відводом електронів, негативний заряд на металічній обкладці подвійного шару зменшиться, а потенціал металу зростає. Цей вид анодної поляризації прийнято називати перенапруженою іонізацією металу.

Концентраційна поляризація. Через недостатньо швидкий відвід іонів металу, що перейшли в розчин, підвищується концентрація цих іонів в прианодній зоні. Більш висока концентрація іонів металу біля поверхні аноду, ніж в розчині, пояснюється сповільненістю дифузії іонів металу. Зміщення потенціалу металу по цій причині прийнято називати концентраційною поляризацією.

Збільшення концентрації іонів металу в прианодній зоні електроліту в 10 разів викликає зміну потенціалу. Так як розчинність продуктів корозії технічних металів, особливо в нейтральних середовищах, невелика, то значної концентраційної поляризації аноду корозійного елемента чекати не доводиться.

Анодна пасивність. Поляризація аноду може викликатися також утворенням пасивних плівок на поверхні металу. При певних умовах (при наявності в розчині окислювачів і відсутності іонів-активаторів) анодна поляризація полегшує настання пасивного стану і іонізація металу сильно гальмується. Цей процес супроводжується значною анодною поляризацією.

В активному стані метали поляризуються анодно порівняно слабо. Гальмуванням анодного процесу внаслідок процесу анодної пасивності пояснюється мала швидкість корозії ряду металів і сплавів, таких як нержавіючі сталі, а також алюмінію у водних розчинах солей при доступі кисню повітря або в азотній кислоті. Утворення анодних фазових плівок на поверхні металу може бути результатом осадження на поверхні анода важкорозчинних солей цього металу і т.п.

Із вигляду поляризаційної кривої легко визначити наскільки сильно гальмується анодний процес.

Процеси і речовини, які сприяють видаленню продуктів анодної реакції з поверхні електроду, називаються анодними поляризаторами. Ними можуть бути як процеси механічного видалення іонів перемішуванням електроліту, так і вторинні реакції, які зв'язують у важко дисоціюючий комплекс іон металу, що переходить в розчин, або переводять його в осад. Анодні поляризаційні криві можуть одержуватися гальваностатичним і потенціостатичним методами.

Поляризація катоду, яка супроводжується зміщенням значення потенціалу електроду в негативну сторону, може бути викликана наступними двома основними причинами:

1. Повільністю протікання електрохімічних реакцій зв'язування депольоризатора з електронами, які перетікають з анодних ділянок.

2. Недостатня швидкість підводу до катодної поверхні депольоризатора або відводу продуктів відновлення депольоризатора від електроду в глибину розчину (концентраційна поляризація).

Практично найбільш важливими є корозійні процеси, які протікають в неокислювальних кислотах за рахунок розряду водневих іонів з виділенням газоподібного водню. І процеси, які протікають в нейтральних розчинах солей за рахунок асиміляції електронів розчиненим в електроліті киснем. В корозійних процесах з водневою депольоризацією катод можна розглядати як

водневий електрод; при корозії металів з кисневою деполяризацією – як кисневий електрод [132].

3.2. Моделювання фізико-хімічних процесів поверхневої корозії металів та сплавів

Для моделювання використовувались синхронні КА, у яких всі комірки переходять у новий стан одночасно за сигналом глобального таймера. При цьому в якості вхідних станів використовуються старі стани сусідніх комірок. Певна частина із них – рухомі, а інша частина – нерухомі. Рухомі КА характеризуються можливістю зміни положення комірки в решітці під час еволюції системи.

У нерухомих КА положення комірки під час еволюції залишається постійним. Зміна станів коміркових автоматів задавалась ймовірностями. У класичних ІКА правила переходів мають абстрактний характер і не пов'язані однозначно з реальними процесами, що відбуваються в модельованій системі. При моделюванні процесу для кожної комірки датчиком випадкових чисел генерується випадкове число $Q(0 < Q < 1)$, що порівнюється з ймовірністю w реалізації цього процесу. Якщо $Q < w$, то процес реалізується.

Для верифікації результатів моделювання, були проведені експериментальні дослідження. Пришвидшені випробування проводились на зразках сталі 08X18H10T при кімнатній температурі у 3%-му розчині NaCl. На рис. 3.1 представлені зображення поверхонь, після травлення.

Для обраних сплавів характерним є утворення пітингів на поверхні, що у подальшому може призводити до розвитку міжкристалічної корозії. Даний вид корозійного руйнування є особливо небезпечним, через те, що не піддається виявленню методом візуального контролю.

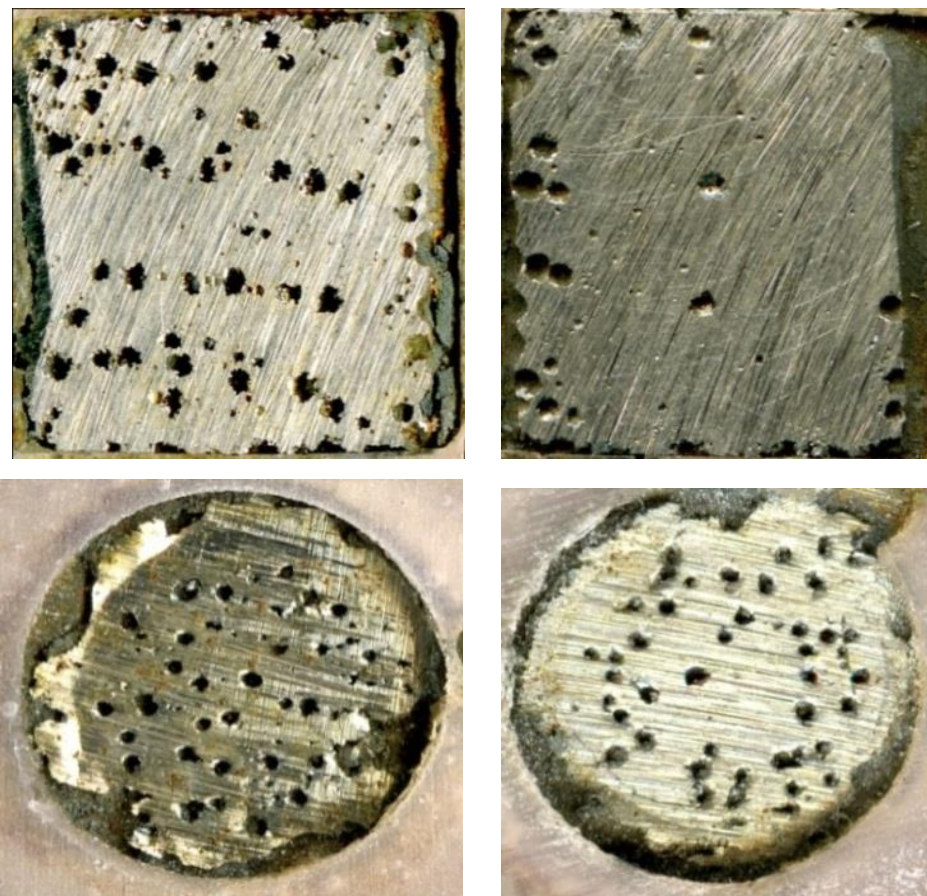


Рис. 3.1. Зображення відсканованих поверхонь зразків досліджуваної поверхні зразків сталі 08X18H10T

Практично найбільш важливими є корозійні процеси, які протікають в неокислювальних кислотах за рахунок розряду водневих іонів з виділенням газоподібного водню, і процеси, які протікають в нейтральних розчинах солей за рахунок асиміляції електронів розчиненим в електроліті киснем. У першому випадку корозійні процеси одержали назву корозії металів з водневою деполяризацією. У другому – корозії металів з кисневою деполяризацією.

Досліджено по десять найбільших одиночних дефектів, утворених на різних поверхнях зразків. До їхніх основних геометричних характеристик слід віднести такі величини: умовний діаметр, об'єм та профіль одиночного дефекту, з якого точніше можна визначити деякі параметри, наприклад, співвідношення між глибиною та шириною.

Дані про форму та геометричні розміри дефектів, які були отримані при скануванні поверхонь зразків оптичним 3D–профілографом Мікрон-альфа, порівнювались із результатами моделювання (рис. 3.2 та рис. 3.3). Характер розвитку дефекту під час моделювання суттєво залежав від різних початкових умов – відмінними були форми змодельованого пітинга та pH на поверхні пітинга, після завершення процедури симуляції [5].

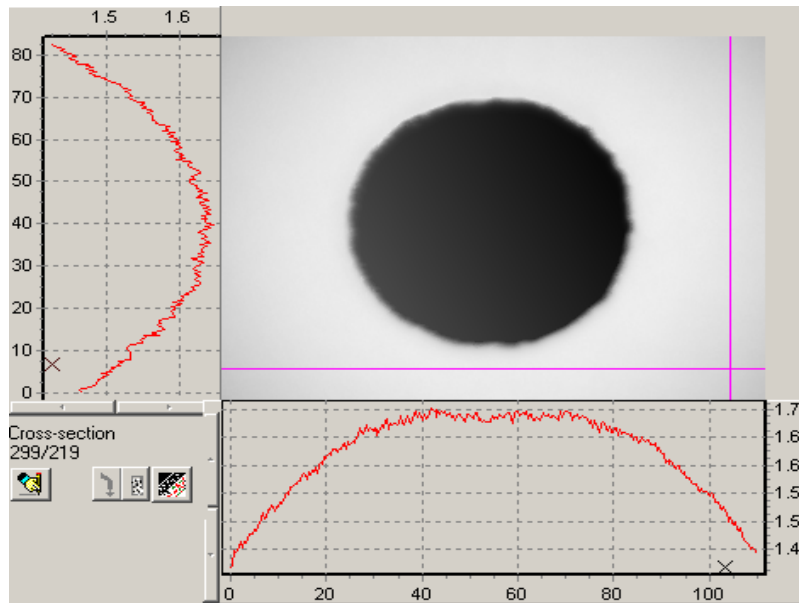


Рис. 3.2. Зображення дефекту та результати сканування його по осі z , отримане на оптичному 3D–профілографі Мікрон-альфа

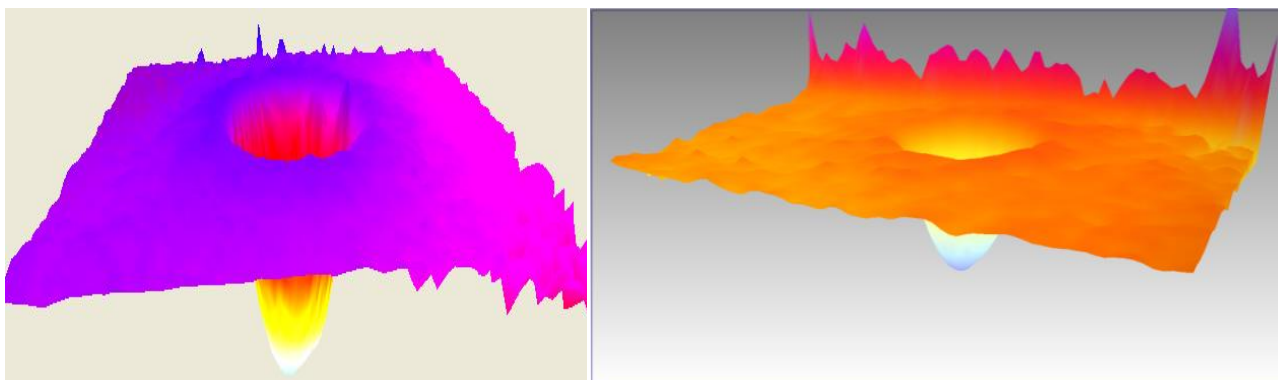


Рис. 3.3. Змодельовані зображення пітингоподібних дефектів на поверхні зразків сталі 08X18H10T

Однак, у зв'язку із обмеженнями використовуваного скануючого пристрою, були певні обмеження на діаметр та глибину ефектів, які

піддавались перевірці, які становили, відповідно 100 мкм та 60 мкм. Тож дефекти, розміри яких перевищували вказані, до розгляду у даному дослідженні не брались. У табл. 3.1. подано співставлення результатів моделювання із результатами, отриманими експериментально та представлено значення обчислених похибок.

Таблиця 3.1. Порівняння результатів випробувань із результатами моделювання

	Середня глибина дефекту, мкм	Середній діаметр дефекту, мкм	Середні к-сть дефектів на одиниці площі	Відносна похибка, %
Коміркові автомати із околom Мура II-го порядку	150	80	50	18
Коміркові автомати із околom фон Неймана II-го порядку	92	68	120	9
Експериментальні дослідження	60-100	60-80	~200	-//-

Із таблиці видно, що використання у моделюванні фронтальних коміркових автоматів із околom фон Неймана II-го порядку є ефективнішим, порівняно із околom Мура II-го порядку, оскільки дає меншу похибку при відтворенні різних параметрів досліджуваних дефектів [6].

3.3. Порівняльний аналіз зображень змодельованих пітингоподібних дефектів із зображеннями реальних

На рис. 3.4 (а–с) наведено змодельовані зображення пітингів та пітингоподібних дефектів за використання відомої моделі, де враховано лише чотири стани, у яких може перебувати комірка автомата (M , F , C та I),

та зображення, отримані під час застосування запропонованої моделі, яка враховує п'ятий стан стану для комірок (агресивне середовище 5%-го розчину хлористого заліза) (*M, F, C, I* та *S*) (*d-f*).

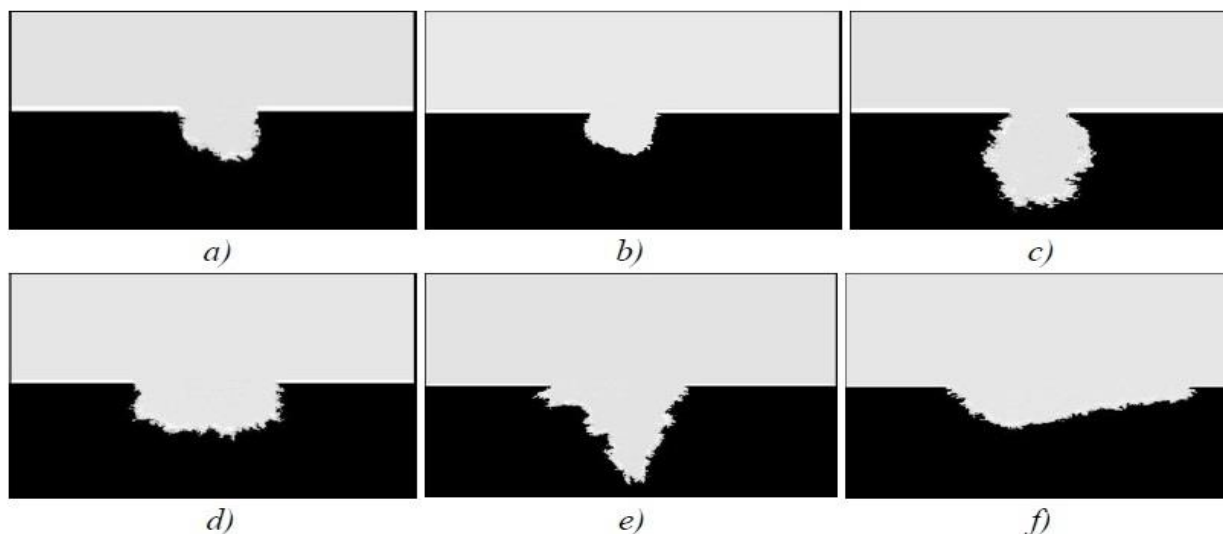


Рис. 3.4. Порівняння зображень профілів пітингів та пітингоподібних дефектів, отриманих шляхом моделювання за використання відомої моделі симуляції (*a-c*) та запропонованої (*d-f*)

Як видно із рис. 3.4, профілі у перших трьох випадках 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.

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 годин. Зразки зважували та обробляли, згідно з ГОСТ 2789–73, а показники корозії визначались, згідно ГОСТ 9.908 – 85.

Встановлено, що дефекти, отримані симуляцією, за формою та параметрами відповідали тим 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 дослідити у реальних умовах це складно через обмеження методів мікроскопії та профілометрії (як контактної, так і безконтактної).

Досліджено 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, з якого точніше можна визначити деякі параметри, наприклад, співвідношення між глибиною та шириною.

Згідно з отриманими результатами, характер розвитку дефекту під час моделювання суттєво залежав від різних початкових умов – відмінними були форми змодельованого пітинга та pH на поверхні пітинга, після завершення процедури симуляції. На рис. 3.2 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 із рис. 3.5, моделювання забезпечує геометричну відповідність між формою реальних та отриманих методом симуляції дефектів.

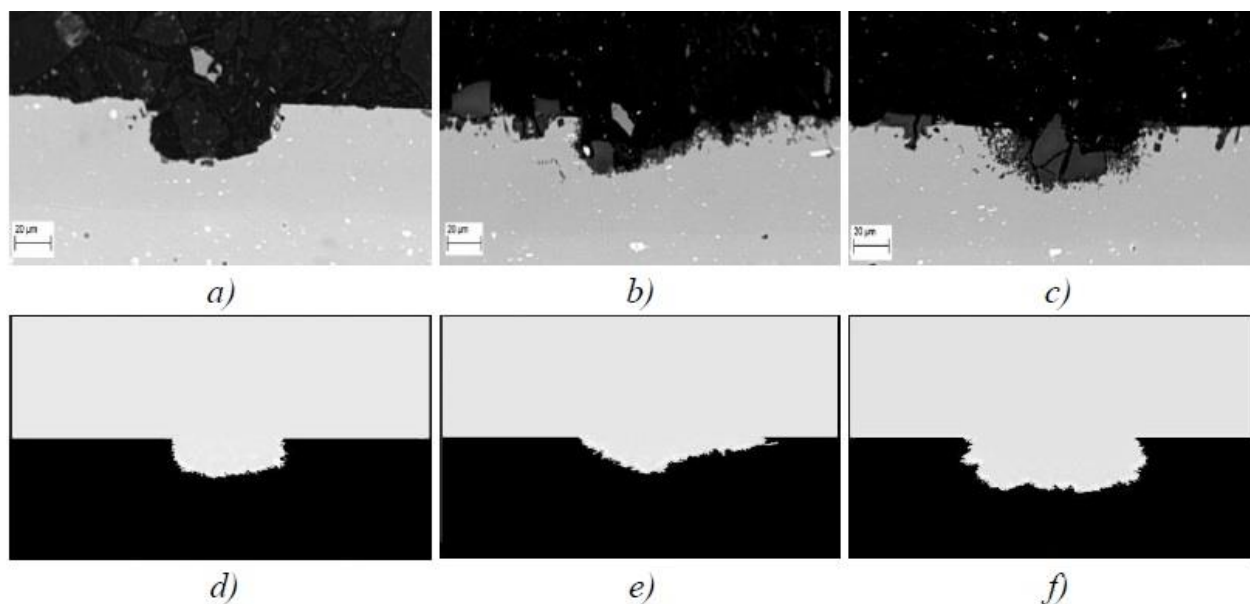


Рис. 3.5. Форми реальних пітингоподібних дефектів на зразках сплаву Д16Т (*a–c*) та змодельованих (*d–f*) для різних початкових значень показника pH (*a, d–5, b, e–6, c, f–7*) після завершення симуляції

3.4. Оцінка ефективності запропонованої моделі

Щоб оцінити ефективність запропонованої моделі, зіставлялись 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. 3.6 представлені залежності, що відповідають середній швидкості росту пітингоподібних дефектів, де на осі абсцис відкладено час, упродовж якого відбувалось травлення зразка зі сплаву Д16Т, а на осі ординат – глибина утвореного дефекту.

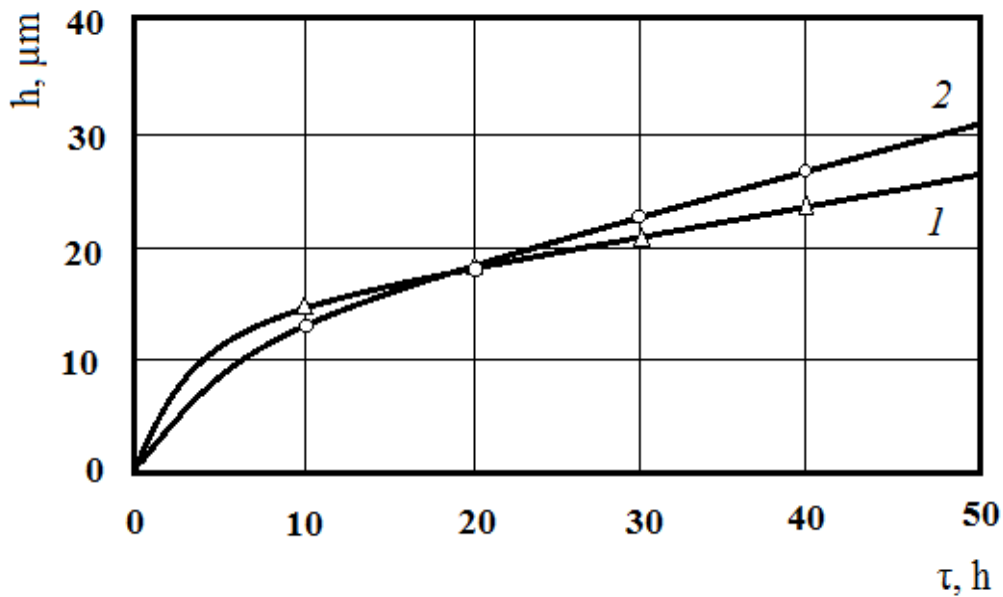


Рис. 3.6. Залежність глибини пітингоподібного дефекту від часу: **1** – результати для зразків сплаву Д16Т за прискорених випробувань; **2** – результати, отримані шляхом моделювання

На рис. 3.7 представлено логарифмічні залежності, отримані шляхом екстраполяції, глибини утвореного пітинга від часу (у роках), протягом якого відбувалось його утворення. Із даного графіка можна оцінити можливість застосування запропонованої моделі у якості довготривалого прогнозу. На осі абсцис відкладено час, протягом якого відбувається руйнування поверхні сплаву Д16Т у природному агресивному середовищі, а на осі ординат – середня глибина пітинга. При наявності даних для короткого проміжку часу, отриманих шляхом моделювання, пряма екстраполюється та порівнюється із прямою, що описує відомі значення зміни глибини пітингоподібного дефекту у часі.

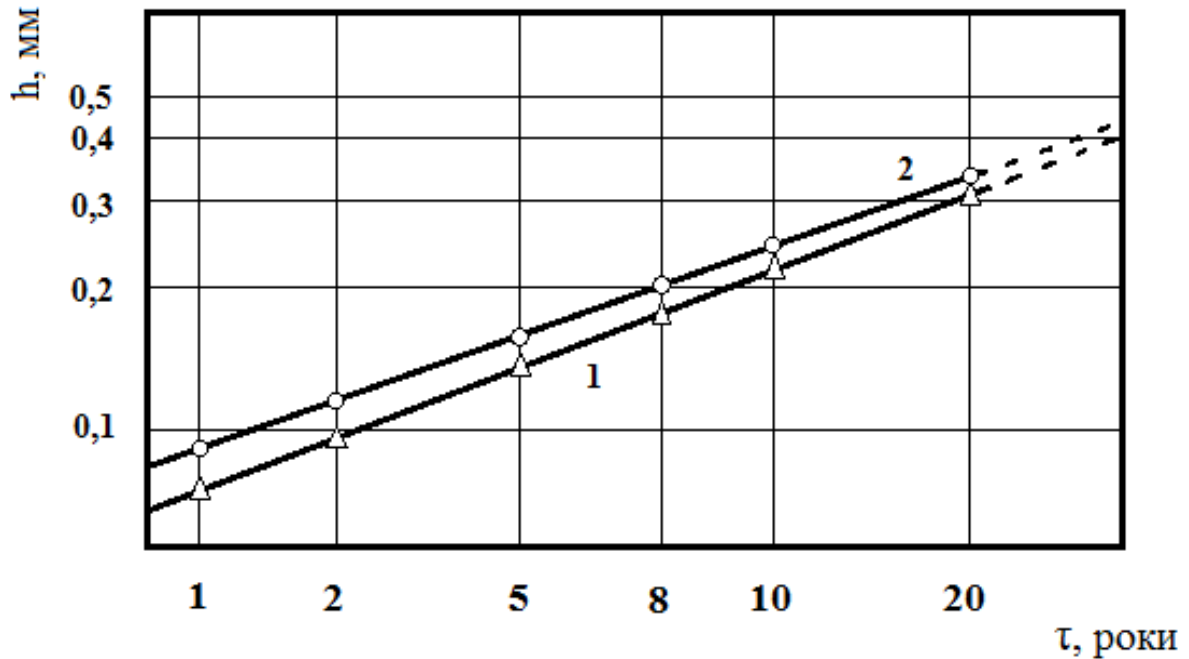


Рис. 3.7. Логарифмічна залежність глибини пітинга від часу: 1 – крива, що відображає результати для зразків сплаву Д16Т при випробуваннях; 2 – крива, що відображає результати, отримані шляхом моделювання.

Зіставлення результатів, отриманих під час моделювання із результатами, одержаними при роботі із реальними зразками, наведено у табл. 3.2. Подано по три серії випробувань та симуляції для середовища із різними показниками кислотності середовища [5].

Таблиця 3.2. – Зіставлення результатів, отриманих експериментально та шляхом моделювання із використанням коміркових автоматів

Середовище	Середня швидкість росту, мм/добу		Похибка, %
	Реальні дефекти	Змодельовані	
<i>pH 5</i>	0,55	0,61	1,88
<i>pH 6</i>	0,48	0,52	1,88
<i>pH 7</i>	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.

З метою уточнення ефективності методу моделювання комірковими автоматами проводились додаткові випробування із зміною умов перебігу корозії. На зразки дюралюмінієвого сплаву Д16Т наносився соляний розчин різних концентрацій та аналізувались результати кореляції швидкості корозії при симуляції та при натурно-прискорених випробуваннях.

Для досліджень застосовувалась морська сіль, отримана із води Чорного моря методом випарювання. Оцінку зміни швидкості корозії та металографічні дослідження проводили після 3, 6 та 12 місяців досліджень. Втрати механічних властивостей сплавів оцінювали після випробувань на протязі 1-го року [6].

Визначення швидкості корозії. У результаті нанесення сольових розчинів методом розпилювання на поверхні металу утворюється плівка електроліту, відбувається активація корозійного процесу. Час утворення перших дефектів складає порядку від двох до п'яти діб після початку випробувань (для порівняння для випробувань алюмінієвих сплавів у відкритій атмосфері, без нанесення сольових розчинів, період утворення пітингів та виразок може сягати 10–16 діб). Вже через місяць, після початку натурно-прискорених випробувань, корозійні пошкодження займали більше 50% поверхні, а через 3 місяці – до 90%.

Як відомо, концентрація хлоридів є одним із факторів атмосферної дії, яка найбільше впливає на інтенсивність корозійного руйнування металічних матеріалів. Різні концентрації морської солі були обрані із метою отримання даних для розроблення методу моделювання розвитку пітингоподібних дефектів.

Пасивність – це стан відносно високої корозійної стійкості, викликаний гальмуванням анодної реакції іонізації металу в певній області потенціалів.

Перехід металу з активного стану в пасивний носить назву пасивації, а зворотній процес – активації або депасивації (репасивації). Сповільнення корозійного процесу відбувається завдяки утворенню на металічній поверхні фазових або адсорбційних шарів, які гальмують анодний процес.

Ряд факторів сприяє порушенню пасивного стану металу, або активуванню його поверхні. Де пасивація металів може відбуватися, в результаті відновлюючих процесів, механічного порушення захисного шару. катодної поляризації, дії деяких активних іонів, підвищення температури розчину та ін.

Порушення пасивного стану металу спостерігається також при катодній поляризації пасивованої поверхні і при контакті з більш електронегативним металом.

Існує дві основні теорії пасивності металів:

1. Плівкова теорія пасивного стану, яка зв'язує виникнення пасивного стану металів з утворенням тоненького, часто невидимого пасивного окисного або іншого шару з кисневмісних сполук металу. Так на поверхні заліза запасивованого в концентрованій HNO_3 утворюється невидима плівка товщиною 2 – 3 нм (10^{-9} м), на вуглецевій сталі, запасивованій в цих же умовах утворюється більш товста плівка товщиною 9 – 11 нм, на хромо-нікелевій сталі – більш тонка плівка товщиною 0,9 – 1 нм. Захисна плівка на алюмінії, в залежності від умов, має різну товщину від 5 до 100 нм і т.п.

З електрохімічної точки зору процеси екранування поверхні захисними плівками з підвищенням корозійної стійкості можна пояснити наступними трьома причинами:

а. плівка не містить пор і повністю ізолює метал від дії корозійного середовища (механічне екранування);

б. плівка містить пори в яких може відбуватися анодний процес розчинення металу. Гальмування цього процесу може відбуватися як в результаті збільшення утруднень (через утворення плівки) в процесі

супроводжуючого катодного процесу, так і в результаті безпосереднього гальмування процесу переходу іонів металу в розчин. Утрудненням в протіканні катодного процесу може служити протидія плівки дифузії кисню (корозія металів з кисневою деполяризацією), або велика перенапряга процесу відновлення кисню на плівці у порівнянні з металічною поверхнею (якщо плівка володіє значною електронною провідністю).

с. Гальмування процесу розчинення металу може відбуватися, якщо плівка утворюється на особливо активних анодних ділянках; в цьому випадку активність анодної поверхнею зменшується.

2. Адсорбційна теорія пасивності говорить, що для пасивування металу достатньо утворення мономолекулярного шару, або заповнення тільки частини поверхні металу атомами кисню або кисневмісних сполук.

Прийнято рахувати, що зі збільшенням окислювальної здатності середовища полегшується настання пасивного стану багатьох металів і сплавів. Це, наприклад, має місце для Al і сплавів Fe – Cr при підвищенні концентрації HNO_3 . Однак в ряді випадків при надмірному підвищенні окислювально-відновлювального потенціалу запасиваний метал втрачає свою пасивність і переходить в активний стан. Це явище порушення пасивності нержавіючих сталей і заліза в сильно окислювальних середовищах одержало назву пере пасивації або транс пасивності. Найбільш вірогідним поясненням цього явища є те, що відбувається утворення оксидів металів вищих валентностей, які добре розчинні в даному середовищі і тому не мають захисних властивостей.

Таким чином одним із способів підвищення пасивності сплавів є гальмування протікання анодного процесу. Другим ефективним способом є легування сплавів добавками катодних металів. При цьому способі відбувається зміщення електродного потенціалу сплаву в позитивну сторону за рахунок збільшення катодної ефективності системи. Механізм підвищення корозійної стійкості сплавів додатковим їх легуванням катодними

присадками полягає в полегшенні настання пасивності внаслідок додаткової анодної поляризації сплаву легуючими катодними присадками [83].

На рис. 3.8 показані графіки зміни швидкості корозії сплаву Д16Т у результаті натурно-прискорених випробувань на протязі одного року та в результаті моделювання. Характер зміни швидкості корозії при нанесенні морської солі у концентраціях 5 та 10 г/л практично не відрізняються, з чого можна зробити висновок про те, що моделлю добре описуються саме ті фактори, що мають значний вплив на зміну швидкості корозії.

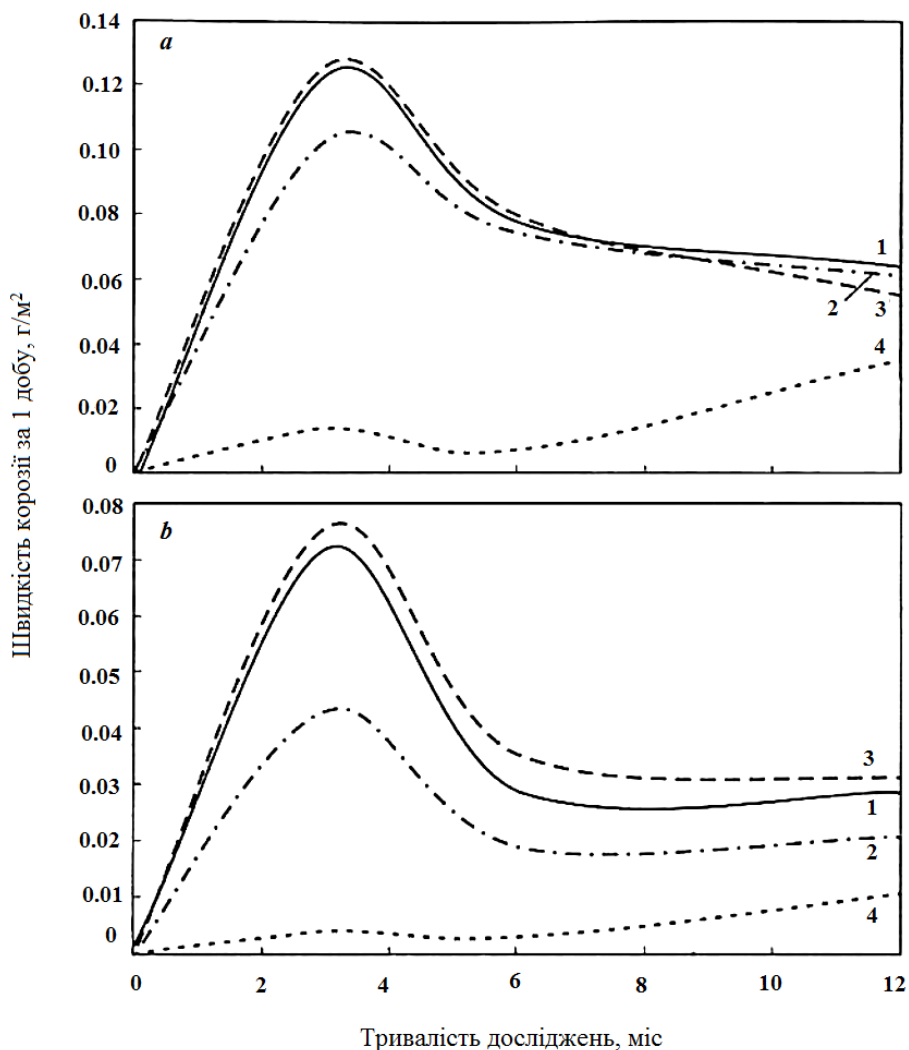


Рис. 3.8. Швидкість корозії зразків Д16Т (*a*) після натурно-прискорених випробувань на протязі одного року та моделювання (*b*) із нанесенням розчину солі із концентрацією 1 (2), 5 (1), 10 г/л (3) та без нанесення солі (4)

Швидкість та характер корозії залежать не лише від хімічного складу агресивного середовища та самого матеріалу, а й від температури та швидкості її зміни. Вирішальну роль у цьому процесі відіграє природа та фізико-хімічні властивості плівки, яка утворюється продуктами корозії. В температурному інтервалі 55–65°C спостерігається різке збільшення швидкості корозії. Це явище пояснюється тим, що за температур 55–95°C на поверхні металі утворюється зерниста плівка, яка володіє слабкими захисними властивостями. Крім того, з підвищенням температури, знижується розчинність кисню у агресивному середовищі (рис. 3.9–рис. 3.10).

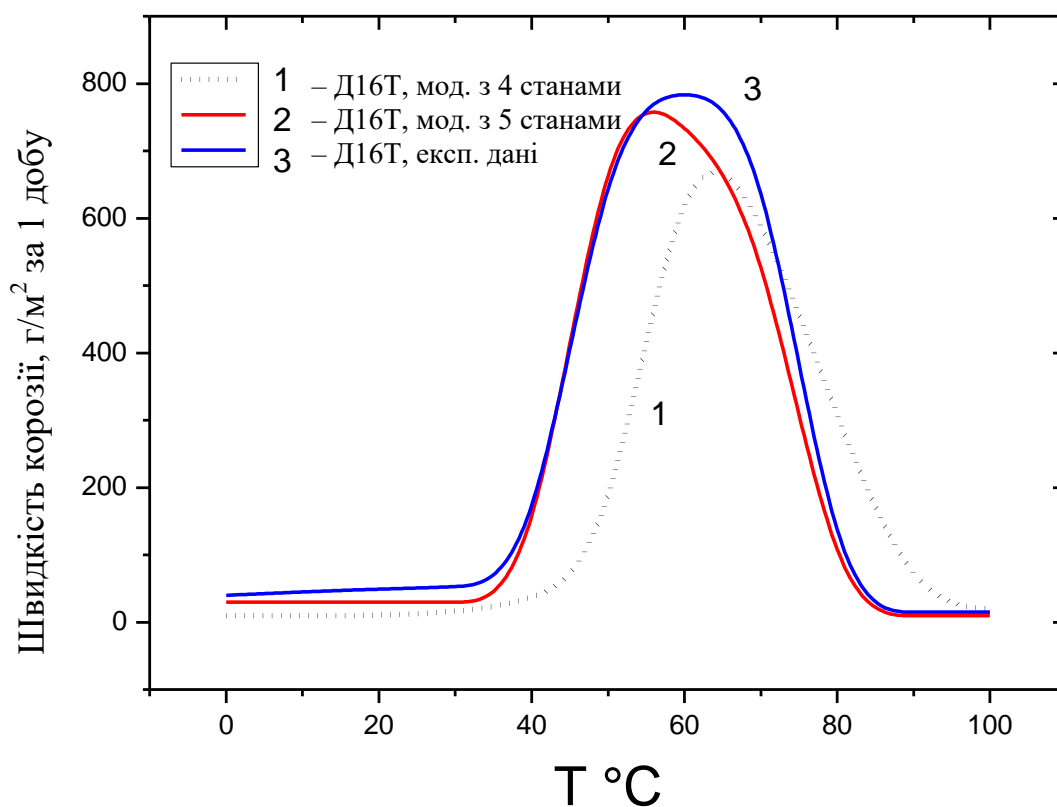


Рис. 3.9. Залежність швидкості корозії від температури для зразків сплаву Д16Т за результатами моделювання та за результатами випробувань

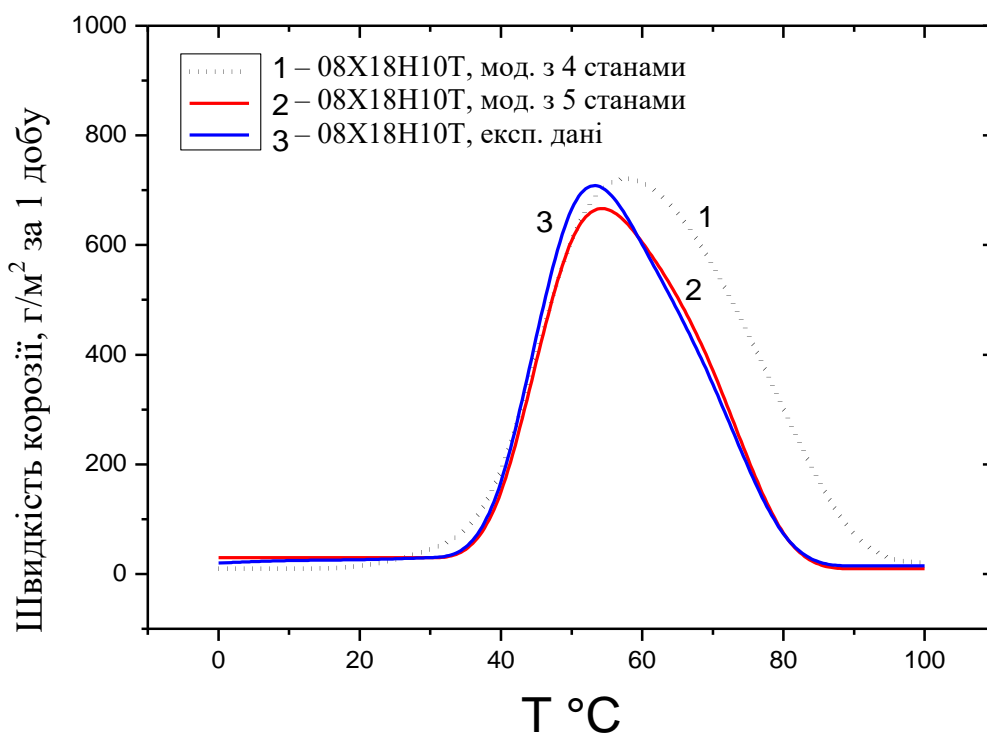


Рис. 3.10. Залежність швидкості корозії від температури для нержавіючої сталі 08X18H10T за результатами моделювання та за результатами випробувань

Також відслідковується певна закономірність залежності розмірів виразок від температурного режиму. При зростанні температури збільшується глибина дефектів (рис. 3.11 – рис. 3.12) [12].

Аморфні алюмінієві сплави з активними легуючими додатками мають високу корозійну стійкість. Отже, механізми корозії пов'язані не тільки з аморфною структурою, а й з природою легуючих додатків у перенасиченому твердому розчині. Межі зерен у кристалічних сплавах є місцями високих локальних напружень, сегрегації домішок, осадження та нанохімічної гетерогенності, що сприяє утворенню пітингів. Аморфна структура виключає мікроструктурні неоднорідності, які є місцями локального ініціювання корозії. Однак легуючі додатки збільшують також стійкість до локальної корозії завдяки утворенню пасивної плівки і змінюють кінетику розчинення металу, особливо сольових розчинах. Плівка із захисними властивостями

утворюється на аморфному матеріалі, який збагачений окисненим елементом, що може перешкоджати міграції Cl^- йонів крізь плівку. Легуючі добавки також зменшують здатність пітингів розчинятися з достатньою швидкістю.

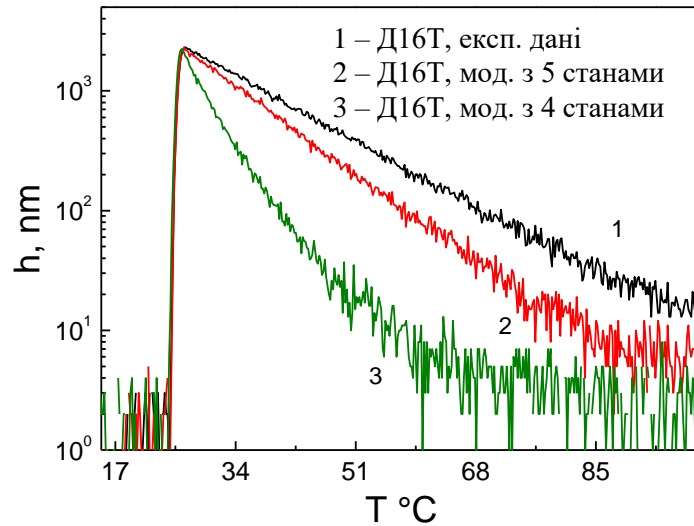


Рис. 3.11. Залежність середньої глибини пітинга від температури для зразків сплаву Д16Т за результатами моделювання та за результатами випробувань

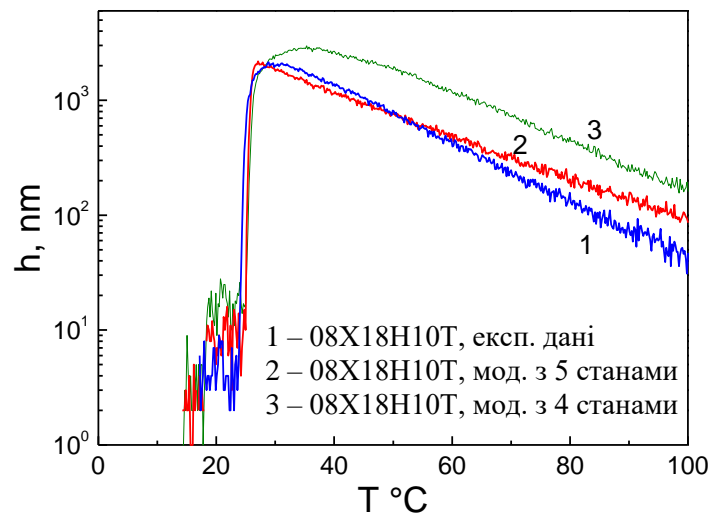


Рис. 3.12. Залежність середньої глибини пітинга від температури для нержавіючої сталі 08X18N10Т за результатами моделювання та за результатами випробувань

Для досліджуваних матеріалів видно, що при 25–30°C відбувається різке збільшення глибини пітингів, що при подальшому підвищенні температури плавно спадає.

3.5. Оцінка статистичних даних

Для перевірки відмінності середнього значення параметра pH від деякого відомо значення (отриманого із діаграм Пурб'є) використовується у якості статистичного критерію параметричний t -критерій Стьюдента:

$$t = \frac{|pH_x - pH_{stand}|}{\sigma/\sqrt{N}}, \quad (3.2)$$

де pH_x – середнє значення показника pH ;

pH_{stand} – відоме значення показника pH ;

σ – стандартне відхилення;

Оскільки вибірка мала ($N=50$), то необхідно враховувати поправку Бесселя:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^n (pH_i - \overline{pH})^2}, \quad (3.3)$$

де N – розмір вибірки.

Числові значення t -критерію, отримані при моделюванні розвитку пітингоподібного дефекту при різних початкових значеннях параметра pH подано у табл. 3.3.

Із табл. 3.3. видно, що обчислені значення t -критерію Стьюдента є найменшими для третього випадку, коли враховується 12 сусідніх комірок коміркового автомата (сусідство фон Неймана II-го порядку).

У ідеальному випадку значення t -критерію має прямувати до 0. Також важливою характеристикою є форма дефекту, розвиток якого моделюється. У перших двох випадках для сусідства фон Неймана I-го роду та сусідства Мура I-го роду, форма пітинга завжди отримується напівсферична, що погано узгоджується із реальною її формою.

Таблиця 3.3. Числові значення t -критерію, отримані при моделюванні розвитку пітингоподібного дефекту при різних початкових значеннях параметра pH

		Відхилення за t - критерієм	Відхилення за t - критерієм	Відхилення за t - критерієм	Відхилення за t - критерієм	Відхилення за t - критерієм
Середнє значення початкового показника pH		7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Вид сусідства	4 (сусідство фон Неймана I- го порядку)	4	4,2	3,8	3,5	4,8
	8 (сусідство Мура I-го порядку)	1,8	1,2	2	1,5	1,8
	12 (сусідство фон Неймана II- го порядку)	0,9	0,5	0,5	0,8	0,7
	24 (сусідство Мура II-го порядку)	1,0	0,5	0,7	1,0	0,9

Для інших двох способів задання сусідства (фон Неймана II-го роду та Мура II-го роду) уже вдається змоделювати різні варіанти асиметричності каверн [8].

Як видно із графіка, зображеного на рис. 3.13 – для усіх чотирьох випадків t -розподіл прямує до нормального розподілу з нульовим математичним сподіванням та дисперсією, що також прямує до одиниці.

Тому, якщо порівнювати можливі задання сусідства для комірок за густиною розподілу, то вони виглядатимуть майже еквівалентними.

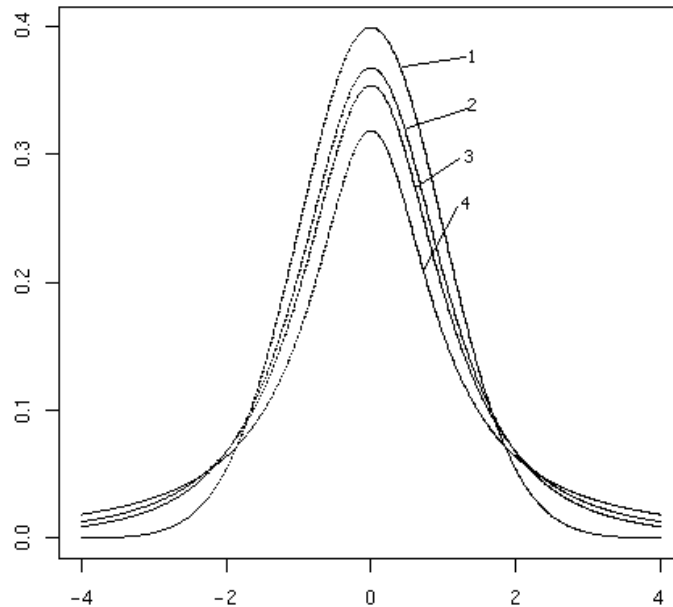


Рис. 3.13. Густина розподілу; **1** – 4 сусіди (сусідство фон Неймана 1-го порядку); **2** – 8 сусідів (сусідство Мура I-го порядку); **3** – 12 сусідів (сусідство фон Неймана II-го порядку); **4** – 24 сусіди (сусідство Мура II-го порядку)

На графіку, зображеного на рис. 3.14 – представлено зростання обчислювальної складності у ході процедури симуляції. Одразу помітно, що для випадків **1** та **2** вона суттєво зростає на перших кроках ітерування. Зростання складності обчислень призводить до можливості появи похибок при моделюванні та суттєвого збільшення часових затрат, що є небажаним. Згідно цих даних, ми зробили висновок, що найоптимальнішим є варіант сусідства фон Неймана II-го порядку (12 комірок), оскільки, користуючись ним, можна досягти максимально достовірного відтворення фізики процесу, без надмірних часових затрат.

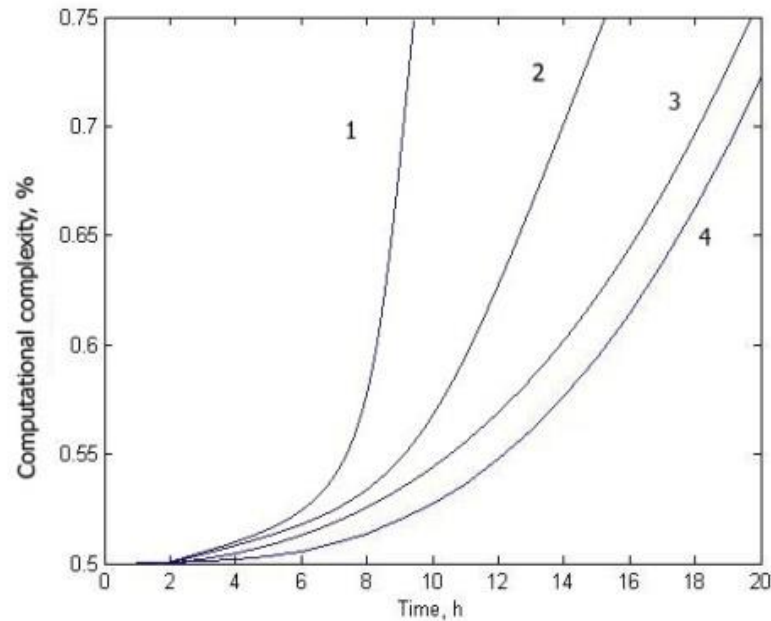


Рис. 3.14. Обчислювальна складність; **1** – 24 сусіди (сусідство Мура II-го порядку), **2** – 12 сусідів (сусідство фон Неймана II-го порядку); **3** – 8 сусідів (сусідство Мура I-го порядку); **4** – 4 сусіди (сусідство фон Неймана I-го порядку)

Окрім того, при заданні сусідства Мура II-го порядку з'являється надлишкова інформація, що і є причиною відхилення від нульового значення t -критерію, а отже і до накопичення помилок під час процедури симулювання [10].

3.6. Висновки

Встановлено закономірності впливу температури та проведено порівняння даних, отриманих шляхом моделювання із реальними даними про динаміку розвитку точкових пошкоджень на поверхні зразків.

Практично підтверджена доцільність застосування запропонованого методу симуляції для моделювання процесів кородування сталей у нейтральних середовищах.

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 годин та встановлено, що дефекти, отримані симуляцією, за формою та параметрами відповідали тим одержаним методом прискорених випробувань у лабораторних умовах.

Доведено, що використанням 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.

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

РОЗДІЛ IV

ПРАКТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ РОЗРОБЛЕНОЇ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ТА МЕТОДУ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КОМП'ЮТЕРНИХ АВТОМАТІВ

Четвертий розділ присвячено застосуванню розроблених у дисертації моделі та методів моделювання процесів розвитку пітингоподібних дефектів та їхній практичній реалізації. Проведена порівняльна оцінка характеристик корозійної стійкості сплавів Д16Т та 08Х18Н10Т за результатами прискорених випробувань та методом моделювання із застосуванням КА. При дослідженнях проводився контроль наступних параметрів: швидкості пітингової корозії, глибини пітингових пошкоджень та втрат механічних властивостей. Також була досліджена корозійна стійкість сплавів в залежності від їх структури.

4.1. Дослідження поверхні зразків безконтактним 3D- профілометром «Мікрон-альфа» для визначення точності запропонованого методу моделювання

Вимірювання топографії поверхонь (площа кожної 26563,5 мкм²) зразків сплаву Д16Т та аустенітної сталі 08Х18Н10Т проводилися за допомогою безконтактного інтерференційного 3D-профілометра «Мікрон-альфа». Крім цього, з метою вивчення ролі кожного з етапів кородування поверхні матеріалів, було досліджено по 40 поверхонь досліджуваних зразків (площа кожної 26563,5 мкм²) на різних етапах виробничого процесу.

Для цього запропоновано вивчати повну площу поверхні з урахуванням мікрорельєфу за допомогою безконтактного 3D-профілометра вітчизняного виробництва «Мікрон-альфа» (рис. 4.1).

Безконтактний інтерференційний тривимірний профілометр «Мікрон-альфа» створений на базі серійного інтерферометра «МП-4» додатково оснащений новою електронно-механічною системою керування, цифровою

відеосистемою та програмним забезпеченням. Прилад дозволяє будувати двох – та тривимірне зображення поверхні, отримувати кількісні характеристики рельєфу поверхні, спостерігати інтерференційні картини, проводити металографічні дослідження.



Рис. 4.1. Безконтактний інтерференційний 3D-профілометр «Мікрон-альфа»

Технічні характеристики 3D-профілометра «Мікрон-альфа» наступні: поле сканування (X, Y), 149×200 мкм, роздільна здатність по вертикалі (Z), 5 нм. Для кожної вимірної ділянки розраховувалися наступні параметри: площа мікроповерхні SA , відносна площа поверхні RSA , параметри шорсткості Ra і Rz . Дослідженню підлягали зразки дюралюмінієвого сплаву Д16Т та аустенітної сталі 08Х18Н10Т.

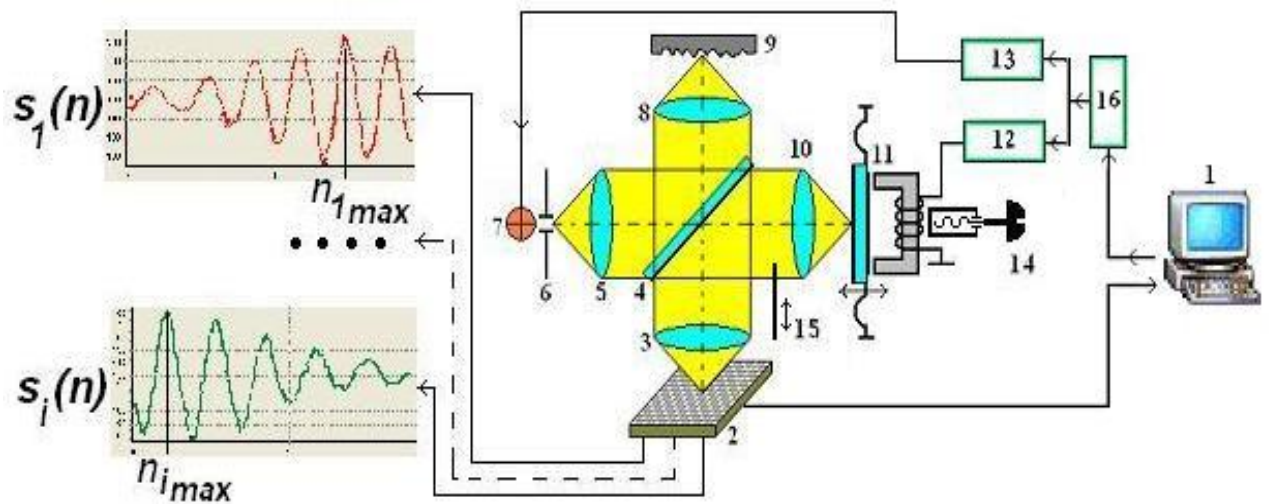


Рис. 4.2. Блок-схема безконтактного інтерференційного 3D-профілометра «Мікрон-альфа»

1 – комп'ютер; 2 – ПЗС матриця; 3,5 – коліматор; 4 – напівпрозоре дзеркало; 6 – ірисова діафрагма; 7 – лампа; 8,10 – об'єктив; 9 – зразок; 11 – рухоме дзеркало; 12, 13 – ЦАП; 14 – регульовальний гвинт; 15 – шторка; 16 – СОМ-порт.

Процес вимірювань повністю автоматизований, керування здійснюється з використанням зручного інтерфейсу. Програмне забезпечення приладу сумісне з комп'ютером класу РС та працює в операційній системі Windows. «Мікрон-альфа» дає змогу успішно проводити контроль геометричних параметрів волоконно-оптичних з'єднань.

З метою забезпечення надійної роботи та стабільності параметрів волоконно-оптичних мереж протягом всього строку експлуатації необхідно під час їх виготовлення та монтажу контролювати форму оптичних поверхонь, за якими здійснюється контакт у з'єднувачах (ферулах). Діаметр оптичного волокна дорівнює 126 мкм.

Розрізнявальна здатність отриманого за допомогою «Мікрон-альфа» зображення досить висока, що разом із загальною формою торця ферула дає змогу спостерігати досить дрібні деталі рельєфу поверхні. Після того як

форма поверхні задана у цифровому вигляді, визначаються її геометричні параметри – радіус шліфування, зміщення вершини, заглиблення волокна, а також з’ясовується наявність тріщин та інших дефектів. Отримані параметри порівнюються з раніше введеними в комп’ютер граничними значеннями та автоматично формується висновок про якість поверхні – відповідає вона чи не відповідає вимогам, які висуваються. “Мікрон-альфа” можливо використати для контролю стану поверхні виробів, для яких існують жорсткі вимоги до параметрів мікрошорсткості та дає змогу кількісно визначати в реальному масштабі часу відновлену глибину дефекту.

Таким чином інтерференційний профілометр “Мікрон-альфа” дає змогу успішного використання в дослідженнях зразків сталей та сплавів, що піддалися поверхневій корозії, де інформація про рельєф поверхні є визначальною в подальшому прогнозі збільшення глибини та діаметра пітингоподібних пошкоджень [204].

4.2. Верифікація запропонованого методу прогнозу пітингової корозії із застосуванням коміркових автоматів

Випробування зразків показали, що на початкових стадіях натурно-прискорених випробувань (із квітня по червень) із нанесенням морської солі швидкість корозії зростає найбільш інтенсивно. А з липня по вересень у найбільш посушливі місяці, коли відбувається максимальне випаровування вологої плівки розчину, швидкість корозії помітно падає. Надалі зміна її швидкості є несуттєвою. Після випробувань на протязі 3 та 6 місяців для зразків, що експонувались без нанесення морської солі, на перших двох етапах динаміка швидкості корозії змінювалась схожим чином, як і для зразків з нанесенням розчину морської солі, однак ці зміни менше виражені.

Швидкість корозії із часом знижується. Даний процес обумовлений утворенням шару продуктів корозії на поверхні зразка, який перешкоджає доступу кисню. При натурно-прискорених випробуваннях, площа корозійних

уражень уже після 3 місяців, складає до 95% (діаметр скупчень пошкоджень доходить до 10 мм) із утворенням щільного шару продуктів корозії. Після випробувань без додаткового нанесення розчину морської солі на протязі 1-го року, площа корозійних пошкоджень складає в середньому близько 50% від поверхні із набагато меншим діаметром вогнищ корозії (≤ 1 мм), тобто поверхня залишається більш доступною для дії корозійно-активних компонентів, в результаті чого швидкість корозії продовжує збільшуватись. Таким чином при натурно-прискорених випробуваннях на протязі року експозиції швидкість корозії сплаву досягає максимального значення, яке згодом знижується, а у подальшому змінюється незначним чином (рис. 4.3 та рис. 4.4). Завдяки моделюванню із застосування методу коміркових автоматів тривалість досліджень можна скоротити у десятки разів та отримати результати на протязі однієї доби [16].

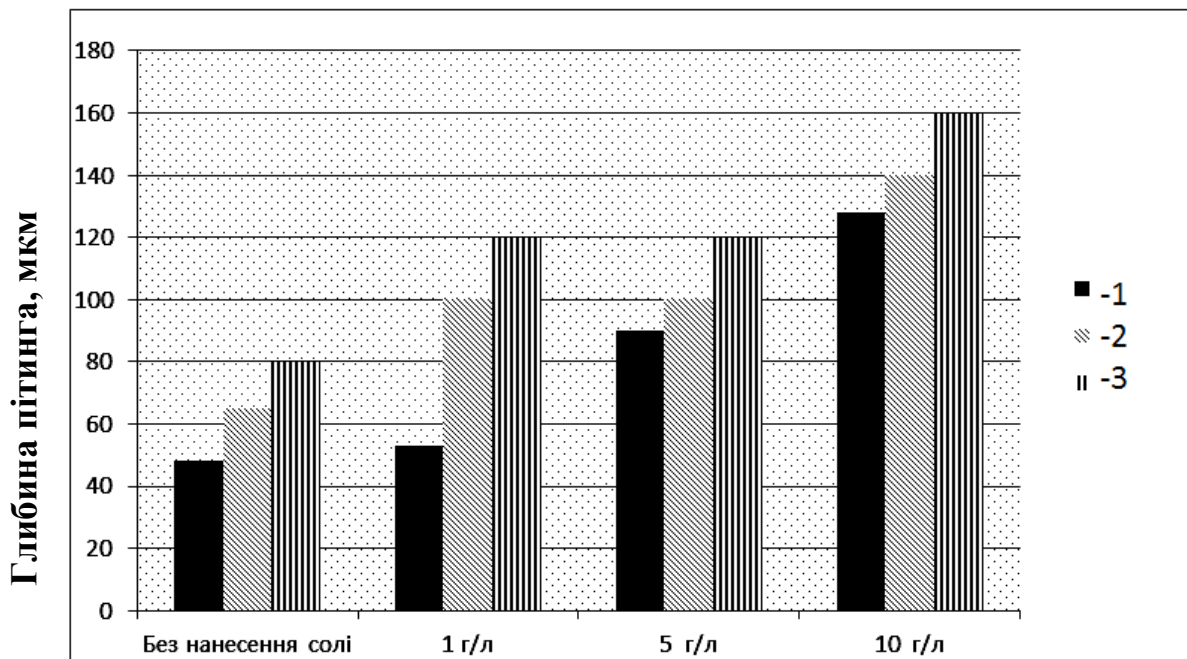


Рис. 4.3. Порівняння середньої глибини пітингів на зразках сплаву Д16Т, в результаті моделювання відомим методом (1), запропонованим (2) і після натурно-прискорених випробувань (3) на протязі 3-ох місяців із нанесенням та без нанесення соляного розчину

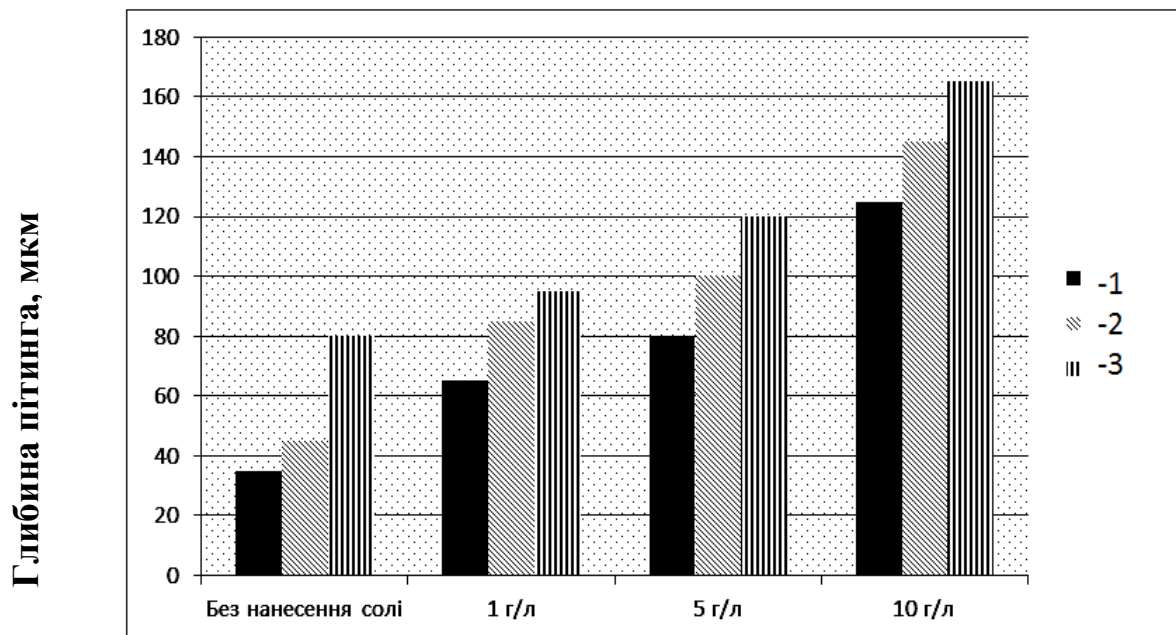


Рис. 4.4. Порівняння середньої глибини пітингів на зразках сплаву 08X18N10T, в результаті моделювання відомим методом (1), запропонованим (2) і після натурно-прискорених випробувань (3) на протязі 3-ох місяців із нанесенням та без нанесення соляного розчину

При порівнянні діаграм для реальних випробувань та для моделювання видно, що симуляція методом коміркових автоматів забезпечує відтворення результатів прогнозування глибини пітингоподібних уражень близьких до реальних [10].

У запропонованій моделі умовна стала ґратки еквівалентна величині 3×10^{-8} м. Бажаного радіусу пітинг досягає після 1000 ітерацій. Реальний час росту становить близько 1 хв.

Значення концентрації іонів металу обирається за 5 моль/л, а рівень рН всередині пітинга – 4.

Для обрахунку коефіцієнтів дифузії металу у електроліті, використовується модель, запропонована Чопардом (Chopard) [202], з якої

$$D_0 = \frac{q^2}{4t_2} \text{ та} \quad (4.1)$$

$$\frac{t_1}{t_2} = n_l l^2, \quad (4.2)$$

де t_1 – часовий інтервал такту реакції, що приймається рівним 3×10^{-3} с.;

t_2 – часовий інтервал дифузії;

D_0 – коефіцієнт дифузії у кислотному розчині;

l – позначає довжину блоку у алгоритмі.

У процесі моделювання росту пітингу, зображення отримується після 1000 кроків ітерації. Досліджена кінетика пітинга узгоджується із результатами експериментальних досліджень. Крім того, змодельовані перехідні етапи між стадіями метастабільного росту пітинга та репасивації, відображають характерну закономірність для нержавіючих аустенітних сталей, яким властиве повільне зростання швидкості росту дефекту із наступним швидким зниженням. Для того, щоб дослідити вплив різних факторів на перехід із однієї стадії до іншої, було проведено 4 серії актів симуляції. Згідно отриманих результатів, обмеження швидкості процесів дифузії та збільшення радіуса пітинга, після остаточної руйнації пошкодженої пасивної плівки, підвищують імовірність переходу пітинга у пасивну стадію росту (етап репасивації).

Зображення пітингоподібного дефекту, отриманого шляхом симуляції, представлено на рис. 4.5. та рис. 4.6.

Процес метастабільного росту пітинга, описується кривою, що відображає зростання струму та густини струму у пітингу на стадії метастабільного росту (рис. 4.7.), яка будується згідно закону збереження заряду анодної реакції:

$$I(t)dt = zFdn(t), \quad (4.3)$$

де $n(t)$ позначає загальну кількість молекул розчиненого металу за період часу t , і $n(t)$ може бути обчислена за формулою:

$$n(t) = \frac{2}{3} \pi R(t)^3 \frac{\rho}{M} = \frac{2}{3} \pi \left(\frac{2N(t)q^3}{\pi} \right)^{3/2} \quad (4.4)$$

де $N(t)$ є кількістю комірок у стані M , що розчинились і дифундували у розчин за час t ; $R(t)$ – радіусом пітинга, якого він досяг протягом t секунд; ρ відповідає за щільність металу; M – молекулярною вагою металу.

Підставивши значення $n(t)$ із рівності (4) у рівність (3), отримаємо:

$$I(t) = \pi \left(\frac{2q^2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\rho zF}{M dt} N(t)^{\frac{1}{2}} dN(t) \quad (4.5)$$

Обчислюючи значення $I(t)$ – на кожному кроці ітерації, будемо залежність від густини струму на дні пітинга, коли він перебуває на етапі метастабільного росту (рис. 4.7.).

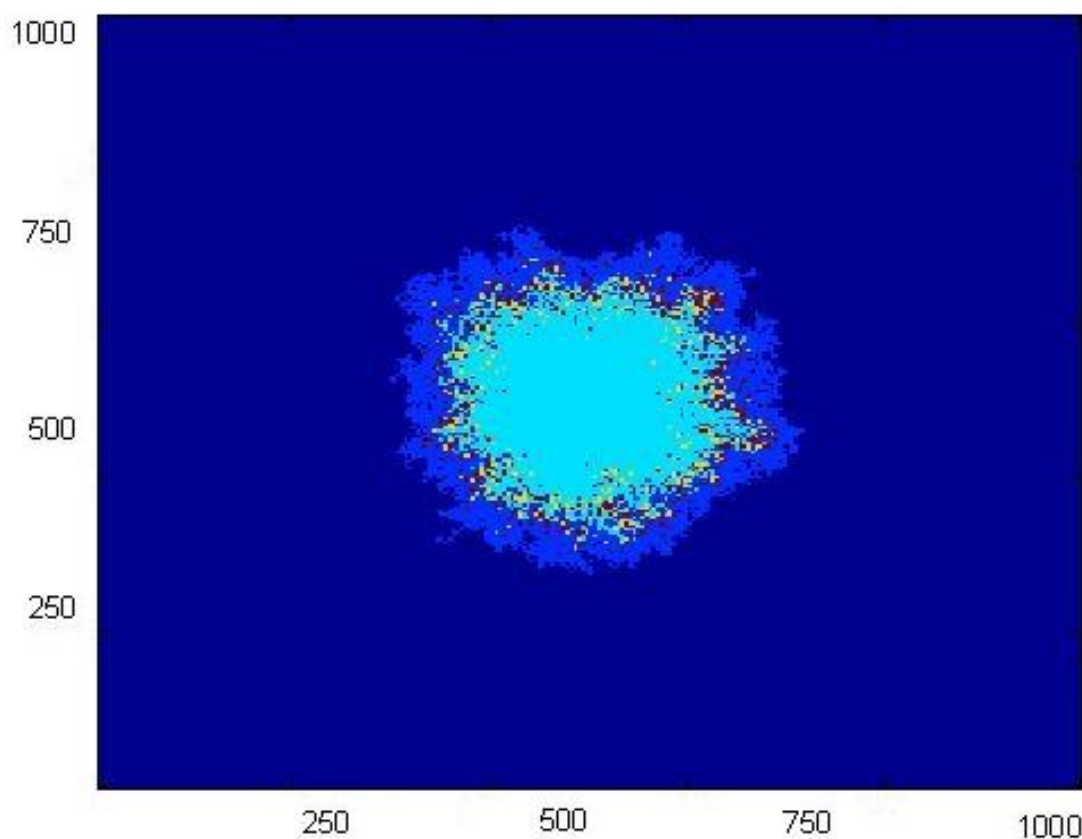


Рис. 4.5. Зображення пітинга, отримане шляхом симуляції після 1000 кроків ітерації.

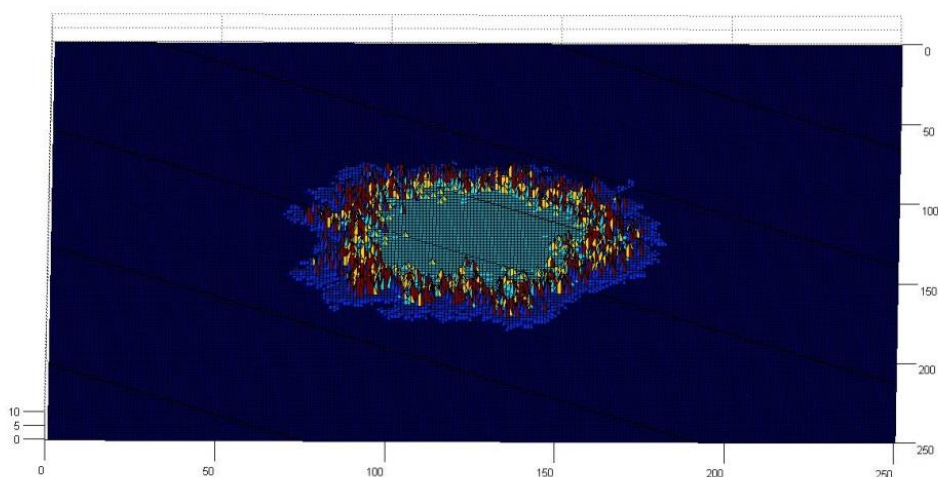


Рис. 4.6. Зображення пітинга, отримане шляхом симуляції після 1000 кроків ітерації в іншій проекції.

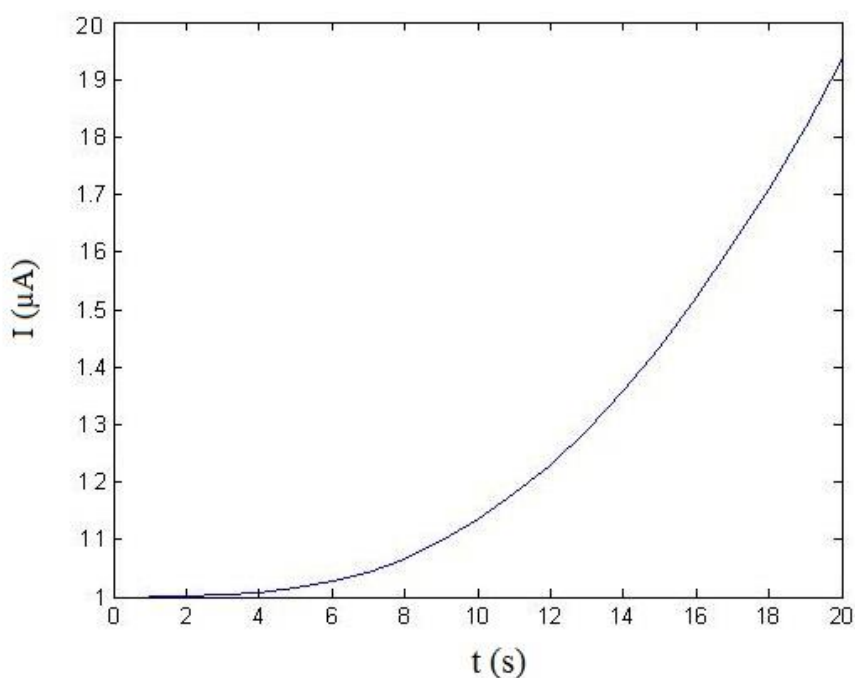


Рис. 4.7. Крива, що відображає зростання струму та густини струму у пітингу на стадії метастабільного росту.

Процеси репасивація наближено відповідають результатам експериментальних досліджень на зразках нержавіючих аустенітних сталей. Пояснення впливу швидкості дифузії на перехід із однієї стадії росту пітинга в іншу, може бути зроблене шляхом порівняння із експериментальними

результатами для карбоновмісних сталей. Даний перехід у вуглецевих сталях суттєво відрізняється від такого у нержавіючих аустенітних сталях, через перебіг процесів метастабільного росту та репасивації [171].

Пітинг, що спостерігається у карбоновмісних сталях під час експерименту, вкритий великою кількістю продуктів корозії, що блокують процес дифузії іонів із дна пітинга до розчину електроліту. Тобто кисле середовище всередині пітинга може утримуватись протягом тривалого періоду часу, що призводить до значно повільнішого його росту. Таким чином, можна зробити висновок, що блокування дифузійних процесів призводить до зниження швидкості процесів репасивації.

4.3. Аналіз отриманих результатів

Порівняння результатів проводилось на основі даних, отриманих не лише методом візуалізації, а й при порівнянні реальної катодно-анодної поляризаційної кривої, побудованої для нержавіючої сталі 08X18H10T, у середовищі 3% NaCl за кімнатної температури (рис. 4.8).

Як видно із даного графіка – потенціал корозії у випадку знімання кривої для зразка 08X18H10T рівний 0,45 В, а у випадку теоретичного прогнозування – 0,5 В. Таким чином можна стверджувати, що різниця у 0,05 В є незначною, що підтверджує непогане узгодження результатів симуляції із результатами випробувань [9].

Величина корозійного струму залежить, в першу чергу, від протікання найбільш повільного елементарного процесу. Загальне сповільнення корозійного процесу може визначатися ступеню гальмування анодного або катодного процесу і омичного опору.

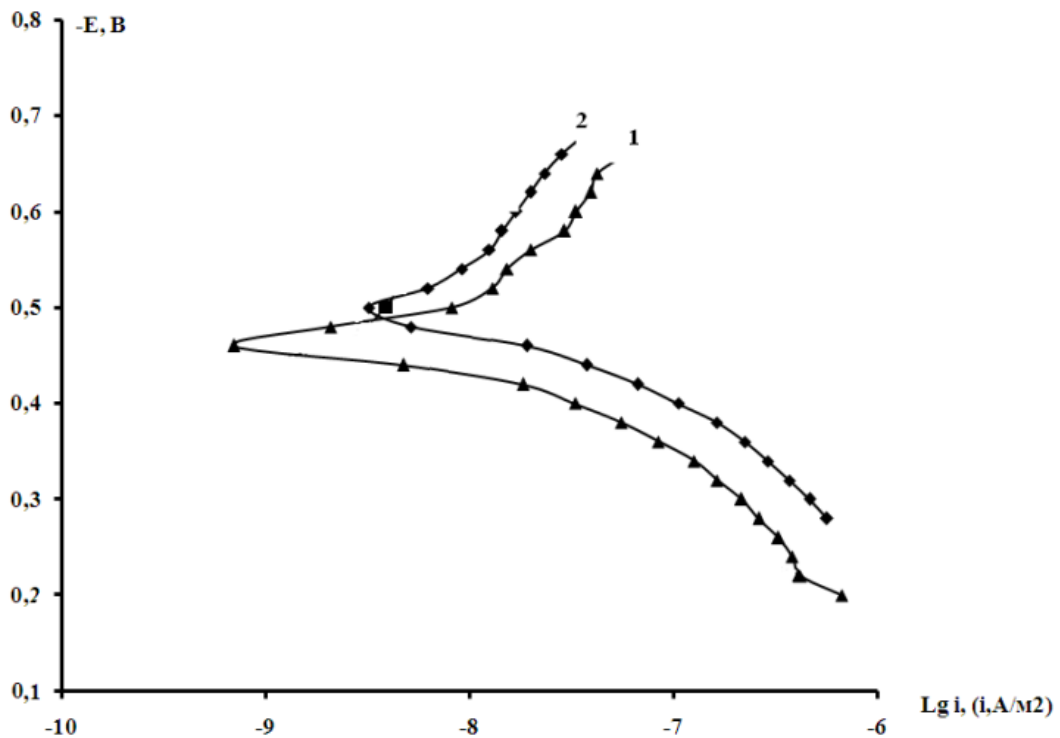


Рис. 4.8. Катодно-анодна поляризаційна крива для нержавіючої сталі 08X18N10T, у середовищі 3% NaCl за кімнатної температури, побудована із використанням даних, отриманих в ході випробувань (1) та отримана в ході процедури симуляції (2)

Стадію процесу, степінь гальмування якої значно більший інших стадій називають контролюючим фактором. Контроль може бути анодним, катодним або омічним. Для того щоб визначити характер контролю необхідно порівняти степінь гальмування кожної із стадій процесу [7].

Для того, щоб дослідити поведінку коміркового автомата, було проведено чотири серії актів симуляції, кожна з яких складалась із 50-ти актів симуляції. Згідно отриманих результатів, характер розвитку дефектів у ході моделювання відрізнявся для різних варіантів задання кількості потенційних дефектів – відмінними були форми змодельованих пітингів та їхнє розташування на поверхні, після завершення процедури симуляції. На рис. 4.9 відповідно, представлені зображення реальних (а) та змодельованих (б) дефектів. Значення показника pH для усіх випадків було однаковим і становило 7.

При аналізі даних зображень видно, що імовірне розташування дефекту на поверхні зразка та на ґратці коміркового автомата при симуляції добре узгоджується, як і їхня приблизна форма, навіть тоді, коли розглядається не одиничний, а декілька дефектів [13].

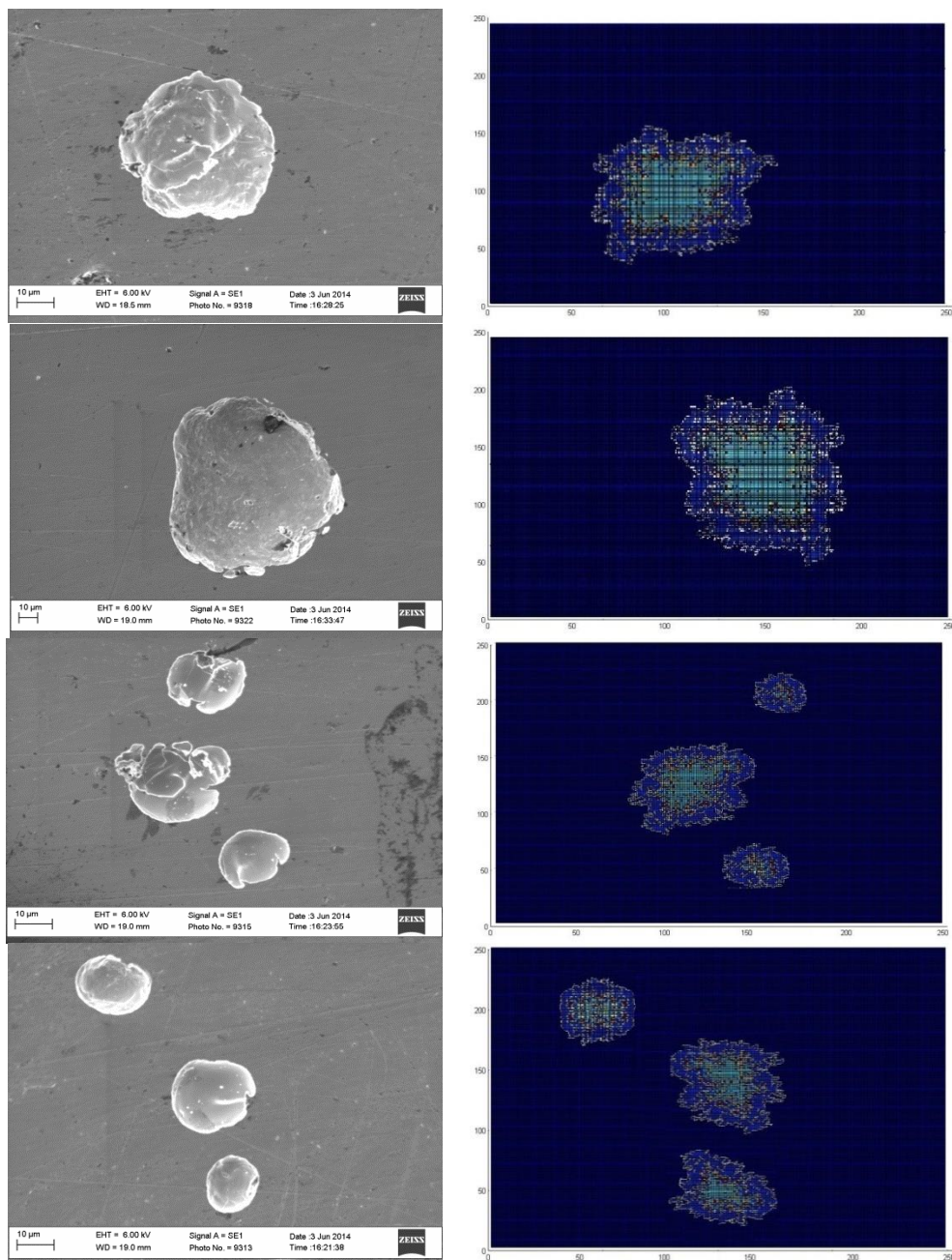
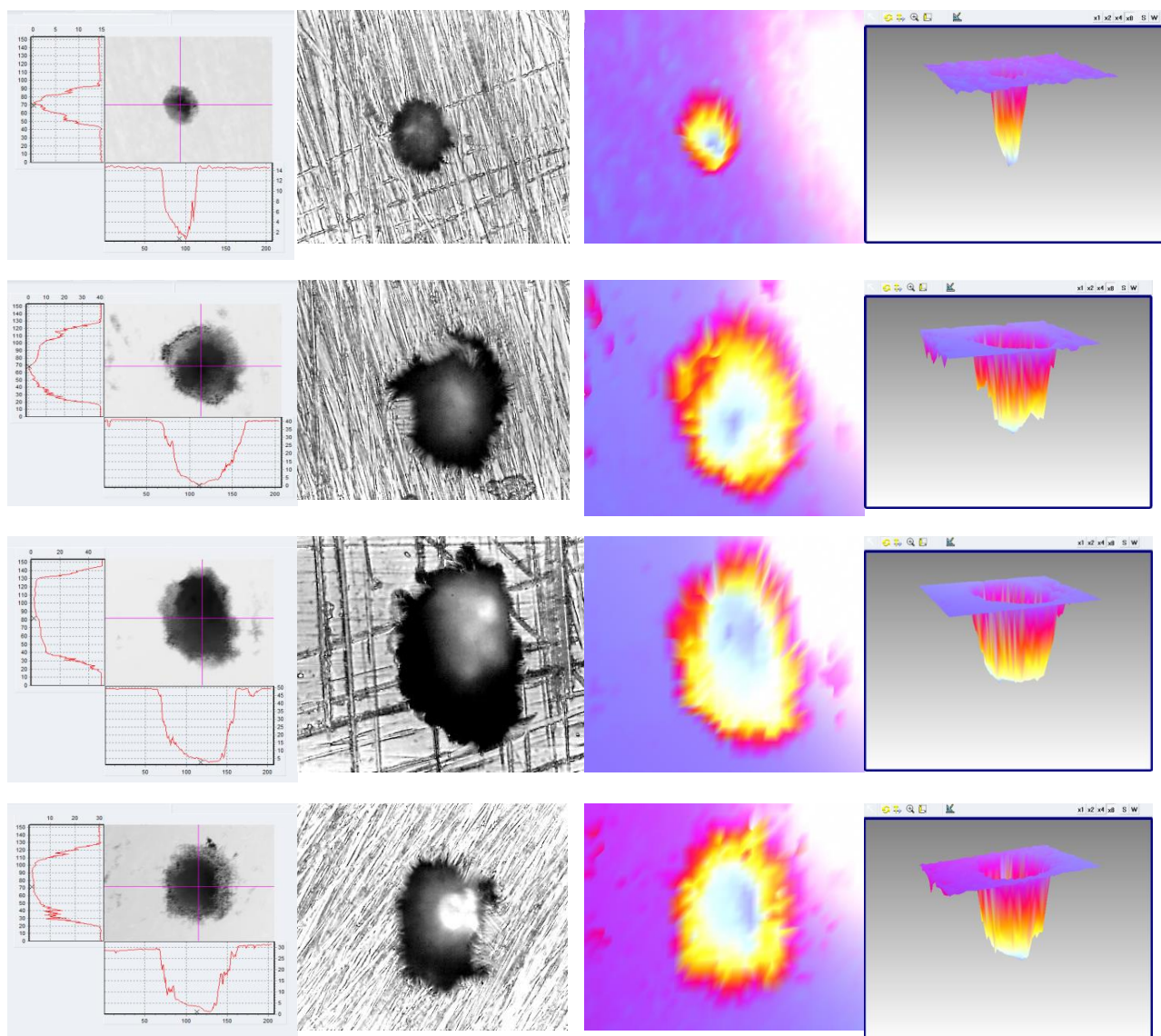


Рис. 4.9. Зображення реальних (а), отриманих із використанням скануючого електронного мікроскопа EVO 40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy та змодельованих у пакеті MATLAB дефектів (б)



Зображення виразки та результати сканування його по осі z , отримане на оптичному 3D-профілографі Мікрон-альфа

Зображення виразки та результати сканування його у площині xy , отримане на оптичному 3D-профілографі Мікрон-альфа

Змодельовані зображення пітингів на поверхні зразків сталі 08X18H10T у площині xy ,

Змодельовані зображення пітингів на поверхні зразків сталі 08X18H10T у 3D

Рис. 4.10. Змодельовані зображення пітингів на поверхні зразків сталі 08X18H10T

При порівнянні залежностей для реальних випробувань та для моделювання видно, що результати, отримані при використанні методу коміркових автоматів узгоджуються із результатами випробувань.

Проведено порівняльний аналіз змодельованих дефектів із зображеннями реальних пітингів, одержаних на нержавіючій сталі 08X18H10T під час її травлення у 5% розчині кухонної солі (NaCl) протягом 48-ми годин. Дефекти, отримані шляхом симулювання, за формою та параметрами відповідали тим, що отримувались методом прискорених випробувань у лабораторних умовах. Зображення найтипівіших випадків пітингів представлені на (рис. 4.11, *a*).

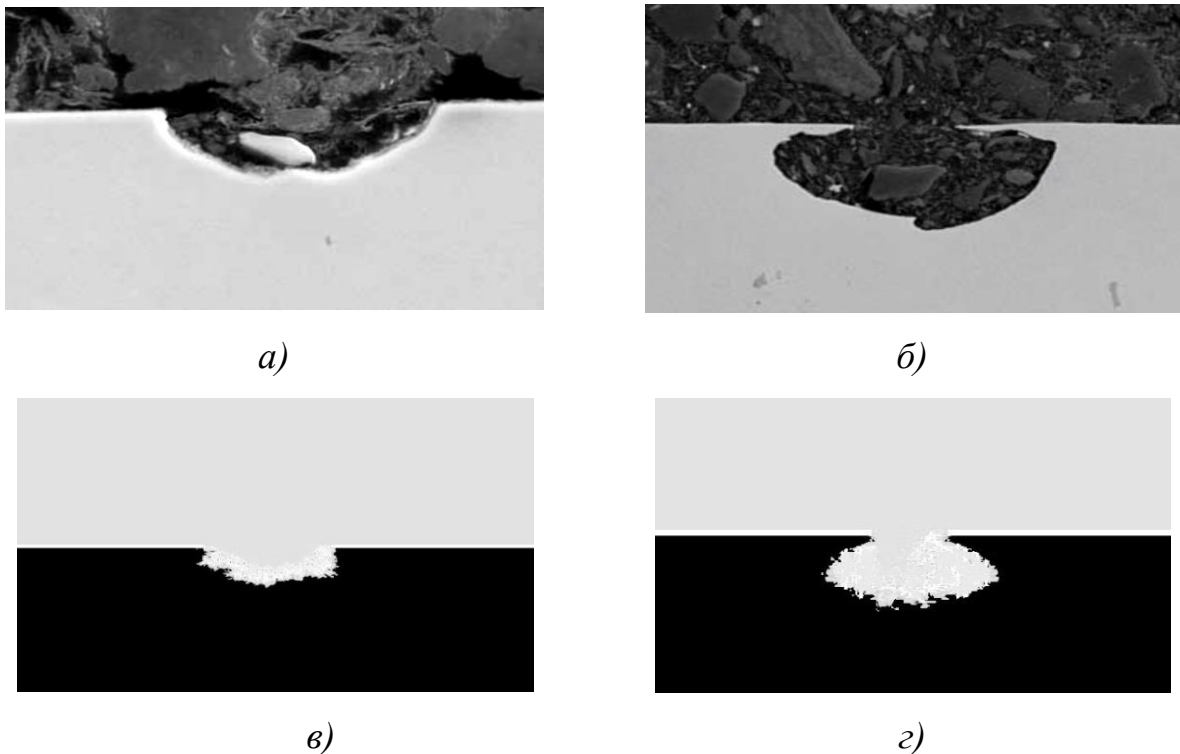


Рис. 4.11. Вигляд реальних пітингів на сталі 08X18H10T відкритого (*a*) та частково закритого (*б*) типу та пітингів, отриманих методом симуляції (*в*, *г*)

Як видно із рисунка (рис. 4.11, *б*) – при використанні запропонованого методу моделювання, можливим є, навіть, передбачення утворення пітингоподібних дефектів не лише відкритого, а й частково закритого типу та отримання форми рельєфу поверхні дна, оскільки природа їх утворення пояснюється різною товщиною і стійкістю оксидної плівки на поверхнях, а також – кислотністю агресивного середовища. Ці та інші фактори легко враховувати у нашій моделі, тому, з огляду на це, важливо зазначити, що

перспективним також є моделювання прихованих пітингів. Дослідити у реальних умовах такий випадок – практично неможливо, через обмеження методів мікроскопії та профілометрії (як контактної, так і безконтактної) [167].

Згідно отриманих результатів, характер розвитку дефекту у ході моделювання суттєво залежав від задання різних початкових умов – відмінними були форми змодельованого пітинга та значення параметра pH на поверхні пітинга, після завершення процедури симуляції. На основі оцінювання цих ознак проводилось порівняння результатів [205].

На рис. 4.11 показано зображення дефектів, отриманих шляхом моделювання запропонованим методом та реальних пітингів, одержаними експериментально при травленні зразків сталі 08X18H10T у 5% розчині солі (NaCl) [14].

4.4. Програмне забезпечення для імітаційної моделі процесів пітингової корозії

У моделі відображаються процеси у вигляді взаємозв'язків показників процесу і на цій основі здійснюються оцінки характеристик (залежностей) та параметрів досліджуваних систем.

Використовується імітаційне статистичне моделювання, яким є чисельний метод проведення обчислювальних експериментів у середовищі MATLAB з математичними моделями, що імітують поведінку реальних пітингів та процесів поверхневої корозії у часі протягом заданого періоду.

Переваги імітаційного моделювання:

- висока кореляція між фізичним змістом описуваного процесу і його моделлю;
- можливість описати складну систему на досить високому рівні деталізації;

- значно більше областей дослідження, ніж аналітичне моделювання;
- відсутність обмежень відображення в моделі залежностей між параметрами моделі;
- можливість оцінки функціонування системи не тільки в стаціонарних станах, але і в перехідних режимах (процесах);
- одержання значної кількості даних про досліджуваний пітингоподібний дефект (закон розподілу випадкових величин, числові значення абсолютні та відносні);

Недоліки імітаційного моделювання:

- відносно високі вимоги до кваліфікації дослідника для написання моделі;
- спільність застосування та індивідуальність реалізації.

Використовується статистична модель випадкового процесу – тобто алгоритм, за допомогою якого імітується робота системи та взаємодія елементів системи під час пітингової корозії, що носять імовірнісний характер.

Методика статистичного моделювання складається з таких етапів:

- 1) Моделювання псевдовипадкових послідовностей із заданою кореляцією і законом розподілу ймовірностей, що імітують випадкові значення параметрів при кожному випробуванні.
- 2) Перетворення отриманих числових послідовностей на імітаційних математичних моделях.
- 3) Статистична обробка результатів моделювання.

Для підтвердження висунутих гіпотез виникла необхідність розробити науково-методичний апарат, який би підтвердив висунуті гіпотези та оцінив ефективність запропонованого методу моделювання пітингової корозії на металічних поверхнях.

На основі використання MATLAB – Simulink сформовано імітаційну модель. Чисельне моделювання імітаційної моделі підтвердило висунуті гіпотези.

Подальші дослідження спрямовані на удосконалення імітаційної моделі шляхом: врахування інших факторів, що впливають на глибину пошкоджень та швидкість їхнього росту; збільшення типів пошкоджень та перехід від до відтворення множинного ураження поверхні пітингами.

При моделюванні є можливість здійснювати настройку параметрів, задавати різні режими роботи, аналізувати вихідні дані. Серед переваг моделювання в пакеті MATLAB слід зазначити можливість поєднання методів імітаційного і структурного моделювання, в результаті чого стає можливим реалізувати всі етапи процесу розвитку пітингоподібного дефекту.

Щоб здійснити поєднання програми MATLAB з моделлю, необхідно мати у наявності засоби, які дозволяють забезпечити: передавання даних з середовища MATLAB у модель і зворотно; запуск процесу моделювання моделі з середовища MATLAB, а також можливість зміни параметрів моделювання і блоків з цього середовища; виклик програм MATLAB з моделі; створення блоків не тільки із інших готових блоків, а і шляхом використання програм, записаних на М-мові.

Моделювання складається з двох фаз – ініціалізації і власне моделювання. У фазі ініціалізації виконуються наступні дії:

- 1) параметри блоків передаються у MATLAB для обчислення; результати числових операцій використовуються як фактичні параметри блоків;
- 2) ієрархія моделі згладжується: кожна не умовно виконувана підсистема замінюється блоками, з яких вона складається;
- 3) блоки сортуються у тому порядку, в якому їх потрібно змінювати; алгоритм сортування забезпечує такий порядок, що будь-який блок з прямим підключенням не змінюється, поки змінюються блоки, які визначають вхідні величини; на цьому кроці виявляються алгебричні цикли;

4) перевіряються зв'язки між блоками (перш за все збіжність довжини вектора вихідних величин кожного блоку з очікуваною довжиною векторів вхідних величин керованих ними блоків).

Власне, моделювання здійснюється шляхом чисельного інтегрування. Кожний з наявних методів інтегрування залежить від здатності моделі визначати похідні її неперервних станів. Розрахунок цих похідних здійснюється у два етапи. Спочатку кожна вихідна величина блоку обчислюється у порядку, визначеному у процесі сортування. На другому етапі обчислюються похідні кожного блоку для поточного моменту часу, вхідні змінні і змінні стану. Отриманий вектор похідних використовується для обчислення нового вектора змінних стану у наступний момент часу. Як тільки завершується обчислення нового вектору змінних стану, блоки даних і блоки – оглядові вікна оновлюються.

З переліком програм інтеграторів, що прикладаються до пакету Simulink, можна ознайомитися у вікні Configuration Parameters (рис. 4.12), яке виникає на екрані після виклику команди *Simulation>Configuration Parameters* з меню блок-схеми.

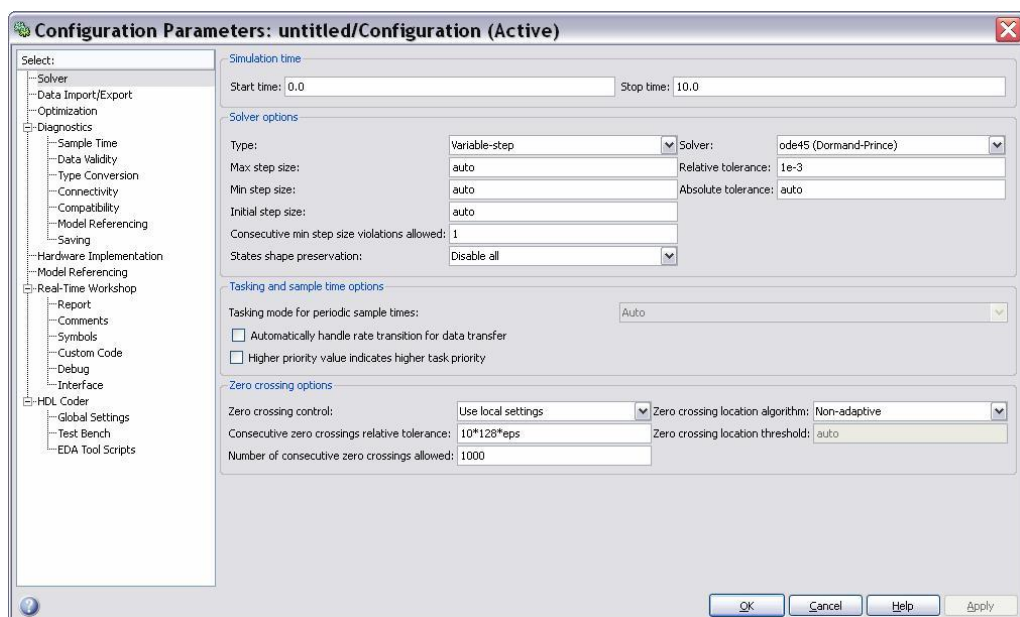


Рис. 4.12. Вкладення Solver вікна Configuration Parameters

У верхній частині вкладення *Solver* вікна *Configuration Parameters* містяться поля введення *Start time* (Початковий час) і *Stop time* (Кінцевий час), в яких встановлюється відповідно початкове і кінцеве значення аргументу (часу). В області *Solver options* (Параметри інтегратора) у списку *Type* (Тип) обирається тип інтеграторів, а у спадному списку *Solver* (Інтегратор) праворуч від нього – конкретний інтегратор.

При цьому у нижній частині вікна (рис. 4.13) виникає поле *Fixed step size* (Розмір фіксованого кроку), у яке потрібно ввести значення кроку інтегрування.

У списку *Tasking mode for periodic sample times*, що виникає нижче, слід обрати один з трьох можливих режимів роботи: *Auto* (автоматичний), *SingleTasking* (однозадачний) або *MultiTasking* (багатозадачний).

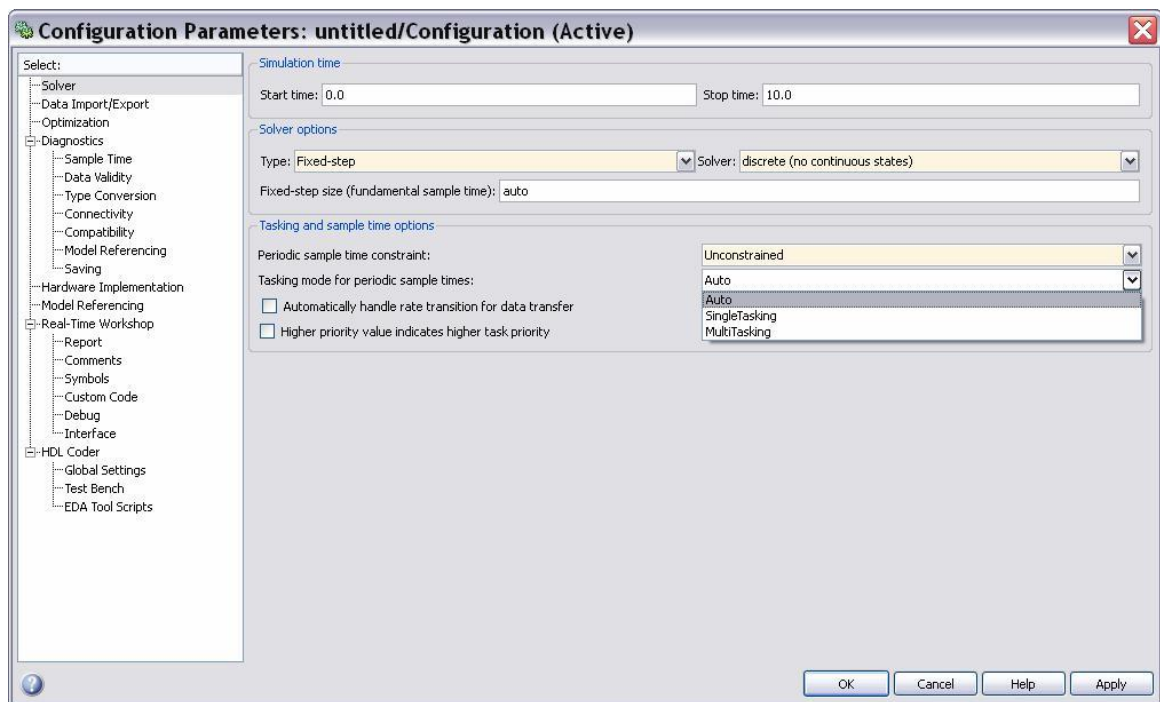


Рис. 4.13. Вид вікна *Configuration Parameters* при встановленні *Fixed-step*

При обранні у списку *Type* (Тип) елемента *Variable-step* (зі змінним кроком), у спадному списку праворуч виникне інший список інтеграторів (методів чисельного інтегрування) (див. рис. 4.12):

- *discrete (no continuous states)* – дискретний (ненеперервні стани);
- *ode45 (Dormand-Prince)* – метод Дормана-Принса;

- *ode23 (Bogacki-Shampine)* – метод Богацького-Шампена;
- *ode113 (Adams)* – метод Адамса;
- *ode15s (stiff\NDF)* – метод NDF для жорстких систем;
- *ode23s (stiff\Mod.Rozenbrock)* – модифікація Розенброка для жорстких систем;
- *ode23t (Mod. stiff\Trapezoidal)* – метод трапецій, модифікація для жорстких систем;
- *ode23tb (stiff\TR-BDF2)* – метод TR-BDF2 для жорстких систем.

У цьому випадку у нижній частині поля *Solver options* виникають наступні поля введення:

- *Max step size* (Максимальний розмір кроку);
- *Min step size* (Мінімальний розмір кроку);
- *Initial step size* (Початковий розмір кроку); а праворуч від них – поля;
- *Relative tolerance* (Відносна точність);
- *Absolute tolerance* (Абсолютна точність).

В усіх полях, окрім *Relative tolerance*, встановлено значення *auto*, тобто ці параметри задаються автоматично і змінюються користувачем лише у випадку, коли йому потрібно встановити їх конкретні значення, відмінні від прийнятих за замовчуванням. Відносна точність (точніше, відносна похибка) за замовчуванням дорівнює $1 \cdot 10^{-3}$.

Система зазнає стрибка стану, коли змінювання значень змінних стану системи викликає значні миттєві змінення у системі. Простий приклад стрибків стану – початок та припинення процесів корозії всередині пітинга. При моделюванні такої ситуації використовується метод інтегрування зі змінним кроком. Метод чисельного інтегрування, зазвичай, не передбачає заходів, які дозволили би точно визначити момент початку та закінчення процесів корозії. Внаслідок цього при моделюванні пітинг, переходячи через точку репасивації, ніби зменшується в розмірі. Використання виявлення перетинання нуля у Simulink гарантує, що момент стрибка стану системи визначений точно (з машинною точністю). Тому в результаті чисельного

моделювання не відбувається зменшення дефекту, і перехід від початку до припинення процесу корозії відбувається різко.

Робочий простір середовища MATLAB є досяжним для використовуваної моделі. Це означає, що якщо у якості значень параметрів у вікнах настроювання блоків моделі використані змінні, а значення цих змінних були попередньо встановлені у робочому просторі, то ці значення одразу передадуться відповідним блокам моделі. Тому, щоб організувати зручне змінювання параметрів блоків моделі (наприклад, у діалоговому режимі), достатньо зробити наступне:

1) у вікнах настроювання блоків моделі у якості параметрів вказати ідентифікатори замість чисел;

2) організувати засобами середовища MATLAB (наприклад, програмно) присвоювання числових значень цим ідентифікаторам, а також (у випадку необхідності) – їхню зміну у діалоговому режимі;

3) після присвоювання числових значень усім ідентифікаторам (наприклад, через запуск відповідної М-програми) провести запуск моделі на моделювання.

Засоби обміну даними є блок *FromWorkspace*, поділу *Sources* і блок *To Workspace* поділу *Sinks* стандартної бібліотеки *Simulink*. Перший застосовується для включення сигналів, попередньо одержаних (обчислених) і записаних у робочий простір MATLAB (наприклад, в результаті обчислень в середовищі MATLAB), у процес побудови моделі. Другий забезпечує можливість запису результатів, одержаних при моделюванні з використанням моделі, у робочий простір середовища MATLAB.

Для записи одержаного в результаті моделювання процесу у робочий простір слід вставити у блок-схему моделі блок *ToWorkspace*, подати на його вхід потрібний для запису сигнал і вказати у полі *Variable name* (Ім'я змінної) вікна настроювання блоку ім'я, під яким цей процес потрібно зберегти у робочому просторі системи MATLAB. Відповідні моменти модельного часу при цьому не записуватимуться.

Для визначення процесу, який буде застосований у моделі, користуючись даними, записаними у робочий простір, слід вставити у блок-схему моделі блок *FromWorkspace*, з'єднати його вихід з одним з входів інших блоків, розкрити вікно настроювання блоку (рис. 4.14), і у полі введення *Data* вказати вектор, складений з двох імен – ім'я масиву значень аргументів (моментів часу, у які визначений цей процес) та ім'я масиву значень процесу при вказаних значеннях аргументу, наприклад: $[T, D]$ (рис. 4.14). У цьому випадку з масиву T робочого простору будуть зчитані усі значення, які будуть відігравати в моделі роль значень модельного часу, а вихідна величина блоку при моделюванні у моменти часу, що відповідають записаним у масиві T , прийматиме значення, записані у масиві D . Якщо при цьому реальні значення моментів часу при моделюванні не збігатимуться з записаними у масиві T , відбудеться лінійна інтерполяція значень масиву D , що відповідають попередньому і наступному значенням моментів часу у масиві T .

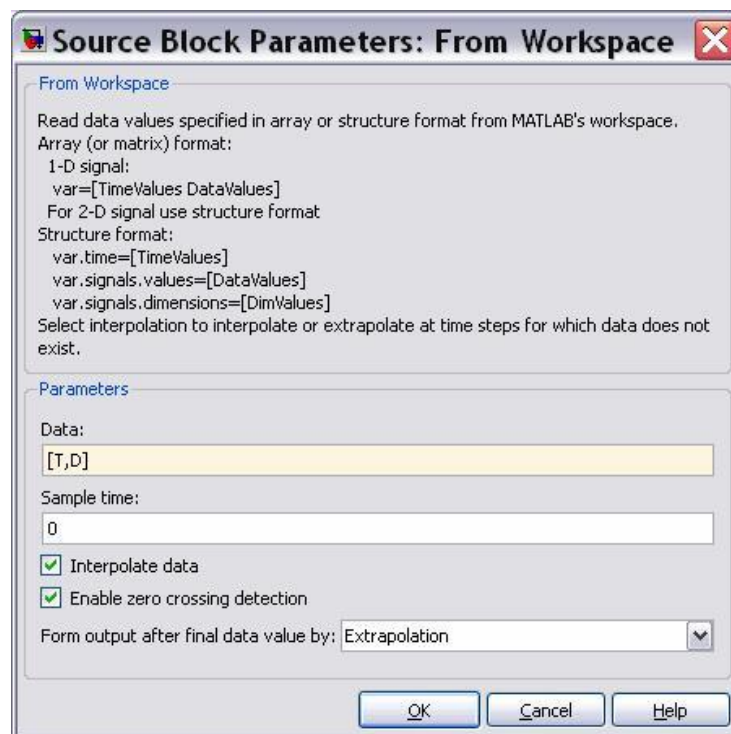


Рис. 4.14. Вікно настроювання блоку *From Workspace*

Але існує й простіший спосіб виконання вищеописаних операцій – без використання зазначених блоків.

Щоб підключити визначений у програмі MATLAB процес у модель як вхідний, передбачений механізм включення портів входу і виходу. Для цього потрібно зробити наступне.

1. Вставити блок вхідного порту *In* у блок-схему моделі і з'єднати його з одним з блоків моделі.
2. У вікні моделі викликати команду *Simulation>Configuration Parameters*, щоб відчинити вікно *Configuration Parameters*, в якому обрати команду *Data Import/ Export* (Імпорт-експорт даних) (рис. 4.15).
3. В області *Load from workspace* (Завантажити з робочого простору) встановити прапорець *Input* (Вхід) і у полі праворуч ввести ім'я, що складається з ім'я вектор значень аргумента і ім'я вектора значень вхідного сигналу при цих значень аргумента, наприклад: $[t, u]$.
4. Встановити значення цих векторів у MATLAB, наприклад, так:

$$t=(0 : 0.1:1)';u=[\sin(t), \cos(t),4 * \exp(t)]$$

5. Запустити модель на моделювання.

Щоб вивести деякі сигнали, що формуються в моделі, у робочий простір MATLAB, потрібно виконати наступні дії.

1. У блок схему моделі вставити блоки портів виходу *Out* і під'єднати до них необхідні вихідні величини інших блоків.
2. У вікні моделі викликати команду *Simulation>Configuration Parameters*, щоб відчинити вікно *Configuration Parameters*, в якому обрати команду *Data Import/ Export* (Імпорт-експорт даних) (рис. 4.15).
3. В області *Save to workspace* (зберегти у робочому просторі) відкритого вікна встановити прапорці *Time* і *Output*, і у полі праворуч ввести ім'я, під якими будуть записані значення часу і величин, що подаються на вихідні порти, у робочий простір. За замовчуванням ці імена є *tout* (для модельного часу) і *yout* (для даних з вихідних портів).

У цьому випадку значення модельного часу будуть записуватися у робочий простір у масив під ім'ям *tout*, а відповідні значення вихідних сигналів при цих значеннях часу – у стовпці матриці *yout* (у першій стовпець – процес, який поданий на першій вихідний порт *Out1*, у другий стовпець – процес, поданий на другий порт *Out2* і т. д.).

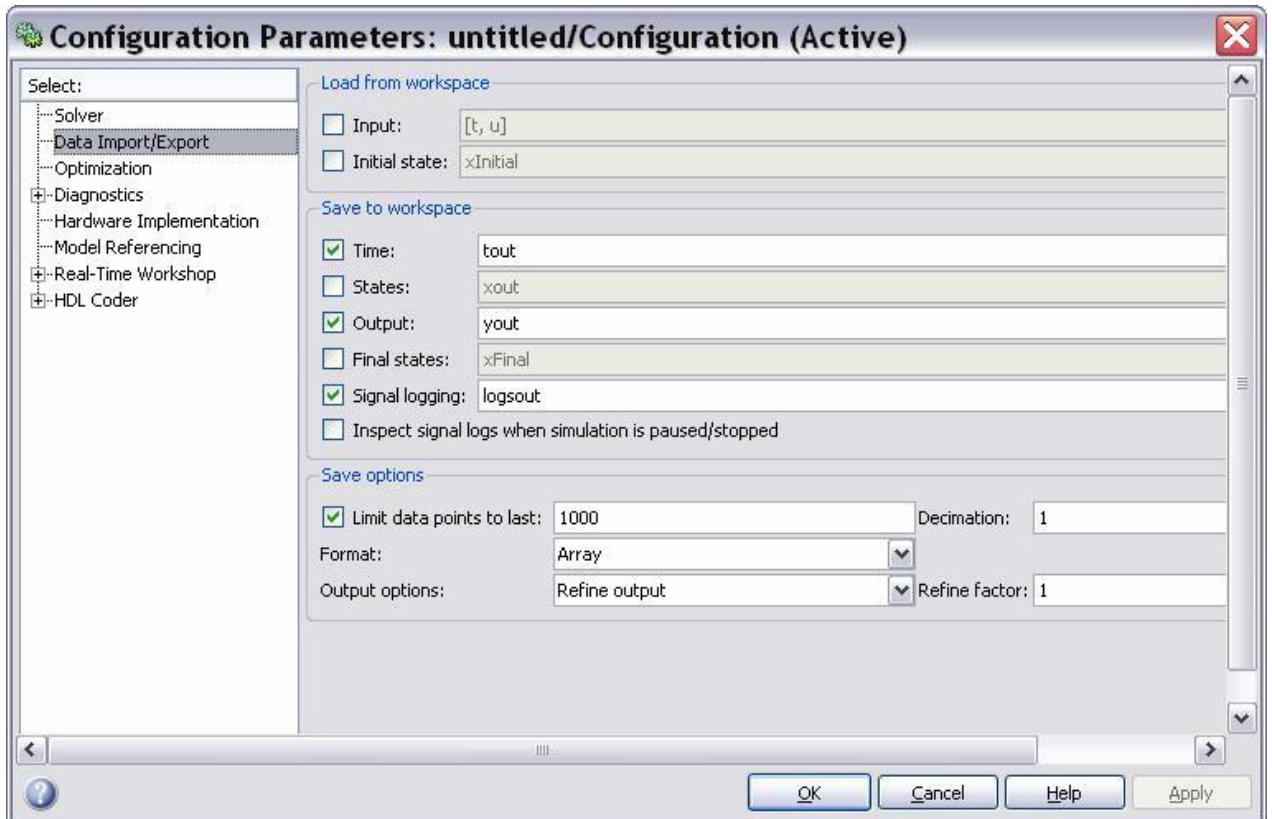


Рис. 4.15. Вкладення *Data Import/ Export* вікна *Configuration Parameters*

Після встановлення прапорця *Initial state* (Початковий стан) в області *Load from workspace* (Завантажити з робочого простору) можна ввести в модель початкові значення змінних стану системи. Встановивши прапорець *States* (Змінні стану) в області *Save to workspace* (Зберегти у робочому просторі), можна записати поточні значення змінних стану системи у робочий простір під ім'ям *xout* (або під іншим ім'ям, якщо його записати у поле праворуч від прапорця *State*). Нарешті, можна записати й кінцеві значення змінних стану у вектор *xFinal*, якщо встановити прапорець *Final state* (Кінцевий стан).

Розглянемо засоби, які дозволяють запускати процес моделювання утворених моделей із програми MATLAB.

Модель запускається на виконання, якщо у програмі MATLAB (або у командному вікні MATLAB) викликати процедуру $\text{sim}:[t,x,y1,y2,\dots,yn] = \text{sim}(model, timespan, options, ut)$.

Тут *model* – символічний рядок, що містить ім'я MDL-файлу, в якому записана відповідна модель; *time span* – вектор, що складається з двох елементів – значень початкового і кінцевого моментів часу моделювання; *options* – вектор значень параметрів інтегрування, який встановлюється процедурою $\text{simsetoptions} = \text{simset}(t, 'Властивість1', \text{Значення1}, 'Властивість2', \text{Значення2}, \dots)$;

Процедура *sim* повертає наступні значення: *t* – вектор вихідних значень моментів модельного часу; *x* – масив (вектор) змінних стану системи; *y1* – перший стовпець матриці вихідних змінних системи (які надаються до вихідних портів) і т. д.

Змінювати параметри інтегратора і процесу інтегрування у MATLAB можна за допомогою функції *simset*, як це показано вище. У такий спосіб можна задати значення наступних властивостей інтегратора:

- '*Solver*' – назва інтегратора; значення (вказується між двома апострофами) може бути однією з наступних: *ode45*, *ode23*, *ode1b*, *ode15s*, *ode23s* – для інтегрування з автоматично змінюваним кроком; *ode5*, *ode4*, *ode3*, *ode2*, *ode1* – для інтегрування з фіксованим кроком;
- '*RelTol*' – відносна припустима похибка; значення може бути додатним скаляром; за замовчуванням встановлюється $1e-3$;
- '*AbsTol*' – абсолютна припустима похибка; значення може бути додатним скаляром; за замовчуванням встановлюється $1e-6$;
- '*FixedStep*' – фіксований крок (додатний скаляр);
- '*MaxOrder*' – максимальний порядок методу (застосовується лише для методу *ode15s*); може бути одним з цілих чисел 1, 2, 3, 4; за замовчуванням дорівнює 5;

- 'MaxRows' – максимальна кількість рядків у вихідному векторі; невід’ємне ціле;
 - 'InitialState' – вектор початкових значень змінних стану;
 - 'FinalStateName' – ім’я вектора, в який буде записуватися кінцеве значення вектора змінних стану моделі;
- 'OutputVariables' – вихідні змінні системи; за замовчуванням має значення $\{txy\}$; можливі варіанти tx , ty , xu , t , x , y ; усі вони неявно вказують, які саме вихідні змінні не будуть виводитися.

У системі MATLAB передбачений механізм перетворення деяких процедур, написаних мовами високого рівня, у блок-моделі. Він реалізується за допомогою S-функцій.

S-функція – це відносно самостійна програма, яка написана мовою MATLAB або C і має візуальне подання у вигляді блоку Simulink. Застосування S-функцій дозволяє вирішити наступні задачі:

- утворення нових (користувацьких) блоків, які доповнюють бібліотеку пакета Simulink;
- використання опису модельованої системи у вигляді системи математичних рівнянь;
- включення раніше створених програм, написаних М-мовою або мовою С, у модель.

Програмний код S-функції має чітку структуру. У випадку, коли S-функція утворюється на основі М-мови, ця структура наведена у файлі SfinTMPL.m, який міститься у папці TOOLBOX\ SIMULINK\BLOCKS. заголовок S-функції у загальному випадку має вид:

$$\text{function} [sys, x0, str, ts] = \langle \text{Ім'я S-функції} \rangle (t, x, u, flag \{ \langle \text{Параметри} \rangle \})$$

Стандартними аргументами S-функції є:

- t – поточне значення аргументу (модельного часу);
 - x – поточне значення вектора змінних стану;
 - u – поточне значення вектора вхідних величин;
- $flag$ – цілочислова змінна, яка відбиває етапи дії S-функції;

<Параметри>— перелік додаткових ідентифікаторів, які характеризують модельовану систему і значення яких використовуються у S-функції (їхня наявність не є обов'язковою).

У результаті обчислень, що виконуються при роботі S-функції, присвоюються значення таким змінним:

sys – системна змінна, вміст якої залежить від значення, що набуває змінна *flag*;

x0 – вектор початкових значень змінних стану;

str – символна змінна стану (зазвичай вона є порожньою []); *ts* – матриця, що містить інформацію про дискрети часу.

Текст S-функції складається з стандартного тексту самої S-функції і текстів наступних внутрішніх процедур, якими вона використовує:

- *mdlInitializeSizes* – встановлює розміри змінних S-функції і початкові значення змінних стану;
- *mdlDerivatives* – процедура обчислення поточних значень правих частин диференціальних рівнянь системи, записаних у формі Коші у випадку, коли змінні стану об'явлені як неперервні;
- *mdlUpdate* – процедура оновлення на наступному інтервалі дискрету часу значень змінних стану, оголошених як дискретні;
- *mdlOutputs* – процедура обчислення значення вектора вихідної змінної блоку S-функції;
- *mdlGetTime0NextVarHit* – допоміжна функція для визначення моменту часу, коли конкретна змінна перетинає заданий рівень;
- *mdlTerminate* – функція переривання роботи S-функції.

Деякі з вказаних процедур можуть не використовуватися. Це залежить від типу рівнянь (алгебричні, диференціальні або різницеві), якими описується модельована S-функцією система. Так, якщо поведінка системи описується лише алгебричними рівняннями, то не використовуються майже усі вказані внутрішні процедури, за винятком процедур *mdlInitializeSizes* і *mdlOutputs*. У останній обчислюються відповідні алгебричні співвідношення, що

визначають зв'язок між вхідними змінними u і вихідними змінними y . У тому випадку, коли поведження системи визначено системою диференційних рівнянь, не використовується функція *mdlUpdate*, якщо рівняння системи є різницеvими – процедура *mdlDerivatives*.

Головна процедура S-функції містить, у головному, звернення до тієї чи іншої внутрішньої процедури у відповідності до значення змінної *flag*.

Наприклад:

```
switch flag,
case 0,[sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes; case 1, sys=mdlDerivatives(t,x,u);
case 2,sys=mdlUpdate(t,x,u);
case 3,sys=mdlOutputs(t,x,u);
case 4,sys=mdlGetTimeOfNextVarHit(t,x,u);
case 9,sys=mdlTerminate(t,x,u);
otherwise
error(['Unhandled flag = ',num2str(flag)]);
end
```

У залежності від значення змінної *flag*, виконуються наступні дії (через звернення до відповідної внутрішньої процедури):

- 0 – ініціалізація блоку;
- 1 – звернення до процедури правих частин диференційних рівнянь у Коші;
- 2 – обчислення нових значень змінних стану на наступному кроці дискретизації (для різницеvих рівнянь);
- 3 – формування значення вектора вихідних величин;
- 4 – формування нового значення модельного часу, яке відрховується від моменту перетинання заданого рівня певною змінною стану;
- 5 – припинення роботи блоку.

4.5. Висновки

Проведена порівняльна оцінка характеристик корозійної стійкості сплавів Д16Т та 08Х18Н10Т за результатами прискорених випробувань та методом моделювання із застосуванням КА.

Швидкість та характер корозії залежать не лише від хімічного складу агресивного середовища та самого матеріалу, а й від температури та швидкості її зміни.

Згідно з отриманими результатами, характер розвитку дефекту під час моделювання суттєво залежав від різних початкових умов – відмінними були форми змодельованого пітинга та pH на поверхні пітинга, після завершення процедури симуляції.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальне наукове завдання побудови та реалізації математичних моделей розвитку пітингоподібних дефектів методом коміркових автоматів на металічних поверхнях, що має важливе значення в задачах технічної діагностики матеріалів та конструкцій для підвищення ефективності відтворення процесу поверхневої корозії.

1. Отримано нову математичну модель розвитку пітингоподібних дефектів методом коміркових автоматів, яка дає можливість прогнозувати діаметр та глибину дефектів в залежності від таких початкових умов, як агресивне середовище, температура та тривалість перебігу корозії та підвищити точність відтворення фізики процесів.

2. Удосконалено метод коміркових автоматів для реконструкції імовірних пітингоподібних пошкоджень на поверхнях металів та сплавів, в якому на відміну від відомих, враховується імовірність переходу у стан репасивації окремо взятих дефектів, а симуляція розвитку пітинга здійснюється при умові, що пробій пасивної плівки на поверхні зразка заданий в центрі решітки коміркового автомата перед початком відтворення процесу корозії.

3. Апроксимовано експериментальні дані параметрів дефектів за допомогою імовірнісних моделей, залежно від їхніх характеристик, що дало можливість знизити часові затрати та підвищити точність визначення глибини дефекту, особливо для пітингів неправильної форми, що забезпечується декомпозицією складного процесу корозії на елементарні процеси.

4. Запропоновано нові локальні правила переходу між сусідніми комірками автомата та використання околу фон Неймана II-го порядку, що дає змогу підвищити точність відтворення реальних фізичних процесів в середньому на 8%, порівняно із вже існуючими методами скінченних елементів та Монте-Карло.

5. Вдосконалено процес переходу коміркового автомата із імітації одного етапу розвитку пітинга до наступного та симуляцію росту пітингоподібних пошкоджень, шляхом врахування імовірності переходу поверхневого дефекту до етапу репасивації, що дозволило підвищити точність моделювання в середньому на 15% в порівнянні із існуючими методами.

6. Розроблено прикладне програмне забезпечення для реалізації математичних моделей розвитку пітингоподібних пошкоджень методом коміркових автоматів, яке дає змогу розраховувати числові дані про характеристики пітингової корозії та здійснювати візуалізацію зображення найбільш імовірних дефектів. Адекватність отриманих результатів показана шляхом зіставлення з експериментальними даними.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Rusyn B. Application of the cellular automata for obtaining pitting images during simulation process of their growth / B. Rusyn, R. Tors'ka, M. Kobasyar // *Advances in Intelligent Systems and Computing*. – Springer-Verlag. – 2013. – Vol. 242. –P. 299–306, ISBN: 978-3-319-02308-3 (Scopus).
2. Kosarevych R. Ya. Modeling of the propagation of pitting corrosion by point processes / R. Ya. Kosarevych , B. P. Rusyn, R.V. Tors'ka // *Materials Science*. – 2016. – Vol. 51, №5. – P. 673 – 681, ISSN: 1068-820X (Web of Science, Scopus).
3. Rusyn B. P. Modeling of the evolution of corrosion pitting with the use of cellular automata / B. P. Rusyn, R. V. Tors'ka, A. Yu. Pokhmurs'kyi // *Materials Science*. – 2015. – Vol. 50, №5. – P. 706–713, ISSN: 1068-820X (Web of Science, Scopus).
4. Rusyn B. Accuracy estimate of modeling of pitting corrosion using cellular automata / B. Rusyn, R. Tors'ka // *Logistyka*. – Poland, 2014. – Vol. 6. – P. 9241–9246, ISSN: 1231–5478.
5. Rusyn B. Cellular automata simulations of single pit similar defects and their clusters / B. Rusyn, R. Tors'ka, B. Kuzminska-Solsnia // *Logistyka*. – Poland, 2015. – Vol. 4. – P. 5547–5550, ISSN: 1231–5478.
6. Торська Р. В. Аналіз методів опису 3D-зображень пітінгів моделями графів / Торська Р. В., Русин Б. П. // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія «Інформатика, кібернетика та обчислювальна техніка»*. – Донецьк, 2012. – №16 (204). – С. 101–108, ISSN: 1996-1588.
7. Tors'ka R. Application of the cellular automata method to simulation of multiple pit similar defects / R. Tors'ka, B. Rusyn, R. Kosarevych // *Advances*

- in Computer Science Research. – Atlantis Press, 2015. – Vol. 7, №1. – P. 25–28, ISSN: 2352-538x.
8. Rusyn B. Application the cellular automata method to simulation the laboratory experiments on the stability of duraluminium alloys to pitting corrosion / B. Rusyn, R. Tors`ka // Present Day Trends of Innovations. – Lomza, Poland, 2014. – P. 222–229, ISBN: 978-80-260-6150-2.
 9. Rusyn B. Overview of recognizing and modeling techniques of pitting images with use graph-based approach / B. Rusyn, R. Tors`ka // Computer Technologies in Science, Technology and Education. – Radom, Poland, 2011. – P. 189–200, ISBN: 978-83-73-51-499-7, 978-83-7789-094-3.
 10. Rusyn B. Corrosion pit shapes classification / B. Rusyn, R. Tors`ka // Present Day Trends of Innovations. – Lomza, Poland, 2012. – P. 230–237, ISBN: 978-83-60571-23-1.
 11. Пат. 99736 Україна, МПК G01N17/00. Спосіб підвищення точності моделювання пітингової корозії на металічних поверхнях із використанням коміркових автоматів / Б.П. Русин, Р.В. Торська. – № 201412025; заявл. 06.11.2014; опубл. 25.06.2015, Бюл. №12. – 4 с.
 12. Tors`ka R. Application the cellular automata method for modeling the growth of surfaces corrosion defects / Roxana Tors`ka, Bohdan Rusyn // Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science: Proc. Of the Inter. Conf. TCSET`2016. – L`viv–Slavs`ke, 2016. – P. 145 – 148, ISBN: 978-6-1760-7807-4.
 13. Торська Р. В. Моделювання пітингоподібних дефектів на металічних поверхнях із застосуванням методу коміркових автоматів / Р. В. Торська, Б. П. Русин // Корозія-2014: Матер. XII міжнародної конференції «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів». – Львів, 2014. – С. 119–122, ISSN: 0430-6252.

14. Торська Р. В. Застосування коміркових автоматів для моделювання динаміки розвитку пітингоподібних пошкоджень на поверхнях матеріалів та сплавів / Р. В. Торська // КМН-2013: Матер. XXIII відкритої наук.-тех. конф. молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України. – Львів, 2013. – С. 334–337, ISBN: 966-02-2574-1, 978-966-02-6986-6.
15. Торська Р. В. Порівняння результатів моделювання процесу розвитку пітингів із застосуванням методу коміркових автоматів із результатами прискорених випробувань / Р. В. Торська // КМН-2015: Матер. XXIV відкритої наук.-тех. конф. молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України. – Львів, 2015. – С. 257–260, ISBN: 966-02-2574-1, 978-966-02-7722-9.
16. Торська Р. В. Опис 3D-моделей об'єктів скелетними графами / Торська Р. В. // Збірник матеріалів IV науково-практичної конференції «Електроніка та інформаційні технології». – Львів–Чинадієво, 2012. – С. 72–73.
17. Таранцева К. Р. Модели и методы прогноза питтинговой коррозии / К. Р. Таранцева // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46. – № 1. – С. 98–106.
18. Колотыркин Я. М. Роль неметаллических включений в коррозионных процессах / Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1978. – Т. 6. – С. 5–52.
19. Томашов Н. Д. Влияние легирующих элементов на анодное растворение нержавеющей сталей в средах, содержащих хлор-ионы. / Н. Д. Томашов, О. Н. Маркова, Г. И. Чернова // В сб. Коррозия и защита конструкционных сплавов. Наука, 1966. – С. 3–26.

20. Shibata T. Stochastic approach to the effect of alloying elements of the pitting resistance of ferritic stainless steels // *Trans. Iron and Steel Inst Jap.*, 1983. – V. 23, №9. – P. 785–788.
21. Shibata T. Death and birth stochastic process in pitting corrosion of 17Cr ferritic stainless steels / T. Shibata, T. Takeyama // *Metal. Corros.* – 1981. – V. 1. – P. 146–151.
22. Shibata T. The effect of film formation potential on the stochastic processes of pit generation on anodized titanium / T. Shibata, J. Zhu // *Corros. Sci.* – 1994. – V. 36, N. 1. – P. 153–163.
23. Shibata T. Statistical and stochastic approaches to localized corrosion / T. Shibata // *Corrosion (USA)*, 1996. – V. 52, N. 1. – P. 813–830.
24. Malic A.U. The effect of dominant alloy additions on the corrosion behavior of some conventional and high alloy stainless steels in seawater / A.U. Malic, N. A. Siddioi, S. Ahmad, J.N. Andijani // *Corros. Sci.* –1995. – V. 37, № 10. – P. 1521–1535.
25. Williams D. E. A statistical approach to the study of localized corrosion. In: *Passivity of metals and semiconductors* / D. E. Williams, C. Westcott, M. Fleischmann // Edited by Fronment M. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, 1983. – P. 217–228.
26. Фрейман Л. И. О роли локальных изменений состава раствора при возникновении питтингов на железе / Л. И. Фрейман, Ле Мин Лап, Г. С. Раскин // *Защита металлов.* – 1973. – Т. 9, № 6. – С. 680–686.
27. Aziz P. M. Pitting corrosion characteristics of aluminum / P. M. Aziz, H. P. Godard // *Corrosion.* – 1954. – V. 10, № 2. – P. 269–272.
28. Фарбер Г. А. Прогнозирование опасности электрокоррозии стальных водопроводных сетей // *Защита от коррозии объектов городского хозяйства. Сб. докладов научно-техн. конф. М.* – 1988. – С. 48–49.
29. Eldredge G. G. Analysis of corrosion pitting by extreme-value statistics and its application to oil well tubing caliper surveys / G. G. Eldredge // *Corrosion (NACE).* –1957. – V. 13, № 1. – P. 51t–58t.

30. Oltra R. Electrochemical investigation of locally depassivated iron. A comparison of various techniques / R. Oltra, C. Gabrielli, M. Keddam // *Electrochim. Acta*. 1986. – V.31, № 12. – P.1501–1511.
31. Mansfeld F. Don't be afraid of electrochemical technique– but use them with care // *Corrosion (NACE)*, 1988. – V.44, № 12. – P.856–868.
32. Legat A. Chaotic analysis of electrochemical noise measured on; stainless steel / A. Legat, V. Dolecek // *J. Electrochem.Soc.* – 1995. – V.142, № 6. – P. 851–1858.
33. Box G.E.P. Designs of experiments in nonlinear situations / G.E.P. Box, H. L. Lucas // *Biometrika*, 1959. – V.46. – P. 77–90.
34. Provan J. W. Development of a Markov description of pitting corrosion / J. W. Provan, E. S. Rodrigues // *Corrosion (USA)*.–1989. – V. 45, № 3. – P. 173–192.
35. Provan J. W. Development of a general failure control system for estimating the reliability of deteriorating structures / J. W. Provan, E. S. Rodrigues // *Corrosion (USA)*. – 1989. – V. 45, № 3. – P. 193–206.
36. Titz J. In situ EIS studies of localized corrosion processes in research and industrial practice / J. Titz, G. H. Wagner, W. J. Lorenz // *Electrochim. Acta*. – 1991. – V. 37, № 12. – P.2309–2320.
37. Бару Р. Л. Некоторые особенности анодного активирования аустенитной нержавеющей стали в концентрированных растворах хлористого цинка / Р. Л. Бару, М. Н. Фокин, Д. В. Старосветский // *Защита металлов*. – 1978. – Т. 14, № 3. – С. 266–269.
38. Finley H. F. An Extreme-value statistical analysis of maximum pit depths and time to first perforation / H. F. Finley // *Corrosion (NACE)*. – 1967. – V. 23, № 4. – P. 83–87.
39. Томашпольский Ю. Я. Методы электронного, фотонного и ионного зондирования в коррозионных исследованиях. Итоги науки и техники // *Сер. Коррозия и защита от коррозии*. – 1984 – Т. 10 – С. 167–223.

40. Друченко В. А. О микроакустике коррозионных процессов / В. А. Друченко, В. М. Новаковский, А. К. Чирва и др. // Защита металлов. – 1977. – Т. 13, № 3, – С. 281–287.
41. Laycock P. J. Extrapolation of extreme pit depths in space and time / P. J. Laycock, R. A. Cottis, P. A. Scarf // J. Electrochem. Soc. 1990. – V. 137, № 1. – P. 64–69.
42. Bai Y. Probabilistic assessment of dented and corroded pipeline / Y. Bai, E. T. Moe, K. Mork // Proc. Of the Forth Internal Offshore and Polar Conf. Osaka. Japan. Apr. 10–15. 1994. – V. 2. – P. 93–101.
43. Smith R. L. Estimating tails of probability distributions / R. L. Smith // Ann. Statist. 1987. – V. 15. – P. 1174–1207.
44. Davison A. C. Models for ascendants over high thresholds / A. C. Davison, R. L. Smith // J. R. Statist. Soc. 1990. – B. 52. – P. 393–442.
45. Datta M. On the role of mass transport in high rate dissolution of iron and nickel in ECM electrolytes / M. Datta, D. Landolt // Electrochim. Acta. 1980. – V. 25. – P. 1255–1262.
46. Shibata T. Application of extreme value statistics to corrosion // J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. 1994. – V. 99, № 4. – P. 327–336.
47. Komukai S. On the requirements for a reasonable extreme value prediction of maximum pits on hot-water-supply copper tubing / S. Komukai, K. Kasahara // J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. 1994. – V. 99, № 4. – P. 321–326.
48. Laycock N. J. Temperature dependence of pitting potentials for austenitic stainless steels above their critical pitting temperature / N. J. Laycock, R. C. Newman // Corros. Sci. – 1998. – V. 40, № 6. – P. 887–902.
49. Scarf P. A Application of extreme value theory in corrosion engineering / P. A Scarf, P. J. Laycock // J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. 1994. – V. 99, № 4. – P. 313–320.

50. Scarf P. A. Extrapolation of extreme pit depths in space and time using the deepest pit depths / P. A. Scarf, R. A. Cottis, P. J. Laycock // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – V. 139, № 10. – P. 2621–2627.
51. Steinsmo U. Dissolution and repassivation kinetics of Fe-Cr alloys in pit solutions. 1. Effect of surface salt layer / U. Steinsmo, H.S. Isaacs // *J. Electro-chem. Soc.* – 1993. – V. 140, № 3. – P. 643–653.
52. Googan C. G. Monitoring for corrosion management / C. G. Googan // *Industrial corrosion.* – 1988. – № 1/2. – P. 5–9.
53. Dipprey D. F. Heat and momentum transfer in smooth and rough tubes at various Prandtl numbers / D. F. Dipprey, R. H. Sabersky // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1963. – V. 6. – P. 329–353.
54. Halckarainen T. Factors determining the dissolution rate in pitting corrosion of stainless steels / T. Halckarainen // *Electrochemical Methods in Corrosion Research. Material Science Forum.* 1986. – V. 8. – P. 81–90.
55. Newman R. C. Diffusion-Coupled Active Dissolution in localized corrosion of stainless steels / R. C. Newman, H. S. Isaacs // *J. Electrochem. Soc.* 1981 – V. 130, № 71 – P. 1621–1624.
56. Strutt J. E. The prediction of corrosion by statistical analysis of corrosion profiles / J. E. Strutt, J. R. Nicholls, B. Barbier // *Corrosion Sci.* 1986. – V. 25, № 5. – P. 305–316.
57. Abdulaleem F. A. Mass transfer aspects of electrochemical corrosion / F. A. Abdulaleem, F. M. Habdan, M. E. Dahshan // *10th Int. Congr. on Metallic Corrosion. Madras.* 1987. – V. 4. – P. 383–396.
58. Маннапов Р. Г. Оценка надежности аппарата в условиях поверхностного разрушения технологическими средами / Р. Г. Маннапов // *Хим. и нефт. маш.* – 1987. – № 5. – С. 11–29.

59. Нескоромный Л. Д. Оценка долговечности трубопроводов, работающих в агрессивных средах / Л. Д. Нескоромный, А. Р. Донин, О. А. Романенко // Нефт. и газ. пром. 1988. – № 3. – С. 40–42.
60. Ashley G. W. Initial stages of the anodic oxidation of iron in chloride solutions / G. W. Ashley, G. T. Burstein // Corrosion (NACE). 1991. – V.47, № 12. – P. 908–916.
61. Griffin G. L. The cation monolayer model for metal passivation: II. Kinetics of the active-passive transition / G. L. Griffin // J: Electrochem. Soc. 1986. – V. 133, № 7. – P. 1315–1320.
62. Briton C. F. Corrosion monitoring guidelines to application / C. F. Briton // Corros. Prev. and Contr. – 1982. – V. 29, № 3. – P. 11–15.
63. Chao C. Y. A point defect model for anodic passive films. 1. Film growth kinetics / C. Y. Chao, L. F. Lin, D. D. Macdonald // J. Electrochem. Soc. – 1981. – V. 128, №6. – P. 1187–1194.
64. Chao C. Y. A point defect model for anodic passive films. 2. Chemical Breakdown and Pit Initiation / C. Y. Chao, L. F. Lin, D. D. Macdonald // J. Electrochem. Soc. – 1981. – V. 128, №6. – P. 1194–1207.
65. Urguidi-Macdonald M. Distribution function for the breakdown of passive films / M. Urguidi-Macdonald, D. D. Macdonald // Electrochim. Acta. 1986. – V. 31, №8. – P. 1079–1086.
66. Galvele J. R. Transport processes in passivity breakdown. II. Full hydrolysis of the metal ions / J. R. Galvele // Corros. – Sci. 1981. – V. 21, № 8. – P. 551–579.
67. Macdonald D. Vacancy condensations as the precursor to passivity // 12 th Int. Corros. Congr., Corros. Contr. Low-cost Reliab. Houston. Tex. 1993. – P. 2065–2076.
68. Urguidi-Macdonald M. Performance comparison between, a statistical Model, a deterministic model, and artificial neural network model for predicting

- damage from pitting corrosion / M. Urguidi-Macdonald, D. D. Macdonald // *J.Res. Nat.Inst. Stand.* –1994. – V. 99, № 4. – P. 495–504.
69. Macdonald D. D. Passivity the key to our metal based civilization / D. D. Macdonald // *Pure and Appl. Chem.* – 1999. – V. 71, № 6. – P. 951–978.
70. Brigham R. J. Localized corrosion resistance of Mn-substituted austenitic stainless: effect of molybdenum and chromium / R. J. Brigham, E. W. Tozer // *Corrosion.* – 1976. – V. 32, № 7. – P. 274–276.
71. Baroux B. La corrosion par piqure des aciers inoxydables: développements recents et approche stochastique // *Metallurgie.* 1988. – V. 85, № 12. – P. 683–695.
72. Baroux B. The kinetics of pit generation on stainless steels / B. Baroux // *Corros. Sci.* – 1988. – V. 28, № 10. – P. 969–986.
73. Williams D. E. Studies of the initiation of pitting corrosion on stainless steels / D. E. Williams, C. Westcott, M. Fleischmann // *J. Electroanal.Chem.* – 1984. – V. 180. – P. 549–564.
74. Williams D. E. The nucleation, growth and stability micropits in stainless steel / D. E. Williams, J. Stewart, P. H. Balkwill // *Corros. Sci.* – 1994. – V. 36, №7. – P. 1213–1235.
75. Huet F. Time resolved RRDE applied to pitting of Fe-Cr and 304 stainless steel / F. Huet, M. Keddam, X. R. Nova, H. Takenouti // *Corros.Sci.* – 1996. – V. 38, № 1. – P. 133–145.
76. Newman R. C. Diffusion-Coupled Active Dissolution in localized corrosion of stainless steels / R. C. Newman, H.S. Isaacs // *J. Electrochem. Soc.* – 1983. – V. 130, № 7. – P. 1621–1624.
77. Reigarda R. Computer Simulation of pitting corrosion / R. Reigarda, F. Sagues, J.M. Costa // *Progr. Understand, and prev. corros.* 10 Eur. Corros. Barcelona. July. 1993. – V. 1. – P. 407–414.
78. Barmarm F. Prognose des Korrosionsverhaltens von Welcstoffen in hochkonzentrierter Schwefelsaure mit Hilfe neuronaler Netze / F. Barmann,

- T. Gervens, M. Renner, W. Schlagner // *Werkst. und Korros.* 1993. – V. 44. – S. 467–472.
79. Meisel W. Degradation of passive layers of iron studied by conversion electron Mossbauer spectroscopy / W. Meisel, C. S. Vertes, M. Lakatov-Varsanyi // *J. Radioanal. and Nucl. Chem. Art.* 1995. – V. 190, № 2. – P. 289–298.
80. Sato N. Anodic Breakdown of passive films on metals / N. Sato // *J. Electrochem. Soc.* –1982. – V. 129, № 2. – P. 255–260.
81. Xu J. On electric field induced breakdown of passive films and the mechanism of pitting corrosion / J. Xu, H. W. Pickering // *J. Electrochem. Soc.* – 1994. – V. 140, № 12. – P. 3448–3457.
82. Pickering H. W. The IR mechanism of localized corrosion / H. W. Pickering // *Corros. Contr. Low-Cost Reliab.: 12th Int. Corros. Congr. Houston. Tex., Sept. 19-24. 1993. Proceeding.* – 1993. – P. 1929–1937.
83. Колотыркин Я. М. Основы развития питтингов / Я. М. Колотыркин, Ю. М. Попов, Ю. В. Алексеев // *Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии.* – М.: ВИНТИ, 1982. – Т. 9. – С. 88–133.
84. Попов Ю. А. Кинетика кристаллизации пассивирующего слоя на металлах / Ю. А. Попов, С. Саха // *Журн. физ. хим.* – 2000. – Т. 74, № 3. – С. 536–540.
85. Попов Ю. А. Активно-пассивный переход при анодном растворении металлов / Ю. А. Попов, С. Саха // *Ж. физ. хим.* – 2000. – Т. 74, № 3. – С. 541–545.
86. Попов Ю. А. Альтернативные модели пассивного состояния металлов. I. Основные представления / Ю. А. Попов, С. Саха, С. Мухаммед // *Защита металлов.* – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 170–180.
87. Попов Ю. А. Альтернативные модели пассивного состояния металлов. II. Развитие модели К. Феттера / Ю. А. Попов, С. Саха, С. Мухаммед // *Защита металлов.* – 2000. – Т. 36, № 4. – С. 395–404.

88. Попов Ю. А. Альтернативные модели пассивного состояния металлов. III. Сопоставление моделей / Ю. А. Попов, С. Саха, А. Стефен // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 386–395.
89. Попов Ю. А. Моделирование первичной пассивации металлов / Ю. А. Попов // Журн. физ. хим. – 2001. – Т. 75, № 6. – С. 1099–1104.
90. Vetter K J. Pitting corrosion in an early stage and its theoretical implications / K. J. Vetter, H. H. Strehblow // Localized corrosion. Ed. R. W. Staehle and all. Houston. NACE. – 1974. – P. 240–249.
91. Vermilyea D. E. Concerning the critical pitting potential / D. E. Vermilyea // J. Electrochem. Soc. – 1971. – V. 118. – P. 529–536.
92. Alkire R. C. Occurrence of salt films during repassivation of newly generated metal surfaces / R. C. Alkire, D. Emsberger, D. Beck // J. Electrochem. Soc. – 1978. – V. 125, №9. – P. 1382–1388.
93. Fujii T. Pitting corrosion and temperature dependence of pitting potentials for stainless steel in chloride solutions at elevated temperatures / T. Fujii // Boshoku gi-jutsu. Corros. Eng. 1975. – V. 24, № 4. – P. 183–188.
94. Baoming W. A theoretical approach to the mechanism of pitting initiation I. The thermodynamics of pitting initiation / W. Baoming, H. Ling // 10th Intern. Congr. Metallic Corrosion. Toronto. June 3-7. 1984. – P. 3047–3051.
95. Alkire R. Formation of salt films during anodic metal dissolution in the presence of fluid flow / R. Alkire, A. Gangellari // J. Electrochem. Soc. – 1983. – V. 130, №6. – P. 1252–1259.
96. Beck T. R. Experimental observations and analysis of hydrodynamic effects on growth of small pits / T. R. Beck, S.G. Chan // Corrosion (NACE). 1981. – V. 37, № 11. – P. 665–671.
97. Alkire R. C. Effect of fluid flow on removal of dissolution products from small cavities / R. C. Alkire, D. B. Reiser, R. L. Sani // J. Electrochem. Soc. 1984. – V. 131, № 12. – P. 2795–2800.
98. Harb J. N. The effect of fluid flow on growth of single corrosion pits / J. N. Harb, R. C. Alkire // Corros. Sci. – 1989. – V. 29, № 1. – P. 31–43.

99. Aggarwal J. K. Electrochemical measurements of mass transfer in semi-cylindrical hollows / J. K. Aggarwal, L. Talbot // *Int. J. Heat Mass Transfer.* – 1979. – V. 22. – P. 61–75.
100. Alkire R. C. Effect of fluid flow on convective transport in small cavities / R. C. Alkire, H. Delegianni, J. Beck // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – V. 137, № 3. – P. 818–824.
101. Harb J. N. A finite element model for the dissolution of corrosion pits in the presence of fluid flow / J. N. Harb, R. C. Alkire // *Int. J. Numerical Meth. in fluids.* – 1988. – V. 8. – P. 1513–1522.
102. Stockert L. A crevice free measurement technique to determine reproducible pitting potential / L. Stockert, F. Hunkeler, H. Bohni // *Corrosion.* 1985. – V. 41, № 11. – P. 676–682.
103. Рейнгеверц М. Д. О кинетике зарождения питтинга на поверхности пассивного металла / М. Д. Рейнгеверц, А. М. Сухотин // *Электрохимия.* – 1982. – Т. 18, № 2. – С. 198–203.
104. Mitra P. K. A new method of pitting potential determination / P. K. Mitra, S. C. Sircar // *10th Int. Congr. on Metallic Corrosion. Madras.* – 1987. – № 4. – P. 3177–3181.
105. Gabrielli C. A review of the probabilistic aspects of localized corrosion / C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, R. Oltra // *Corrosion (NACE).* 1990. – V. 46, № 4. – P. 268–278.
106. Haldcarainen T. Electrochemical aspects of the growth of corrosion pits in stainless steels / T. Haldcarainen // *10th Int. Congr. on Metallic Corrosion. Madras.* 1987. – № 4. – P. 3087–3095.
107. Russel P. Experimental determination of the passive-active transition for iron / P. Russel, J. Newman // *J. Electrochem. Soc.* – 1983. – V. 130, № 3. – P. 547–553.

108. Ernst P. Pit growth studies in stainless steel foils. I. Introduction and pit growth kinetics / P. Ernst, R.C. Newman // *Corros. Sci.* – 2002. – V. 44. – № 5. – P. 927–935.
109. Ernst P. Pit growth studies in stainless steel foils. II. Effect of temperature, chloride concentration and sulfate addition / P. Ernst, R.C. Newman // *Corros. Sci.* – 2002. – V. 44, № 5. – P. 936–941.
110. Sato N. A theory for breakdown of anodic oxide films on metals / N. Sato // *Electrochim. Acta.* – 1971. – V. 16. – P. 1683–1692.
111. Wikiel K. Corrosion measurements using microelectrodes / K. Wikiel, J. Osteryoung // *J. Electrochem. Soc.* – 1986. – V. 135, № 8. – P. 1915–1919.
112. Baoming W. A theoretical approach to the mechanism of pitting initiation I. The thermodynamics of pitting initiation / Baoming W., Ling H. // 10th Intern. Congr. Metallic Corrosion. Toronto. June 3–7. 1984. – P. 3047–3051.
113. Bohni H. Micro and nanotechniques to study localized corrosion / H. Bohni, T. Suter, A. Schreyer // *Electrochim. Acta.* – 1995. – V. 40, № 10. – P. 1361–1368.
114. Heusler K. E. Corrosion kinetics of passive metals // *Materialy IV Krajowej konferencji Icorozyjnej "Korozja 93" Warszawa, 1-4 czerwca 1993 JChF PAN. Warszawa. 1993.* – P. 3–10.
115. Sharland S. M. A finite element of the propagation of corrosion crevices and pits / S. M. Sharland, C. P. Jacson, A. J. Diver // *Corros. Sci.* – 1989. – V. 29, №9. – P. 1149–1166.
116. Sharland S. M. A review of the theoretical modeling of crevice and pitting corrosion / S. M. Sharland // *Corros. Sci.* – 1987. – V. 27, № 3. – P. 289–323.
117. Smyrl W. H. Experimental application of design principles in corrosion research / W. H. Smyrl, S. L. Pohlman // *Corrosion (USA).* 1979. – V. 35, № 4. – P.170–174.

118. Sharland S. M. A review of the theoretical modeling of crevice and pitting corrosion / S. M. Sharland // *Corros. Sci.* – 1987. – V. 27, № 3. – P. 289–323.
119. Рейнгеверц М. Д. О кинетике зарождения питтинга на поверхности пассивного металла / М. Д. Рейнгеверц, А. М. Сухотин // *Электрохимия.* – 1982. – Т. 18, № 2. – С. 198–203.
120. Рейнгеверц М. Д. Гидродинамический аспект теории процессов переноса в питтинге / М. Д. Рейнгеверц, А. М. Сухотин // *Электрохимия.* 1979. – Т. 15, №6. – С. 898–902.
121. Oelkrug D. Topology of iron surfaces in the early stages of electrochemical corrosion / D. Oelkrug, M. Fritz, H. Strauk // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – V. 139, №9. – P. 2419–2424.
122. Nishimura R. Potential -pH diagram of composition structure of passive films on iron / R. Nishimura, N. Sato // *Нихонкиндзокугаккайси. J.Jap.Inst. Metals.* – 1983. – V. 47, № 12. – P. 1086–1093.
123. Сухотин А. М. О кинетике развития питтингов / А. М. Сухотин, М. Д. Рейнгеверц // *Защита металлов.* – 1984. – Т. 20, № 4. – С. 426–429.
124. Melville P. H. Variation of potential around a pit/ P. H. Melville // *Corros. Sci.* – 1980. – V. 20, № 5. – P. 633–642.
125. Isaacs H. S. The behavior of resistive layers in the localized corrosion of stainless steel / H. S. Isaacs // *J. Electrochem.Soc.* – 1973. – V. 120, № 11. – P. 1456–1462.
126. Tester J. W. Diffusional effects in simulated localized corrosion / J. W. Tester, H. S. Isaacs // *J. Electrochem.Soc.* – 1975. – V. 122, № 11. – P. 1438–1445.
127. Newman R. C. Diffusion-Coupled Active Dissolution in localized corrosion of stainless steels / R. C. Newman, H. S. Isaacs // *J. Electrochem. Soc.* – 1983. – V. 130, № 7. – P. 1621–1624.

128. Man H. C. A study of pitting potential for some austenitic stainless steels using a potentiodynamic technique / H. C. Man, D. R. Gabe // *Corrosion Sci.* – 1981. – V. 21, № 9. – P. 713–721.
129. Roclccl M. B. Pitting, crevice and stress corrosion resistance of high chromium and molybdenum alloy stainless steels / M. B. Roclccl, M. Renner // *Werkst. und Korros.* – 1984. – V. 35, № 12. – P. 537–542.
130. Beck R. Occurrence of salt films during initiation and growth of corrosion pits / R. Beck, R. Alkire // *J. Electrochem. Soc.* 1979. – V. 126. – № 10. – P. 1662–1666.
131. Sato N. The stability of localized corrosion / N. Sato // *Corros. Sci.* 1995. – V. 37, № 12. – P. 1947–1967.
132. Фрейман Л. И. Об унификации методов ускоренных испытаний нержавеющей сталей на стойкость против питтинговой коррозии. Электрохимические испытания / Л. И. Фрейман, Я. Флис, М. Пражак, И. Гарц и др. // *Защита металлов.* – 1986. – Т. 22, № 2. – С. 179–195.
133. Фрейман Л. И. О кинетике развития питтингов / Л. И. Фрейман // *Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии.* М.: ВИНТИ, 1985. – Т. 11. – С. 3–71.
134. Фрейман Л. И. Об оценке вероятности питтинговой коррозии нержавеющей сталей по данным электрохимических испытаний / Л. И. Фрейман // *Защита металлов.* – 1987. – Т. 23, № 2. – С. 232–240.
135. Herbert K. Dissolved metal species mechanism for initiation of crevice corrosion of aluminum. II. Mathematical model / K. Herbert, R. Allcire // *J. Elec-trochem. Soc.* – 1983. – V. 130, № 5. – P. 1007–1014.
136. Hunkeler F. On the mechanism of localized corrosion / F. Hunkeler, G. S. Frankel, H. Bohni // *Corrosion (NACE).* –1987. – V. 43, № 3. – P. 189–191.

137. Rammelt U. Application of the electrochemical impedance spectroscopy to the estimation of pitting corrosion and its inhibition / U. Rammelt, G. Reinhard // *Werkst. und Korros.* – 1990. – V. 41. – P. 391–395.
138. Reynolds W. N. Video compatible thermography / W. N. Reynolds, G. M. Wells // *Brit. J. NDT.* – 1984. – V. 26. – P. 40–43.
139. Balasko M. Simultaneous dynamic neutron and gamma radiography / M. Balasko, E. Svab, L. Cser // *NDT International.* – 1987. – V.20, № 6. – P. 157–160.
140. Reinhard G. Analysis of impedance spectra on corroding metals / G. Reinhard, U. Rammelt, K. Rammelt // *Corrosion Sci.* – 1986. – V. 26, № 2. – P. 109–120.
141. Rosenfeld I. Breakdown of the stainless steels / I. I. Rosenfeld, I. S. Danilov, R. N. Oranskaya // *J. Electrochem. Soc.* – 1978. – V. 125, № 11. – P. 1729–1735.
142. Okido M. Measurement of pitting rate for stainless steel by means of a 60 Hz Lissajous Figure / M. Okido, T. Old // *Metall Finish. Japan.* – 1986. – V. 37, №5. – P. 32–36.
143. Wu B. Cooperative stochastic behavior in localized corrosion. I. Model / B. Wu, J.R. Scully, J. L. Hudson, A. S. Mikhailov // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – V. 144, №5. – P. 1614–1620.
144. Mansfeld F. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies / F. Mansfeld // *Corrosion (NACE).* – 1981. – V. 37, № 5. – P. 301–307.
145. Ferreira M. G. Electrochemical studies of passive film on 316 stainless steel in chloride media / M. G. Ferreira, J. I. Dawson // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – V. 132, №4. – P. 760–765.

146. Chu-nan C. Features of electrochemical noise during pitting corrosion / C. Chu-nan, L. Haichao, C. Xiaoyuan // 10th Int. Congr. on Metallic Corrosion. Madras. 1987. – P. 257–262.
147. Hobin T. P. Survey of corrosion monitoring and the requirements / T. P. Hobin // Brit. J. of NDT. – 1978. – № 10. – P. 284–290.
148. Imagawa H. Non destructive inspection for local corrosion of metals in chemical plants / H. Imagawa // Bosholcu Gijutsu. – 1985.–V.34.–P.358–364.
149. Колотыркин Я. М. Питтинговая коррозия металлов /Я. М. Колотыркин // Хим. пром. – 1963. – №9. – С. 678–685.
150. Цикерман Л. Я. Долгосрочный прогноз опасности грунтовой коррозии металлов. М.: Недра, 1966. – 76 с.
151. Цикерман Л. Я. Диагностика коррозии трубопроводов с применением ЭВМ. М.: Недра, 1972. – 340 с.
152. Фарбер Г. А. Прогнозирование опасности электрокоррозии стальных водопроводных сетей // Защита от коррозии объектов городского хозяйства. Сб. докладов научно-техн. конф. М., 1988. – С. 48–49.
153. Zaki M. M. Forced convection mass transfer inside large hemispherical cavities under laminar flow conditions / M. M. Zaki, J. Nirdosh, G. H. Sedahlemed // Chem. Eng. Commun. – 1997. – V. 159. – P. 161–171.
154. Рискин И. В. Питтинговая и язвенная коррозия трубчатых образцов в поперечном потоке агрессивной жидкости / А. В. Турковская, В. М. Новаковский // Защита металлов. – 1968. – Т. 4, № 5. – С. 480–487.
155. Новицкий В. С. Влияние скорости движения нейтрального раствора на питтинговую коррозию стали / В. С. Новицкий, В. С. Кузуб, В. П. Крикун // Защита металлов. – 1981. – Т. 17, № 1. – С. 83–85.
156. Плудек В. Защита от коррозии на стадии проектирования. М.: Мир, 1980. – 438 с.

157. Frankel G. Pitting corrosion of metals: A review of the critical factors / G. Frankel // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – V. 145 – P. 2186–2198.
158. Vautrin-U. Mesoscopic modelling of corrosion phenomena: Coupling between electrochemical and mechanical processes, analysis of the deviation from the faraday law / C. Vautrin-U, A. Taleb, J. Badiali // *Electrochim. Acta.* – 2007. – V.52 – P. 5368–5376.
159. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
160. Laycock P. Extrapolation of Extreme Pit Depths in Space and Time / P. Laycock, R. Cottis, P. Scarf // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – V. 137, № 1. – P. 64–69.
161. Хома М. С. Вплив корозії у середовищах з різним рН на локальні електродні потенціали сталей / М. С. Хома, Г. М. Сисин // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2010. – 46, № 3. – С. 92–97.
162. Chao C. A Point Defect Model for Anodic Passive Films / C. Chao, L. Lin, D. Macdonald // *Ibid.* – 1981. – V.128, № 6. – P. 1187–1192.
163. Takumi H. Theoretical Prediction of the Scan Rate Dependencies of the Pitting Potential and the Probability Distribution in the Induction Time / H. Takumi, D. Macdonald // *Ibid.* – 1997. – V. 144, № 5. – P. 1574–1581.
164. Bohni H. Micro- and nanotechniques to study localized corrosion / H. Bohni, T. Suter, A. Schreyer // *Electrochim. Acta.* – 1995. – V.40 – P.361–368.
165. Aldykiewicz A. Dissolution characteristics of duplex stainless steels in acidic environments / A. Aldykiewicz, H. Isaacs // *Corrosion Science.* – 1998. – V. 40. – P.1627–1646.
166. Saunier J. Simulations of diffusion limited corrosion at the metal environment interface / J. Saunier, A. Chausse, J. Stafiej, J. Badiali // *J. Electroanalytical Chem.* – 2004. – V. 563 – P.239–247.

167. Русин Б. П. Оцінювання впливу пітінгоподібних дефектів на міцність тонколистового металу Д16Т / Б. П. Русин, А. Ю. Похмурський. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – №1. – С. 95–99.
168. Saunier J. Diffusion, interactions and universal behavior in a corrosion growth model / J. Saunier, M. Dymitrowska, A. Chausse // J. Electroanalytical Chem. – 2005. – V. 582. – P.267–273.
169. Melchers R. E. The effect of corrosion on the structural reliability of steel offshore structures / R. E. Melchers // Corrosion Science. – 2005. – V. 47. – P. 2391–2410.
170. Melchers R. E. Pitting Corrosion of Mild Steel in Marine Immersion Environment–Part 1: Maximum Pit Depth // R. E. Melchers // Corrosion. – 2004. – V. 60 (9). – P. 824–836.
171. Burstein G. T. Metastable Pitting Corrosion of Stainless Steel and the Transition to Stability / G. T. Burstein, P. C. Pistorius // Philos. Trans. R. Soc., Lond. – 1992. – V. 341. – P.531–559.
172. Frankel G. S. Understanding localized corrosion/ G. S. Frankel, N. Sridhar // Mater Today. – 2008. – V.11. – P. 38–44.
173. Williams D. E. Passivity breakdown and pitting corrosion of binary alloys / D. E. Williams, R. C. Newman, Q. Song & R. G. Kelly // Nature, Lond. – 1991. – V. 350. – P. 216–219.
174. Frantziskonis G. N. Multiscale characterization of pitting corrosion and application to an aluminum alloy / G. N. Frantziskonis, L. B. Simon et.al // Eur. J. Mech. – 2000. – V.19. – P. 309–318.
175. Wessling B. Passivation of metals by coating with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes / B. Wessling // Advanced Materials. – 1994. – V. 6. – P.226–228.

176. Strehblow H. H. Mechanisms of Pitting Corrosion in Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker, Inc., New York. – 1995. – P.201–238.
177. Muller M. Theoretical Considerations on Corrosion Fatigue Crack Initiation / M. Muller // Metallurgical Transactions. – 1982. – V. 13A. – P. 649–655.
178. Goto M. Crack Initiation and Propagation Behavior of a Heat Treated Carbon Steel in Corrosion Fatigue / M. Goto, H. Nisitani // Fatigue Fracture Engineering Material Structure. – 1992. – V. 15, № 4. – P. 353–363.
179. Wolfram S. Theory and Application of Cellular Automata // World Scientific, 1986.
180. Wolfram S. Cellular Automata and Complexity // Addison Wesley, Reading MA, 1994.
181. Wolfram S. "Twenty problems in the theory of cellular automata" // Physica Scripta. – 1985. – T 9. – P. 170–185.
182. Jelinek J. Temperature effect on pitting corrosion of mild steel in deaerated sodium bicarbonate-chloride solution / J. Jelinek, P. Nehfeld // Corros. Sci. – 1980. – V.20, № 4. – P.489–496.
183. Sarkar S. A numerical framework for the modeling of corrosive dissolution / S. Sarkar, J. Warner, W. Aquino // Corrosion Science. – 2012. – V. 65. – P. 502–511.
184. Vautrin-UI C. Numerical simulations of spatial heterogeneity formation in metal Corrosion/ C. Vautrin-UI, H. Mendy, A. Taleb // Corrosion Science. – 2008. – V. 50. – 2149–2158.
185. Baroux B. "Further Insights on the Pitting Corrosion of Stainless Steels," in Corrosion Mechanisms in Theory and Practice/ B. Baroux // Marcel Dekker, Inc., New York. – 1995. – P. 265–310.
186. Marcus P., Oudar J. "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.

187. Shreie L. L., Jarman R. A., Burstein C. T. “Corrosion – Metal/Environmental Reactions”, 3rd Edition, Butterworth & Heinemann Ltd., Oxford, 1994.
188. Strehblow H. H. “Mechanisms of Pitting Corrosion,” in Corrosion Mechanisms in Theory and Practice / H. H. Strehblow // Marcel Dekker, Inc., New York. – 1995. – P.201–238.
189. Frankel G. S. Pitting Corrosion Metals Handbook, Ohio State University. – 1994.
190. Туфанов, Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: справочник / Д. Г. Туфанов. – М.: Металлургия, 1990. – 320 с. – ISBN 5-229-00531-9.
191. Zucchi F. Pitting and stress corrosion cracking resistance of friction stir welded AA 5083 / F. Zucchi, G. Trabanelli, V. Grassi // Materials Corrosion. – 2001. – V. 52 (11). – P.853–859.
192. Scheiner S. Finite Volume model for diffusion and activation controlled pitting corrosion of stainless steel / S. Scheiner, C. Hellmich. // Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. – 2009. – V. 198, № 37–40. – P. 2898–2910.
193. Baumgärtner M. The pitting potential of aluminium in halide solutions / M. Baumgärtner, H. Kaesche // Materials and Corrosion. – 1991. – V. 42. – P. 158–168.
194. Onishi Y. Numerical method for time-dependent localized corrosion analysis with moving boundaries by combining the finite volume method and voxel method / Y. Onishi, J. Takiyasu, K. Amaya, H. Yakuwa and K. Hayabusa // Corrosion Science. – 2012. – V. 63. – P. 210–224.
195. Chen C. M. Finite element modeling of friction stir welding-thermal and thermomechanical analysis / C. M. Chen, R. Kovacevic // International Journal of Machine Tools & Manufacture. – 2003. – V. 43. – P. 1319–1326.

196. Walton J. C. A Numerical Model of Crevice Corrosion for Passive and Active Metals / J. C. Walton, G. Cragnolino, S. K. Kalandros // Corrosion Science. – 1996. – V.38(1). – P.1–18.
197. Vautrin-UI. C. Numerical simulations of spatial heterogeneity formation in metal corrosion / C. Vautrin-UI, H. Mendy, A. Taleb, A. Chausse // Corrosion Science. – 2008. – V. 50. – P. 2149–2158.
198. Lishchuk S. V. A cellular automaton model for predicting intergranular corrosion / S. V. Lishchuk, R. Akid, K. Worden, J. Michalski // Corrosion Science. – 2011. – V. 53. – P. 2518–2526.
199. Pidaparti R. Cellular automata approach to aircraft corrosion pit growth/ R. Pidaparti, M. Palakal, L. Fong // Int. J. Artif. Intell. – 2005.– № 14 – P. 361–366.
200. Bartosik Ł. Cellular automata approach to corrosion and passivity phenomena / Ł.Bartosik, D. Caprio, J. Stafiej // Pure Appl. Chem. – 2013. – V. 85, № 1. – P. 247–256.
201. Toffoli T. Cellular automata as an alternative to (rather than an approximation of) differential equations in modeling physics / T. Toffoli//Physica D: Nonlinear Phenomena. – 1984. – V. 10. – P. 117–127.
202. Chopard B. Cellular Automata Modeling of Physical System // Cambridge University Press, NY, 1998.
203. Malki B. Computer simulation of the corrosion pit growth / B. Malki, B. Baroux // Corrosion Science. – 2005. – 47. – P. 171–182.
204. Игнатович С. Р. Методика бесконтактной регистрации поверхностного рельефа объектов в трехмерном нанометрическом диапазоне / С. Р. Игнатович, И. М. Закиев, В. И. Закиев // Авиационно-космическая техника и технология. – 2005. – № 4 (20). – С. 46 – 49.

А к т и**впровадження результатів дисертаційного дослідження**



Україна, 01021, м.Київ,
Кловський узвіз, 9/1
тел.: +38 (044) 254-3154
www.utg.ua



9/1, Klovsyky Uzviz, Kyiv,
01021, Ukraine
tel.: +38 (044) 254-3154
www.utg.ua

28.03.2016 № 4707/16-004

на № _____

АКТ

***про впровадження результатів дисертації Торської Роксани
Володимирівни на здобуття наукового ступеня кандидата технічних
наук зі спеціальності 01.05.02 – математичне моделювання та
обчислювальні методи.***

Актом підтверджується, що спосіб підвищення точності моделювання пітингової корозії на металічних поверхнях із використанням коміркових автоматів, розроблений у дисертаційній роботі Торської Р.В., яка виконувалась в рамках дербюджетної тематики Фізико-механічного інституту НАН України був впроваджений при контролі технічного стану трубопроводів та металоконструкцій.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.05.02 – математичне моделювання та обчислювальні методи. – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2016.

Дисертація присвячена підвищенню продуктивності процесу прогнозування швидкості пітингової корозії на поверхні металів та сплавів за рахунок розроблення нових математичних моделей та удосконалення методів симуляції росту пітинго подібних дефектів. Для досягнення поставленої мети запропоновано підхід на базі коміркових автоматів із використанням околу комірки фон Неймана II-го порядку, що дало змогу знизити часові затрати та підвищити точність визначення глибини дефекту, особливо для пітингів неправильної форми.

Розроблено математичну модель, що відображає перехід від активного розчинення металу на поверхні до стадії метастабільного росту пітинга з врахуванням імовірності його переходу у пасивний стан.

З використанням розробленої математичної моделі, удосконалено метод задання локальних правил переходу для коміркового автомата, що враховує анодні реакції, процеси дифузії, пасивації, репасивації, які відбуваються при пітинговій корозії.

00036435

Результати дослідження полягають у порівнянні даних, отриманих шляхом моделювання із реальними даними про динаміку розвитку точкових пошкоджень на поверхні зразків. Практично підтверджена доцільність застосування запропонованого методу симуляції для моделювання процесів кородування сталей у нейтральних середовищах. Точність відтворення фізики процесів на мікро рівні забезпечується врахуванням електрохімічних факторів, що беруть участь у формуванні досліджуваних дефектів.

Даний спосіб дозволяє підвищити ефективність оцінки стану металевих поверхонь завдяки розробленню нової математичної моделі та удосконалення методів симуляції росту пітінго подібних дефектів металоконструкцій, уражених пітінговою корозією.

Перший Віце_ - Президент



М.П.Химко

25.04.2016 № *12-02/154/1868*

на № _____ від _____

*Про впровадження результатів дисертації
на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
зі спеціальності 01.05.02 – математичне моделювання
та обчислювальні методи
Торської Роксани Володимирівни*

Підтверджуємо, що спосіб підвищення точності моделювання пітингової корозії на металічних поверхнях із використанням коміркових автоматів, розроблений у дисертаційній роботі Торської Р.В., яка виконувалась в рамках дербюджетної тематики Фізико-механічного інституту НАН України був впроваджений при контролі технічного стану трубопроводів та металоконструкцій.

Розроблено математичну модель, що відображає перехід від активного розчинення металу на поверхні до стадії метастабільного росту пітинга з врахуванням імовірності його переходу у пасивний стан.

З використанням розробленої математичної моделі, удосконалено метод задавання локальних правил переходу для коміркового автомата, що враховує анодні реакції, процеси дифузії, пасивації, репасивації, які відбуваються при пітинговій корозії.

Для досягнення поставленої мети запропоновано підхід на базі коміркових автоматів із використанням околу комірки фон Неймана II-го порядку, що дало змогу знизити часові затрати та підвищити точність визначення глибини дефекту, особливо для пітингів неправильної форми.

Дисертація присвячена підвищенню продуктивності процесу прогнозування швидкості пітингової корозії на поверхні металів та сплавів за рахунок розроблення нових математичних моделей та удосконалення методів симуляції росту корозійних дефектів.

Точність відтворення фізики процесів на мікрорівні забезпечується врахуванням електрохімічних факторів, що беруть участь у формуванні досліджуваних дефектів. Практично підтверджена доцільність застосування

запропонованого методу симуляції для моделювання процесів кородування сталей у нейтральних середовищах. Результати дослідження полягають у порівнянні даних, отриманих шляхом моделювання із реальними даними про динаміку розвитку точкових пошкоджень на поверхні зразків.

Запропонований спосіб дозволяє ефективніше проводити оцінку стану металевих конструкцій, прогнозування розвитку корозійних дефектів завдяки розробленню нової математичної моделі та удосконалення методів симуляції росту пітингових дефектів металоконструкцій.

Головний інженер

С. В. Козлов

Голова науково-технічної ради

В.М. Василюк

