УДК: 620.197.5:544.654.2

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЛОКАЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ. ЧАСТЬ 2. АНАЛИТИЧЕСКОЕ И ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ

С.С. Виноградова

Светлана Станиславовна Виноградова (ORCID 0000-0003-2621-5184)*

Кафедра технологии электрохимических производств, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Республика Татарстан, Казань, Российская Федерация, 420015

E-mail: vsvet2000@mail.ru*

Для анализа процесса питтинговой коррозии использовали граф состояния, который отображает возможные состояния локального растворения хромоникелевых сталей, с учетом дополнительного состояния «неустойчивая пассивация макропиттинга». Разработанная аналитическая модель расчета процесса до формирования стабильного питтинга основана на однородных цепях Маркова. Расчет условных вероятностей изменений системы из одного возможного состояния в другое определяет время в среде VisualStudio 2010 на платформе NetFramework с использованием языка программирования С#. Сравнение расчета состояний с "неустойчивой пассивацией макропиттинга" (НПМ) и без него позволило установить для нержавеющих сталей (12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 08Х22Н6Т), что время формирования стабильного питтинга с учетом НПМ меньше, чем время формирования без него, однако больше для стали 08Х22Н6Т, что связано с повышенным содержанием хрома в ее составе. Разработана имитационная модель (ИМ) на основе метода Монте- Карло, в результате моделирования получена последовательность состояний, в которых находится система до перехода ее в стабильное состояние. Так же за счет этой модели стало возможным рассмотреть изменение потенциала системы в процессе локального растворения исследуемых сталей. Применение двух подходов моделирования с учетом состояния НПМ позволило установить, что ИМ лучше согласуется с экспериментальными результатами как на количественном, так и на качественном уровне. Предложен алгоритм выбора значений параметров режима, что стало основой прогнозирования процессов образования макропиттинга.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, питтинговая коррозия, прогнозирование, макропиттинг, хромоникелевая сталь

PREDICTION OF ELECTROCHEMICAL PROCESSES OF LOCAL DISSOLUTION OF STAINLESS STEELS. PART 2. ANALYTICAL AND SIMULATION MODELING OF PROCESS DYNAMICS

S.S. Vinogradova

Svetlana S. Vinogradova (ORCID 0000-0003-2621-5184)*

Department of Electrochemical Technology, Kazan National Research Technological University, Karl Marx st., 68, Republic of Tatarstan, Kazan, 420015, Russia Email: vsvet2000@mail.ru*

To analyze the process of pitting corrosion, a state graph was used, which displays the possible states of local dissolution of chromium-nickel steels, taking into account the additional state ''unstable passivation of macropitting''. The developed analytical model for calculating the process before the formation of stable pitting is based on homogeneous Markov chains. The calculation of conditional probabilities of system changes from one possible state to another determines the time in the VisualStudio 2010 environment on the platform of NetFramework using the C# programming language. A comparison of the calculation of states with "unstable passivation of macropitting" (UPM) and without it allowed us to establish for stainless steels (12X18N10T, 10X17N13M2T, 08X22N6T) that the formation time of stable pitting taking into account UPM is less than the formation time without it, but more for 08X22N6T steel, which is due to the increased chromium content in its composition. A simulation model (SM) has been created, which is based on the Monte Carlo method, in which a random number generator is used to implement random processes of local dissolution due to SM, a sequence of states in which the system is located before its transition to a stable state is obtained. Also, due to this model, it became possible to consider the change in the potential of the system in the process of local dissolution of the studied steels. The use of two modeling approaches taking into account the state of the UPM allowed us to establish that IT is better consistent with experimental results both on a quantitative and qualitative level. An algorithm for selecting the values of the mode parameters is proposed, which became the basis for predicting the formation of macropitting processes.

Keywords: stainless steel, pitting corrosion, forecasting, micropitting, chromium-nickel steel

Для цитирования:

Виноградова С.С. Прогнозирование электрохимических процессов локального растворения нержавеющих сталей. Часть 2. Аналитическое и имитационное моделирование динамики процесса питтинговой коррозии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 6. С. 119–126. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6972.

For citation:

Vinogradova S.S. Prediction of electrochemical processes of local dissolution of stainless steels Part 2. Analytical and simulation modeling of process dynamics. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2024. V. 67. N 6. P. 119–126. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6972.

ВВЕДЕНИЕ

Питтинговая коррозия является опасной формой локальной коррозии. Например, вызванная ею перфорация, может привести к полному выходу из строя установок, используемых на химических заводах или атомных электростанциях [1-5].

Оценка воздействия питтинговой коррозии на характеристики конструкции осуществляется путем количественного определения питтинговой коррозии, однако продукты коррозии внутри питтингов затрудняют проведение таких измерений [6]. Для измерения глубины питтинговой коррозии используются различные методы – измерение шероховатости [7, 8], исследование микроструктуры с помощью микроскопии [9,10] и измерение электрохимического импеданса [11].

Прогнозирование процесса питтинговой коррозии проводят в основном с использованием статистических подходов [2-10], которые используют максимальную глубину питтинга в качестве зависимой переменной коррозии и факторы окружающей среды в качестве независимых переменных [3, 8-10]. Для обеспечения безопасности и надежности промышленного оборудования необходимо предложить статистические процедуры для оценки максимальной глубины питтингов по дан-

ным, полученным в результате ограниченной проверки работоспособности оборудования. Наиболее распространенным методом, используемым при обеспечении безопасности или надежности, является статистический анализ экстремальных значений с использованием методологии Гумбеля для прогнозирования максимальной глубины питтингов с использованием малого количества образцов с небольшой площадью [1-5, 12-17]. Однако использование распределения Гумбеля предполагает сложность подбора экспериментальных распределений максимальной глубины питтингов, соответствующих явлениям коррозии многих типов и во многих средах [18].

Стохастическая природа питтинговой коррозии признана с середины 1930-х годов [19, 20], что позволило классифицировать этот процесс как марковский. Пространство внутри питтинга может быть разделено на конечный или счетный набор неперекрывающихся интервалов, чтобы смоделировать рост питтинга как цепь Маркова [21-24]. Неоднородный марковский процесс для моделирования роста глубины питтинга используется в [25]. Разработана теория для расчета постоянной скорости замедленной репассивации устойчивых питтингов, модель и компьютерная программа для оценки вероятности сбоя в хранилище высокоактивных ядерных отходов [26]. Хонг [27] улучшил модель Моррисона и Уортингема [28] путем нахождения аналитического решения уравнений Колмогорова для одного и того же марковского процесса однородного непрерывного типа. Он исследовал влияние глубины питтинга на отношение нагрузки к сопротивлению и получил вероятность выхода оборудования из строя путем расчета матрицы вероятностных переходов процесса.

Больцони и др. [29] исследовали процессы питтинговой коррозии с использованием марковских процессов. Разработана новая стохастическая модель, в которой инициирование ямы моделируется как процесс Вейбулла, в то время как рост ямы моделируется с использованием неоднородного линейного марковского процесса роста [30]. Теория экстремальных значений использована для объединения обоих процессов, чтобы удовлетворительно воспроизвести экспериментальные наблюдения изменения глубины точечной коррозии для различных материалов и сред. Интерес представляет модель, разработанная Томашевым и др. [31] для оценки условной вероятности отказа трубопровода с целью оптимизации технического обслуживания действующих трубопроводов. Модель основана на использовании однородного Марковского процесса для стохастического описания роста потерь металла, вызванных коррозией.

Разработанная авторами модель роста питтинга [32] использована для проведения моделирования методом Монте-Карло с целью прогнозирования распределения максимальной глубины питтинга в зависимости от возраста оборудования. Найдено биномиальное аналитическое решение прямых уравнений Колмогорова в предположении, что стохастическое среднее значение распределения глубины питтинга равно детерминированному среднему значению распределения, полученному в результате моделирования методом Монте-Карло. Решение дает вероятность перехода между состояниями глубины питтинга за заданный интервал времени.

Целью данного исследования являлось определение наиболее эффективного метода, за счет сравнения аналитического и имитационного моделирования при введении состояния "неустойчивой пассивации макропиттинга" для обеспечения количественного согласования с экспериментальными результатами по времени формирования стабильного питтинга для нержавеющих сталей, данные исследования по которым представлены в работе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе изучались коррозионностойкие аустенитные и аустенитно-ферритные хромоникелевые стали: 12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 08Х22Н6Т, обладающие стойкостью к питтинговой коррозии. Образцы сталей погружали в водный раствор 0,1 М NaCl, в который вводили цианидсодержащий комплексообразователь, стимулятор коррозии -0,01 г/л К₃[Fe(CN)₆]. Условия испытаний: без перемешивания, температура 21±0,5 °C; давление 101,32 кПа; влажность 40-60%. Экспериментальная установка – электрохимическая трехэлектродная ячейка ЯСЭ-2, рабочий электрод из 12Х18Н10Т, хлоридсеребряный электрод сравнения, платиновый вспомогательный электрод, потенциостат - гальваностат «Р-30І». Режим поляризации – гальваностатический при плотности тока 3 мкА/см². Шероховатость образца после модификации поверхности измеряли с помощью лазерного сканирующего цифрового микроскопа Olympus LEXT OLS4100.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс питтинговой коррозии является случайным процессом с дискретными состояниями, поэтому для его анализа использовали граф состояния, который отображает возможные состояния локального растворения хромоникелевых сталей (А – пассивное состояние – ПС; В – единичные питтинги – ЕП; С – макропиттинги – МП; D – стабильный питтинг – СП) и возможные переходы (условные вероятности – P_{ij}) из одного состояния в другое (рис. 1).



Рис. 1. Граф состояний процесса питтинговой коррозии Fig. 1. Graph of the states of the pitting corrosion process

Предложенная новая эквивалентная модель поверхностных дефектов с использованием понятия "макропиттинг" [30] предполагает изменяющуюся геометрическую форму поверхности из-за неравномерного роста основного "макропиттинга"

и вторичных "единичных" питтингов внутри "макропиттинга". Поэтому в граф состояний было введено дополнительное состояние Е - «неустойчивая пассивация макропиттинга». Появление данного состояния связано с пассивированием поверхности внутри "макропиттинга" из-за вытравливания структурных элементов с увеличением площади "макропиттинга" и, как следствие, со снижением плотности тока растворения. Разработанная аналитическая модель (АМ) расчета процесса до формирования стабильного питтинга основана на однородных цепях Маркова, учитывающих, что вероятность наступления каждого последующего состояния процесса питтинговой коррозии зависит только от предыдущего состояния, а матрица не зависит от номера шага. Матрица переходных вероятностей процесса локального растворения хромоникелевых сталей с учетом графа состояний (рис. 1) представлена в виде:

$$P = \begin{bmatrix} P_{AA} & P_{AB} & 0 & 0 & 0\\ P_{BA} & P_{BB} & P_{BC} & 0 & 0\\ P_{CA} & 0 & P_{CC} & P_{CE} & P_{CD}\\ 0 & 0 & P_{EC} & P_{EE} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$
(1)

На хронопотенциограммах исследуемых сталей (рис. 2) при плотности тока, позволяющей

смоделировать процессы зарождения, развития и пассивации "макропиттингов" и переводящей поверхность в пограничный режиме растворения последовательно:

- проводили оценку состояния поверхности зависимости от соблюдения условия: пассивация "макропиттингов" - $E_i < E_{i+1}$, формирование "макропиттингов" - $E_i > E_{i+1}$;

- рассчитывали продолжительность периодов развития и периодов пассивности "макропиттингов"; скорости нарастания и спада потенциала;

- проводили статистическую обработку для расчета количества макропиттингов, количества периодов пассивности, продолжительности развития "макропиттингов" и периодов пассивности внутри каждого интервала и т.д.

Для установления количества интервалов до наступления развития СП ($N_{C\Pi}$) составим матрицу P_{ij} (1) в каноническом виде, из нее выделим не вырожденную квадратную матрицу рангом 2, соответствующую переходам между состояниями A, B, C, E (рис. 1):

$$Q = \begin{bmatrix} P_{AA} & P_{AB} & 0 & 0\\ P_{BA} & P_{BB} & P_{BC} & 0\\ P_{CA} & 0 & P_{CC} & P_{CE}\\ 0 & 0 & P_{EC} & P_{EE} \end{bmatrix}.$$
 (2)



Рис. 2. Хронопотенциограммы сталей при плотности тока 5 мкA/см²: a) 08X22H6T; б) 12X18H10T Fig. 2. Chronopotentiograms of steels at a current density of 5 μ A/cm²: a) 08Cr22Ni6Ti; б) 12Cr18Ni10Ti

Таблица 1

Зависимости для определения P_i *Table 1*. Dependencies for determining P_i

Вероятности переходов Р _{іј}	Определение вероятности	Формула для расчета	Примечание
P _{AB}	Зарождение питтингов	$P_{AB} = \frac{1}{N_{AB}}$	N _{AB} – общее количество интервалов от ПС до СП
P _{AA}	Сохранение пассивного состояния	$P_{AA} = 1 - P_{AB}$	-

Продолжение таблицы

P _{BA}	Пассивация ЕП	$P_{BA} = \frac{1}{N_{BA}}$	N _{BA} – общее количество интервалов ЕП
P_{BB}	Состояние развития ЕП	$P_{BB} = 1 - P_{BA}$	-
P _{BC}	Формирования МП	$P_{\rm BC} = \frac{N_{\rm M\Pi}}{N_{\rm E\Pi}}$	N _{MП} – количество макропиттингов, N _{ЕП} – количество единичных питтингов
P _{CA}	Пассивация МП	$P_{BC} = \frac{P_{BA}}{N_{MK1}}$	N _{MK1} – общее количество интервалов МП до пассивации
P _{CE}	Вероятность условной нестабильной пассивации МП	$P_{BC} = \frac{1}{N_{MK2}}$	N _{MK2} – общее количество интервалов МП до неустойчивой пассивации
P _{CC}	Условная вероятность МП	$P_{CC} = 1 - P_{CE}$	-
P _{CD}	Формирования СП	$P_{CD} = \frac{1}{N_{MK3}}$	N _{MK3} – общее количество интервалов от МП до СП
P _{EC}	Условная вероятность формирования стабильного МП	$P_{EC} = \frac{1}{N_{MK4}}$	N _{MK4} – общее количество интервалов от нестабильного МП до МП
\mathbf{P}_{EE}	Условная вероятность нестабильного МП	$\mathbf{P}_{\text{EE}} = 1 \text{-} \mathbf{P}_{\text{EC}}$	_
P _{CD}	Условна вероятность появления СП	$P_{CD} = \frac{1}{N_{C\Pi}}$	$N_{C\Pi}$ – общее количество интервалов до СП
P _{DD}	Состояние развития стабильного питтинга	$P_{CC} = 1 - P_{CD}$	

При этом фундаментальная матрица вычисляется по формуле:

$$N = (J - Q)^{-1},$$
 (3)

а для характеристики матрицы дисперсии среднего значения нахождения системы в неустойчивом состоянии:

$$N_{2} = N (2N_{dg} - J) - N_{sq}, \qquad (4)$$

M $N = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}, \text{ to } N_{diag} = \begin{bmatrix} a & 0 \\ 0 & d \end{bmatrix} H$

При этом
$$N = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$$
, то $N_{diag} = \begin{bmatrix} a \\ 0 \end{bmatrix}$
 $N_{square} = \begin{bmatrix} a^2 & b^2 \\ c^2 & d^2 \end{bmatrix}$

где J – невырожденная квадратичная матрица с размерностью как у Q матрицы, а N_{diag} – диагональная матрица с учетом исходного количества неустойчивых состояний до возникновения СП определяется по формуле:

$$\mathbf{H} = \mathbf{N} \cdot \boldsymbol{\xi}, \tag{5}$$

где $\xi-$ вектор, составленный из единиц, имеющих соответствующую размерность.

Задав среднюю продолжительность интервала между шагами, получают матрицу Н, которая характеризует время, требующееся системе для попадания в поглощающее состояние, при условии, что в начальный момент времени она находилась в одном из состояний А, В, С, Е. При этом дисперсия числа интервалов до развития стабильного питтинга определяется выражением:

$$\mathbf{K} = (2\mathbf{N} - \mathbf{J})\mathbf{H} - \mathbf{H}_{Sq}.$$
 (6)

где H_{Sq} – матрица, в которой все элементы возведены в квадрат.

Время отклонения от установленного, необходимого для развития СП:

ChemChemTech. 2024. V. 67. N 6

$$\sigma = \sqrt{K} . \tag{7}$$

Общая блок-схема AM, позволяющая рассчитывать процесс до возникновения СП дана на рис. 3.



Рис. 3 Общая блок-схема AM Fig. 3 The general block diagram of the AM

Таблица 2

Tuble 2. Curculation of the time before the formation of a stable merophening (ten)					
Стали		Матрица переходных вероятностей процесса	AM	ИМ	
		локального растворения			
	1	$P = \begin{bmatrix} 0,643 & 0,357 & 0 & 0\\ 0,332 & 0,0,664 & 0,004 & 0\\ 0,480 & 0 & 0,293 & 0,227\\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{array}{c} A \\ B \\ C \\ 866 \end{array} \right] $	678	
08X22H6T	2	$P = \begin{bmatrix} 0,634 & 0,366 & 0 & 0 & 0 \\ 0,332 & 0,664 & 0,004 & 0 & 0 \\ 0,408 & 0 & 0,365 & 0,06 & 0,167 \\ 0 & 0 & 0,252 & 0,748 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{array}{c} A \\ B \\ 1655 \\ C \\ 1178 \\ E \\ 1182 \end{array}$	806	
12X18H10T	1	$P = \begin{bmatrix} 0,615 & 0,385 & 0 & 0\\ 0,359 & 0,639 & 0,002 & 0\\ 0,604 & 0 & 0,295 & 0,101\\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	A [6772] B 6769 C 5803]	2540	
	2	$P = \begin{bmatrix} 0,615 & 0,385 & 0 & 0 & 0 \\ 0,359 & 0,639 & 0,002 & 0 & 0 \\ 0,415 & 0 & 0,259 & 0,198 & 0,128 \\ 0 & 0 & 0,215 & 0,785 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{array}{c} A & [4957] \\ B & 4964 \\ C & 3998 \\ E & 4002 \end{array}$	3475	
10X17H13M2T	1	$P = \begin{bmatrix} 0,615 & 0,385 & 0 & 0\\ 0,458 & 0,539 & 0,003 & 0\\ 0,718 & 0 & 0,215 & 0,067\\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	A [8596] B 8594 C 7864]	2877	
	2	$P = \begin{bmatrix} 0,615 & 0,385 & 0 & 0 & 0 \\ 0,458 & 0,539 & 0,003 & 0 & 0 \\ 0,504 & 0 & 0,251 & 0,221 & 0,021 \\ 0 & 0 & 0,251 & 0,749 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{array}{c} A \\ B \\ 6267 \\ C \\ 5537 \\ E \\ 5541 \end{array}$	4345	

Расчет времени до формирования стабильного макропиттинга (τ_{CII}) *Table 2.* Calculation of the time before the formation of a stable micropitting (τ_{CII})

Примечание: 1 - без учета состояния «нестабильная пассивация макропиттинга», 2 - с учетом состояния «нестабильная пассивация макропиттинга»

Note: 1 - without taking into account the condition "unstable passivation of macropitting", 2 - taking into account the condition "unstable passivation of macropitting"

Матрицы условных вероятностей перехода рассчитывали на основе анализа флуктуаций потенциала на хронопотенциограммах (рис. 2), на основе ИМ по данным тысячи реализаций для исследуемых сталей были рассчитаны значения времени до формирования стабильного питтинга (табл. 2).

Согласно результатам АМ, время до формирования стабильного питтинга ($\tau_{C\Pi}$) с учетом состояния Е ниже рассчитанных значений для случая без учета дополнительного состояния для сталей 12X18H10T, 12X18H10TM, и выше для значений, полученных для стали 08X22H6T. Это объясняется тем, что у стали 08X22H6T выше содержание хрома, который повышает эффективность пассивации за счет создания на поверхности защитного оксидного слоя.

Задав закон распределения для каждого состояния, которое описывает величину (P_{ij} , $i = \overline{1, n}, j = \overline{1, n}$,) на каждом интервале в одном из

состояний (S_i, $i = \overline{1, n}$), используя тысячу реализаций для исследуемых HC (12X18H10T, 08X22H6T и 10X17H13M2T), вычислены значения $\tau_{C\Pi}$ (табл. 2). Рассмотрим алгоритм имитационной модели (ИМ):

1. $\tau = 0$ – состояние S_i . При этом закон распределения вероятностей из S_i в S_1 (P_{i1}), S_2 (P_{i2}) и т.д. С учетом того, что $P_{i1} + P_{i2} + \ldots + P_{i(n-1)} + P_{in} = 1$.

2. Переход
 $\Delta - [0,1]$ делим на
п-частных переходов.

3. Генератор случайных чисел задается в интервале [0,1].

4. Этапы 1-3 работают в цикле до перехода в состояние $S_{\rm n},$ т.е. до развития СП.

5. Длительность процесса до наступления СП рассчитывается в виде произведения количества интервалов на длительность одного интервала.

Сравнение результатов расчетов $\tau_{C\Pi}$ по двум моделям позволило установить, что $\tau_{C\Pi}$ по АМ больше, чем $\tau_{C\Pi}$ по ИМ (табл. 3).

Таблица З

Расчет тсп по различным моделям Table 3. Calculation of the joint venture according to various models

Сталь	AM, c	ИМ, с	Фактические данные, с
08X22H6T	1182	806	1010
12X18H10T	4002	3475	3857
10X17H13M2T	5541	4345	4841

Кроме того, ИМ дает возможность определить последовательность состояний до перехода в СП и устанавливать изменения потенциала системы в динамике процесса. Для описания состояния процесса (рис. 1), использовались следующие законы:

1. Состояние А: $E=k_1\tau^{n1}$, где n_1 – показатель степени, $n_1 > 0$; τ – текущее время.

2. Состояние В: $E=E_{i-1}-k_2\tau_2$, где k_2 – скорость спада потенциала.

3. Состояние C: $E = E_{i-1} - k_3 \tau_3^{n3}$.

4. Состояние Е: Е=Е_{i-1}+k₄τ₄, где k₄- скорость нарастания потенциала.

5. Состояние D: $E = E_{i-1} - k_3 \tau_3^{n3}$.

Полученные значения параметров модели, рассчитанные на основании экспериментальных данных для стали 08Х22Н6Т (рис. 2а), представлены в табл. 4.

Таблица 4

Параметры модели для расчета изменения потенциала системы в ходе коррозионного процесса

Table 4. Model parameters for calculating the change in the potential of the system during the corrosion process

Пассивация: $E = k_1 \tau^{n_1}$			
\mathbf{k}_1	3,17		
n ₁	0,77		
Начальный этап развития макропиттинга: E = E _{i-1} -k ₂ τ ₂			
k ₂	13,17		
Макропиттинги: $E = E_{i-1} - k_3 \tau^{n3}$;			
k3	312,31		
n ₃	-0,13		
Неустойчивое пассивное состояние макропиттинга:			
$\mathrm{E}=\mathrm{E}_{\mathrm{i} ext{-}1}\mathrm{+}\mathrm{k}_4 au_4$			
k4	2,76		
Количество питтингов за 3500 с	67		
Количество макропиттингов за 3500 с	6		

выводы

В АМ $\tau_{C\Pi}$ введено состояние Е, позволившее более корректно описывать динамику растворения НС и устанавливать зависимость $\tau_{C\Pi}$ от их состава.

Разработана имитационная модель и программное обеспечение для расчета времени формирования СП для нержавеющих сталей (12X18H10T, 10X17H13M2T, 08X22H6T). Сравнение аналитического и имитационного моделирования с введением состояния «неустойчивая пассивация макропиттинга» позволило установить преимущество имитационной модели, которая дает хорошее количественное согласование с экспериментальными данными.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

- 1. **Ha H.Y.** Molybdenum effects on pitting corrosion resistance of FeCrMnMoNC austenitic stainless steels. *Metals.* 2018. V. 8. N 8. P. 653. DOI: 10.3390/met8080653.
- Loto R.T. Pitting corrosion evaluation and inhibition of stainless steels: A review. *Mater. Environ. Sci.* 2015. V. 6. N 10. P. 2750-2762.
- Ghahari S.M. In situ synchrotron X-ray micro-tomography study of pitting corrosion in stainless steel. *Corr. Sci.* 2011. V. 53. N 9. P. 2684-2687. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.05.040.
- Loable C. Synergy between molybdenum and nitrogen on the pitting corrosion and passive film resistance of austenitic stainless steels as a pH-dependent effect. *Mater. Chem. Phys.* 2017. V. 186. P. 237-245. DOI: 10.1016/j.matchemphys. 2016.10.049.
- Tian W. Metastable pitting corrosion of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution. *Corr. Sci.* 2014. V. 85. P. 372-379. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.04.033.
- Сизяков М.И. Материалы и антикоррозионные разработки в морской и подморской добыче нефти и газа. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 6-16. DOI:10.6060/ivkkt.20236604.6739.

Sizyakov M.I. Materials and anticorrosive developments in offshore and subsea oil and gas production. *ChemChemTech* [*Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J.* 2023. V. 66. N 4. P. 6-16. DOI:10.6060/ivkkt.20236604.6739.

- Chen Y. Evaluation of pitting corrosion in duplex stainless steel Fe20Cr9Ni for nuclear power application. *Acta Material*. 2020. V. 197. P. 172-183. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.07.046.
- Akpanyung K.V., Loto R.T. Pitting corrosion evaluation: a review. J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1378. N 2. P. 022088. DOI: 10.1088/1742-6596/1378/2/022088.
- Wang X. Pitting corrosion of 2Cr13 stainless steel in deep-sea environment. J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 64. P. 187-194. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.04.036.
- Zhao Y. Assessment of the correlation between M23C6 precipitates and pitting corrosion resistance of 0Cr13 martensitic stainless steel. *Corr. Sci.* 2021. V. 189. P. 109580. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109580.
- Zatkalíková V., Liptáková T. Pitting corrosion of stainless steel at the various surface treatment. *Mater. Eng.* 2011. V. 18. N 4. P. 115-120.
- Виноградова С.С., Тазиева Р.Ф., Ахметова А.Н. Методика расчета модуля импеданса для коррозионного мониторинга состояния поверхности хромоникелевых сталей. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 60-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6092.

С.С. Виноградова

Vinogradova S.S., Tazieva R.F., Akhmetova A.N. Method of calculating the impedance modulus for corrosion monitoring of the surface condition of chromium-nickel steels *ChemChemTech* [*Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.J.* 2020. V. 63. N 3. P. 60-66 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6092.

- Ha H.Y. Understanding the relation between pitting corrosion resistance and phase fraction of S32101 duplex stainless steel. *Corr. Sci.* 2019. V. 149. P. 226-235. DOI: 10.1016/j.corsci. 2019.01.001.
- Wang C. Effects of rare earth modifying inclusions on the pitting corrosion of 13Cr4Ni martensitic stainless steel. *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. V. 93. P. 232-243. DOI: 10.1016/ j.jmst.2021.03.014.
- Pradhan S. K., Bhuyan P., Mandal S. Influence of the individual microstructural features on pitting corrosion in type 304 austenitic stainless steel. *Corr. Sci.* 2019. V. 158. P. 108091. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108091.
- Jafarzadeh S., Chen Z., Bobaru F. Peridynamic modeling of repassivation in pitting corrosion of stainless steel. *Corrosion*. 2018. V. 74. N 4. P. 393-414. DOI: 10.5006/2615.
- Li T. Understanding the efficacy of concentrated interstitial carbon in enhancing the pitting corrosion resistance of stainless steel. *Acta Materialia*. 2021. V. 221. P. 117433. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.117433.
- Heyn A. Comparison of liquid and gel electrolytes for the investigation of pitting corrosion on stainless steels. *IOP Conf. Seri.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 882. N 1. P. 012010. DOI: 10.1088/1757-899X/882/1/012010.
- Orlikowski J. Determination of pitting corrosion stage of stainless steel by galvanodynamic impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta.* 2017. V. 253. P. 403-412. DOI: 10.1016/ j.electacta.2017.09.047.
- Deen K.M., Virk M.A., Ahmad R., Khan I.H. Failure investigation of heat exchanger plates due to pitting. *Eng. Fail. Anal.* 2010. V. 17. P. 886–893. DOI: 10.1016/j.engfailanal. 2009.10.023.
- Valor A., Caleyo F., Rivas D., Hallen J.M. Stochastic approach to pittingcorrosion extreme modeling in low-carbon steel. *Corros. Sci.* 2010. V. 52. P. 910– 915. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.11.011.

- Caleyo F., Velázquez J.C., Valor A., Hallen J.M. Probability distribution of pitting corrosion depth and rate in underground pipelines: a Monte Carlo study. *Corros. Sci.* 2009. V. 51. P. 1925–1934. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.05.019.
- Jarrah A., Nianga J.M., Iost A., Guillemot G., Najjar D. On the detection of corrosion pit interactions using two-dimensional spectral analysis. *Corros. Sci.* 2010. V. 52. P. 303–313. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.09.011.
- Laycock N.J. Computer simulation of pitting corrosion of stainless steels. *Electrochem. Soc. Interface*. 2014. V. 23. N 4. P. 65. DOI: 10.1149/2.F05144IF.
- Valor A. Markov chain models for the stochastic modeling of pitting corrosion. *Math. Probl. Eng.* 2013. V. 2013. P. 1-14. DOI: 10.1155/2013/108386.
- Engelhardt G.R., Macdonald D.D. Monte-Carlo simulation of pitting corrosion with a deterministic model for repassivation. *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. N 1. P. 013540. DOI: 10.1149/1945-7111/ab67a0.
- Hong H.P. Inspection and maintenance planning of pipeline under external corrosion considering generation of new defects. *Struct. Safety.* 1999. V. 21. N 3. P. 203-222. DOI: 10.1016/S0167-4730(99)00016-8.
- Bolzoni F. Application of probabilistic models to localised corrosion study. *Metallurgia Italiana*. 2006. V. 98. N 6. P. 9-15.
- Wu K., Jung W. S., Byeon J. W. In-situ monitoring of pitting corrosion on vertically positioned 304 stainless steel by analyzing acoustic-emission energy parameter. *Corr. Sci.* 2016. V. 105. P. 8-16. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.12.010.
- Timashev S.A. Markov description of corrosion defects growth and its application to reliability based inspection and maintenance of pipelines. *Int. Pipeline Conf.* 2008. V. 48609. P. 525-533. DOI: 10.1115/IPC2008-64546.
- Ossai C.I., Boswell B., Davies I.J. Estimation of internal pit depth growth and reliability of aged oil and gas pipelines—A Monte Carlo simulation approach. *Corrosion*. 2015. V. 71. N 8. P. 977-991. DOI: 10.5006/1543.
- 32. Vinogradova, S.S. Engineering methodology for calculating the formation time of stable pitting of stainless steels taking into account the integral characteristic «macropitting». *Butlerov Commun.* 2023. V. 5. N 1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-B/23-5-1-7.

Поступила в редакцию 20.09.2023 Принята к опубликованию 12.12.2023

Received 20.09.2023 Accepted 12.12.2023