

КОСВЕННОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РОСТА КОРРОЗИОННОГО ПИТТИНГА НА ОСНОВЕ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

В. В. РЫЖАКОВ^{*}, М. В. РЫЖАКОВ^{}, М. Ю. РУДЮК^{*}, А. О. ХОЛУДЕНЕВА^{*}**

^{*} Пензенская государственная технологическая академия, Пенза, Россия,

e-mail: rvv@pgta.ru

^{**} Московский физико-технический институт (государственный университет),
Москва, Россия

Рассмотрен способ косвенных измерений параметров закона роста питтинга на основе кулонометрического метода и дан анализ его точности в сравнении с методом двойного фокусирования. Для анализа точности использован математический аппарат дисперсионного анализа. Установлено, что косвенное измерение на основе кулонометрического метода является более эффективным по сравнению с методом на базе двойной фокусировки микроскопа, так как характеризуется меньшей дисперсией результатов оценивания параметров закона роста питтинга.

Ключевые слова: питтинг, двойная фокусировка, кулонометрический метод, случайная величина, дисперсионный анализ.

The method of indirect measurements of the pitting growth law based on the coulometric method is considered and the analysis of its accuracy in comparison with the dual focusing method is presented. For the accuracy analysis the mathematical tool of analysis of variance is used. The analysis has shown that the indirect measurement based on the coulometric method is more efficient than the method of microscope dual focusing because is characterized by lower dispersion of the results of estimating the parameters of pitting growth law.

Key words: pitting, dual focusing, coulometric method, random variable, analysis of variance

Питтингу, который является одним из видов точечной коррозии, в определенных условиях подвержены коррозионно-стойкие стали, в подавляющем большинстве случаев обладающие низкой скоростью

общей коррозии. Рост питтинга на глубину h хорошо описывает степенной закон [1]:

$$h = K\tau^n, \quad (1)$$

где K – масштабирующий коэффициент; n – показатель степени; τ – время.

Косвенные измерения [2] параметров закона роста питтинга, разработанные авторами [3, 4], базируются на следующих теоретических построениях. В эксперименте реализуется потенциостатический режим роста питтинга. При этом по первому закону Фарадея масса металла Δm , растворившегося в питтинге, пропорциональна количеству прошедшего электричества Q :

$$\Delta m = k_i \gamma Q. \quad (2)$$

Здесь k_i – коэффициент пересчета плотности анодного тока i в линейную скорость коррозии (справочные данные); γ – плотность металла.

Количество прошедшего электричества рассчитывается как

$$Q = \Delta\tau \sum_{j=0}^s I_j,$$

где $\Delta\tau$ – шаг дискретизации времени эксперимента; s – количество периодических измерений; I_j – сила анодного тока в j -й момент времени.

Приняв форму питтинга за полуэллипсоид с объемом

$$V = \frac{2}{3} \pi h_j^3 (r_j / h_j)^2 = \frac{2}{3} \pi h_j r_j^2,$$

где r – радиус локального очага коррозии; r/h – отношение горизонтальной и вертикальной осей полуэллипсоида, массу металла можно выразить как

$$\Delta m = \frac{2}{3} \gamma \pi \sum_{j=1}^N r_j^2 h_j. \quad (3)$$

Здесь N – число учитываемых питтингов; h_j, r_j – глубина и радиус j -го питтинга.

Приравнявая правые части (2) и (3), получаем:

$$\frac{2}{3} \gamma \pi \sum_{j=1}^N r_j^2 h_j = k Q. \quad (4)$$

В (4) k – безразмерный коэффициент приведения, равный отношению протекшего заряда, найденного по итогам электрохимических измерений, Q , к заряду, рассчитанному по объему растворившегося металла, Q_p :

$$k = 2\gamma\pi \sum_{j=1}^N r_j^2 h_j / (3Q).$$

Инициирование питтинга в режиме как свободной коррозии, так и потенциостатирования происходит с определенной задержкой $\tau_{ин}$, называемой периодом индукции. Тогда (1) можно представить как

$$h = \begin{cases} 0 & \text{при } \tau \leq \tau_{ин j}; \\ k(\tau - \tau_{ин j})^n & \text{при } \tau > \tau_{ин j}, \end{cases} \quad (5)$$

где $\tau_{инj}$ – период индукции j -го питтинга.

С учетом (5) можно уточнить (4):

$$\frac{2}{3}k\pi \sum_{j=1}^N r_j^2 (\tau - \tau_{ин j})^n = kQ(\tau). \quad (6)$$

Сила анодного тока, регистрируемая потенциостатом, определяется выражением

$$I(\tau) = dQ(\tau)/d\tau,$$

которая после дифференцирования по времени (6) будет

$$I(\tau) = \frac{2}{3}k\pi n \sum_{j=1}^N r_j^2 (\tau - \tau_{ин j})^{n-1}, \quad (7)$$

откуда

$$k = 3I(\tau) / \left(2\pi n \sum_{j=1}^N r_j^2 (\tau - \tau_{ин j})^{n-1} \right).$$

Функцию $I(\tau)$ можно задать совокупностью экспериментально полученных точек $I_{i'}(\tau_{i'})$, где i' – номер временного сечения. В таком случае выражение (7) является уравнением с $(2 + N)$ неизвестными: k , n , $\tau_{ин 1}$, $\tau_{ин 2}$, ..., $\tau_{ин N}$. Столь большое число неизвестных создает значительные трудности при любом способе решения этого уравнения. Число неизвестных можно сократить, если найти периоды индукции $\tau_{инj}$ на основе следующего подхода. Законы роста 1-го и j -го питтингов

в момент окончания экспонирования (по истечении времени τ_3 экспонирования электрода) принимают вид

$$h_1 = k\tau_3^n; \quad h_j = k(\tau_3 - \tau_{инj})^n.$$

После преобразований получаем

$$h_j/h_1 = ((\tau_3 - \tau_{инj})/\tau_3)^n;$$

$$(\tau_3 - \tau_{инj})/\tau_3 = \sqrt[n]{h_j/h_1},$$

откуда

$$\tau_{инj} = \tau_3 \left(1 - \sqrt[n]{h_j/h_1}\right).$$

Таким образом, число неизвестных в (7) уменьшается на N :

$$I(\tau) = (2/3)k\pi n \sum_{j=1}^N r_j^2 \left(\tau - \tau_3 \left(1 - \sqrt[n]{h_j/h_1}\right) \right)^{n-1}. \quad (8)$$

Неизвестные k, n находят методом наименьших квадратов отклонений экспериментальных данных от теоретических по (8). Для этого используют условия минимизации суммы S квадратов отклонений сил токов, рассчитанных теоретически I и измеренных I' :

$$S = \sum_{j=1}^N (I' - I)^2 = \min; \quad (9)$$

$$\begin{cases} \partial \left[\sum_{j=1}^N (I' - I)^2 \right] / \partial k = 0; \\ \partial \left[\sum_{j=1}^N (I' - I)^2 \right] / \partial n = 0. \end{cases} \quad (10)$$

С учетом (8) можно конкретизировать (9) к виду

$$S = \sum_{j=1}^N \left[I' - (2/3)k\pi n \sum_{j=1}^N r_j^2 \left(\tau - \tau_3 \left(1 - \sqrt[n]{h_j/h_1}\right) \right)^{n-1} \right]^2 \rightarrow \min.$$

Из (8) следует

$$I_{p',q'} = 3Qk^3n \sum_{j=1}^N \left(\tau_{p',q'} - \tau_3 \left(1 - (h_j/h_1)^{1/n}\right) \right)^{3n-1} / \sum_{j=1}^N h_j^3,$$

где $I_{p'}$, $I_{q'}$ – силы анодного тока во временных сечениях $\tau_{p'}$, $\tau_{q'}$.

Полученные при решении (9) оценки n^* , k^* соответствующих неизвестных зависят от ряда величин: $I_{p'}$, $I_{q'}$, h_j , τ_3 , $\tau_{p'}$, $\tau_{q'}$, которые измеряют различными техническими средствами со своими погрешностями. Поэтому показатели n^* , k^* точности оценивания эффективно находить на основе дисперсионного подхода. Был проведен анализ точности нового кулонометрического метода оценки параметров закона роста питтинга [3, 4] сравнением с методом, основанным на измерениях глубины питтингов методом двойной фокусировки микроскопа (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Глубина питтинга одного электрода, найденная двумя методами

Метод	Глубина питтинга, мкм						
Двойная фокусировка микроскопа	125	129	111	190	126	165	209
Кулонометрический	121	117	127	181	141	157	216
Относительная погрешность измерения глубины, %	3,20	9,30	12,60	4,74	10,60	4,85	3,24

Также оценивали изменения массы электродов путем взвешивания Δm_n и по количеству электричества, определенного экспериментально, Δm_s и соответствующую относительную погрешность

$$\delta = |\Delta m_n - \Delta m_s| / \max(\Delta m_n, \Delta m_s),$$

данные приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Изменение массы электрода в коррозионных испытаниях

№ опыта (электрода)	Δm_n , мг	Δm_s , мг	δ , %
1	0,465	0,456	1,93
2	0,467	0,433	7,28
3	0,443	0,458	3,27
4	0,435	0,434	0,23
5	0,463	0,439	5,18

Полагая, что параметры $h_j (j = 1, 2, N), \tau_{p'}, \tau_{q'}, \tau_3, I_{p'}, I_{q'}$ – независимые случайные величины, дисперсии оценок k^* и n^* можно записать как

$$D(n^*) = (\partial n / \partial I'_{p'})^2 D(I'_{p'}) + (\partial n / \partial I'_{q'})^2 D(I'_{q'}) + (\partial n / \partial \tau_{p'})^2 D(\tau_{p'}) + (\partial n / \partial \tau_{q'})^2 D(\tau_{q'}) + \sum_{j=1}^N (\partial n / \partial h_j)^2 D(h_j) + (\partial n / \partial \tau_3)^2 D(\tau_3) + (\partial n / \partial Q)^2 D(Q); \quad (12)$$

$$D(k^*) = (\partial k / \partial I'_{p'})^2 D(I'_{p'}) + (\partial k / \partial \tau_{q'})^2 D(\tau_{q'}) + \sum_{j=1}^N (\partial k / \partial h_j)^2 D(h_j) + (\partial k / \partial \tau_3)^2 D(\tau_3) + (\partial k / \partial n^*)^2 + D(n^*) + (\partial k / \partial Q)^2 D(Q). \quad (13)$$

В (12) и (13) полагают, что n, k – функции, неявно заданные в (10).

При оценке точности метода, основанного на двойной фокусировке микроскопа, использовали методику, подобную описанной выше, и получили дисперсии

$$D(n^*) = (\partial n / \partial \tau_{p'})^2 D(\tau_{p'}) + (\partial n / \partial h_{p'})^2 D(h_{p'}) + (\partial n / \partial \tau_{q'})^2 D(\tau_{q'}) + (\partial n / \partial h_{q'})^2 D(h_{q'}); \quad (14)$$

$$D(k^*) = (\partial k / \partial \tau_{p'})^2 D(\tau_{p'}) + (\partial k / \partial h_{p'})^2 D(h_{p'}) + (\partial k / \partial \tau_{q'})^2 D(\tau_{q'}) + (\partial k / \partial h_{q'})^2 D(h_{q'}). \quad (15)$$

Результаты расчета дисперсий оценок k^*, n^* методом, основанным на двойной фокусировке микроскопа, и кулонометрическим методом по (12), (13) и (14), (15) соответственно, приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Дисперсии оценок k^*, n^*

Метод	k^*	n^*
Двойная фокусировка микроскопа	$8,589 \cdot 10^{-12}$	$6,560 \cdot 10^{-4}$
Кулонометрический	$7,062 \cdot 10^{-13}$	$4,619 \cdot 10^{-5}$

Таким образом, из табл. 2, 3 следует, что косвенное измерение на основе кулонометрического метода позволяет на порядок снизить дисперсию оценки параметров степенного закона роста питтинга.

К дополнительным преимуществам также относится снижение необходимого количества образцов для испытаний. Кулонометрический метод оценивания параметров степенного закона роста питтинга защищен патентом РФ [3].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Фрейман Л. И.** // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М: Изд-во ВИНТИ, 1985. Т. 11. С. 3–71.
2. **РМГ 29–99.** Метрология. Основные термины и определения.
3. **Пат. 2225608 РФ.** Способ оценки параметров закона роста питтинга/ В. В. Рыжаков, М. Ю. Рудюк // Открытия. Изобретения. 2004. №7.
4. **Рудюк М. Ю.** Кулонометрический метод измерения параметров роста коррозионного питтинга на локально-активированных электродах: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. тех. наук. Пенза, 2010.

Дата принятия 04.03.2013 г.

