

## Краткие сообщения

УДК 620.193

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЕРОЯТНОСТНОГО КЛЕТОЧНОГО АВТОМАТА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

*С.Б. Кобыгин<sup>1</sup>, А.Н. Агафонов<sup>2</sup>, А.С. Афанасьева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет  
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

<sup>2</sup> Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва  
Россия, 443086, г. Самара, Московское шоссе, 34

*Рассмотрены вопросы моделирования процесса электроосаждения методом вероятностного клеточного автомата. Проведено моделирование процесса осаждения на неметаллическую подложку с предварительным напылением металлической пленки. При моделировании использован одномерный вариант клеточного автомата, учитывающий процессы растворения, осаждения и диффузии в электролите. Отличительной особенностью предложенной модели является то, что на вероятность реализации элементарных процессов оказывает влияние электрическое поле. В результате моделирования получены зависимости количества осажденных ионов металла от времени при различных значениях напряжения. Показано наличие минимальной толщины напыленной пленки, ниже которой процесс электроосаждения не происходит.*

**Ключевые слова:** *вероятностный клеточный автомат, электроосаждение, моделирование.*

Одним из технологических процессов создания микроэлектронных устройств является электроосаждение [1]. Оно используется для получения многослойных печатных масок, осаждения золота на контакты, осаждения меди в качестве проводящих слоев и т. д. Одним из вариантов процесса является осаждение на неметаллическую подложку с предварительно напыленным слоем металла.

Настоящая статья посвящена результатам моделирования указанного процесса с помощью метода вероятностного клеточного автомата (ВКА) [2–5]. Методика моделирования физико-химических процессов на атомно-молекулярном уровне была ранее изложена в работах [3–5]. В рамках построения модели процесса электроосаждения учитывались следующие элементарные процессы, в которых участвовали ионы металла: растворение, осаждение иона из раствора на поверхность металла и диффузия ионов в растворе.

---

*Сергей Борисович Кобыгин (д.т.н., доц.), заведующий кафедрой «Машины и оборудование нефтегазовых и химических производств».*

*Андрей Николаевич Агафонов (к.т.н.), доцент кафедры «Наноинженерия».*

*Анастасия Сергеевна Афанасьева, магистрант группы 5125 М407.*

При моделировании был использован одномерный ВКА, за ячейку которого принимается слой электролита – срез атомарной толщины  $\delta$ , расположенный параллельно поверхности. Кроме того, первая ячейка ВКА имитирует слой металла, напыленный на эту поверхность. Состояние каждой ячейки характеризуется количеством ионов  $n$ . Начальное число ионов, напыленных на подложку, равно  $n_0$ .

Отличительной особенностью вычисления вероятностей реализации процессов за шаг моделирования являлось то, что их вероятности  $w$  зависели от локального значения напряженности электрического поля  $E$ :

$$w = \exp\left(-\frac{W_a \pm \frac{qE\delta}{2}}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $W_a$  – энергия активации процесса при отсутствии электрического поля;

$q$  – заряд иона;

$\delta$  – размер ячеек ВКА;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – абсолютная температура.

Знак "+" в выражении (1) соответствует элементарному процессу, направленному против электрического поля. При вычислении вероятностей процессов по формуле (1) учитывалось как внешнее электрическое поле, так и его локальные изменения в области двойного электрического слоя.

На рис. 1–3 представлены изменения количества осажденных на подложку ионов с течением времени при различных значениях напряжения  $U$ .

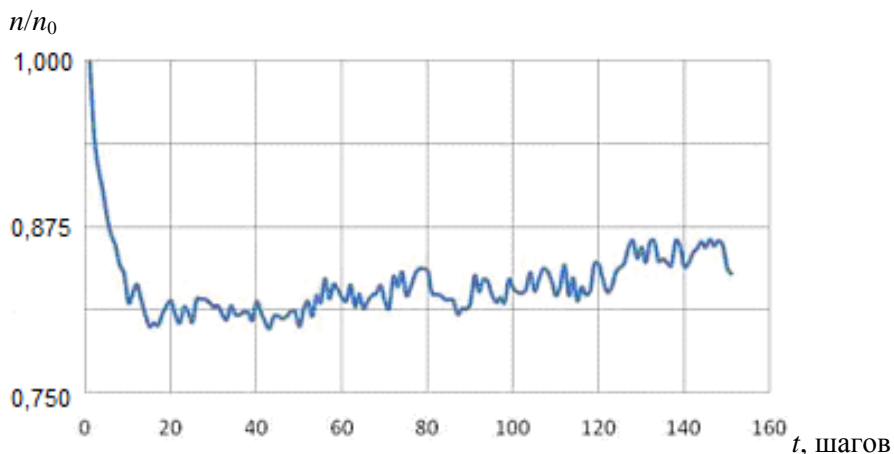


Рис. 1. Изменение числа ионов на подложке с течением времени ( $U = 0,5$  В)

На рис. 1 видна конкуренция между процессами растворения и осаждения металла. Сначала активнее идет процесс растворения, но затем, после образования двойного электрического слоя, начинает преобладать процесс осаждения.

При увеличении приложенного внешнего потенциала (при той же начальной толщине пленки) наблюдается увеличение скорости осаждения и уменьшение максимального стравливания пленки (см. рис. 2).

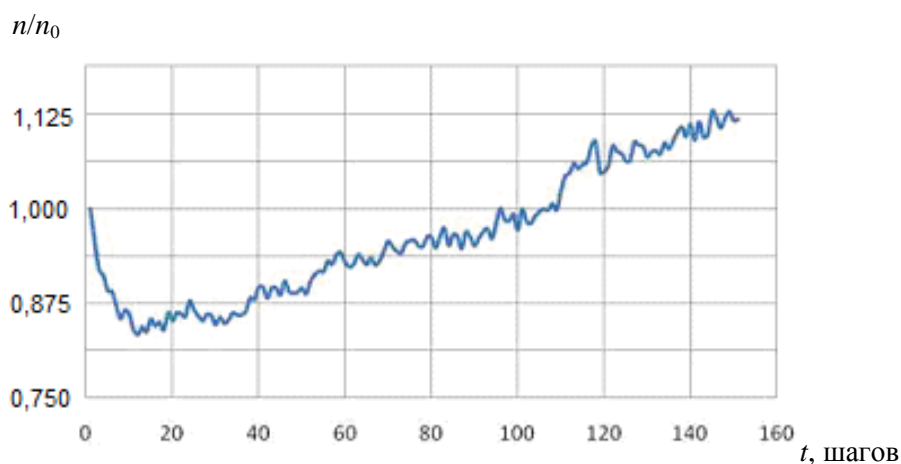


Рис. 2. Изменение числа ионов на подложке с течением времени ( $U = 0,8 \text{ В}$ )

Важным моментом, полученным при моделировании, является то, что при недостаточной начальной толщине напыленной пленки и приложенном напряжении происходит растворение пленки и процесс электроосаждения не идет (см. рис. 3).

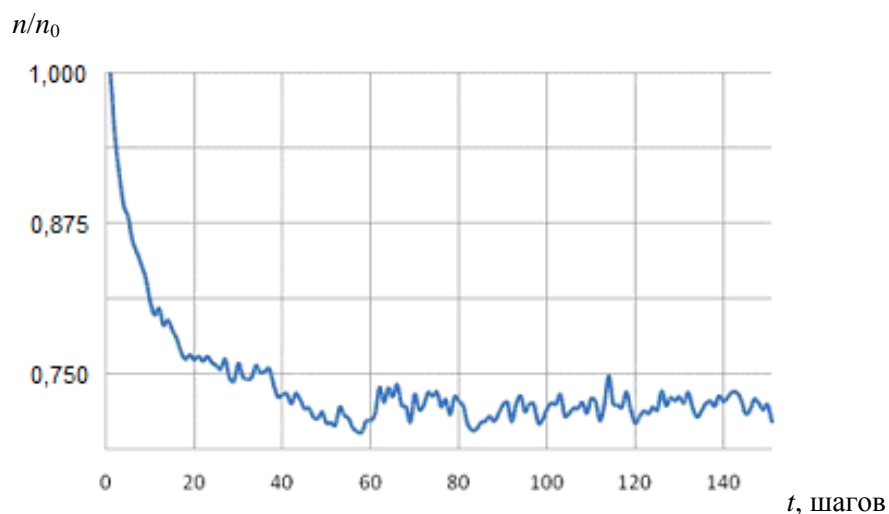


Рис. 3. Изменение числа ионов на подложке с течением времени ( $U = 0,2 \text{ В}$ )

Таким образом, при одной и той же начальной толщине пленки при достаточно высоком приложенном потенциале она не растворяется, и начинается процесс осаждения, в то время как при более низких потенциалах осаждение не идет. При одинаковом приложенном потенциале начальная толщина пленки влияет только на то, начнется ли процесс осаждения или пленка растворится полностью. Если толщина пленки достаточна для осаждения, ее варьирование не влияет на скорость осаждения и время образования двойного электрического слоя.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Электроосаждение металлических покрытий: Справочник / Беленький М.А., Иванов А.Ф. – М.: Металлургия, 1985. – 292 с.; ил.
2. Степанцов М.Е. Применение клеточных автоматов для математического моделирования динамических процессов / Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук, спец. 01.01.03. – М., 1998. – 18 с.
3. Агафонов А.Н., Волков А.В., Кобыгин С.Б., Саноян А.Г. Разработка физических принципов и алгоритмов компьютерного моделирования базовых процессов формирования микроструктур методами вероятностного клеточного автомата // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Физико-математические науки, 2007. – № 1. – С. 99–107.
4. Кобыгин С.Б. Методология анализа физико-химических процессов в промышленных технологиях / Автореф. дис. ... докт. техн. наук, спец. 05.13.01, Самара, 2012. – 44 с.
5. Кобыгин С.Б. Эквивалентные схемы элементарных процессов для формализации механизмов протекания промышленных технологий // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Технические науки. – 2013. – № 1 (37). – С. 9–13.

*Статья поступила в редакцию 25 сентября 2016 г.*

## USING PROBABILITY CELLULAR AUTOMATA FOR PLATING PROCESS MODELING

**S.B. Konygin<sup>1</sup>, A.N. Agafonov<sup>2</sup>, A.S. Afanasyeva<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100, Russian Federation

<sup>2</sup> Samara University  
34, Moskovskoye sh., Samara, 443086, Russian Federation

*This paper describes a plating process modeling using probability cellular automatic device. The modeling plating process ran on non-metal substrate with a previously created metal film. In this research one-dimensional cellular automatic device was used. The processes of dissolution, plating and diffusion were taken into consideration. Probabilities of elementary processes were calculated with the influence of electrical field. The relationships between time and number of plated ions for different voltages were obtained. When thickness of the film is less than minimal value the plating process of electrical settling does not take place.*

**Keywords:** *probability cellular automata, plating, modeling .*

---

*Sergey B. Konygin (Dr. Sci. (Techn.)), Head of Department.  
Andrey N. Agafonov (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.  
Anastasiya S. Afanasyeva, Student.*

УДК 620.197

## АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ ПИТТИНГОВ В МАТЕРИАЛЕ МАГИСТРАЛЬНОГО ТРУБОПРОВОДА

*Н.Г. Кац, Д.В. Коноваленко*

Самарский государственный технический университет  
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

*Рассмотрены вопросы образования питтинговой коррозии на внутренней поверхности участка трубопровода, предназначенного для перекачивания жидкой агрессивной среды высокой степени минерализации. Для этого были использованы визуальные исследования, проводимые в полевых условиях эксплуатации и лабораторных условиях. Представлены фотографии участков трубы, на которых виден один из участков очагового поражения в виде сквозного питтинга. Проведен анализ образования очагов коррозии, описаны его возможные причины. Показано, что для протекания такого процесса требуются особые условия эксплуатации. Сделан вывод о возможности применения способов защиты металлических изделий в таких условиях эксплуатации.*

**Ключевые слова:** *коррозия металлов, питтинги, трубопроводы, анализ разрушения металлических конструкций.*

В настоящее время металлы и сплавы все чаще используются для изготовления аппаратов технологических установок. Со временем такие аппараты либо стареют, либо подвергаются коррозионному разрушению, так как чаще всего эксплуатируются в коррозионно-активных средах. Процессы коррозии разнообразны, трудно поддаются расчетам, особенно если металл аппарата подвержен процессам местного разрушения, таким как точечное (питтинговое) разрушение.

Точечное разрушение (питтинговая коррозия) – это вид коррозионного разрушения, которому подвергаются исключительно пассивные металлы и сплавы, например никелевые, хромистые, хромистоникелевые, алюминиевые и другие сплавы [1, 2]. Расчет такого вида разрушения обычно проводят, оценивая питтинговый фактор ПФ – среднее число питтингов на поверхности образца при глубине  $h$  и диаметре  $d$  самого глубокого питтинга, т. е.

$$ПФ = \frac{h}{V_m},$$

где  $V_m$  – скорость общей коррозии, определяемая по изменению массы образца.

При таком виде разрушения корродируют отдельные участки поверхности металла, где и образуются глубокие поражения – точечные язвы, которые обычно переходят в сквозное разрушение. По размерам питтинги подразделяются на следующие виды:

- микропиттинги, размером до 0,1 мм;
- питтинги, размером 0,1–1,0 мм;
- пятна, размером более 1,0 мм.

---

*Николай Григорьевич Кац (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Машины и оборудование нефтегазовых и химических производств».*

*Денис Владимирович Коноваленко, старший преподаватель кафедры «Машины и оборудование нефтегазовых и химических производств».*

Питтинги могут быть открытыми, закрытыми и поверхностными. Чаще всего питтинги зарождаются в местах дефектов пассивной пленки, покрывающей поверхность металла, например вследствие царапины или разрывов, или в местах металла, имеющего неоднородную структуру. Условиями для протекания такого вида коррозии могут быть многие факторы, такие как природа металла, температура, состояние поверхности, концентрация среды или  $pH$  раствора и наличие в ней всевозможных примесей.

Способами защиты от питтинговой коррозии чаще всего являются подбор металла, например введение в состав металла легирующих элементов, таких как хром, молибден, кремний, и ингибирование среды органическими или неорганическими растворами.

Были проведены визуальные исследования питтингообразования на внутренней поверхности трубопровода, предназначенного для транспортирования подтоварной воды из резервуара хранения сырьевой нефти. Диаметр трубопровода 0,9 мм при толщине стенки 7,0 мм. Материал трубопровода – низколегированная сталь марки 09Г2С. Снаружи трубопровод защищен от коррозионного разрушения изоляционным покрытием толщиной 3,0 мм, изготовленным из пластика (рис. 1). Такое покрытие классифицируется как толстослойное [3].



Рис. 1. Общий вид участка трубопровода

Внутри трубопровода протекает минерализованная вода, степень минерализации изменяется и составляет от 110,0 до 232,8 г/л. В состав вод включены соли (мг-экв/л)  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+ + Na^+$ , суммарный эквивалент солей колеблется от 4428 до 6291 мг-экв/л [4, 5]. Такая среда оценивается как коррозионно-активная с высоким содержанием солей.

Как видно из рис. 1, на поверхности трубопровода образовался питтинг, который со временем перешел в язву и сквозное разрушение. Это хорошо видно на рис. 2. На внутренней поверхности участка трубопровода образовался питтинг

в виде воронкообразования и, как следствие этого процесса, сквозное разрушение трубопровода.



Рис. 2. Образование питтинга на внутренней поверхности участка трубопровода

Анализ участка трубопровода показал, что такому виду разрушения подвергались лишь небольшие по длине участки, в основном те, которые проходили через поливные места колхозных полей. Кроме того, как показали измерения, проводимые с помощью медно-сульфатного электрода сравнения, в почве наблюдались кратковременные блуждающие токи. Все это свидетельствует о влиянии на процесс питтингообразования внешних и внутренних факторов, что и привело к коррозионному разрушению участка трубопровода.

Из рис. 2 видно, что при образовании питтинга на внутренней поверхности участка трубопровода скапливаются нерастворимые продукты коррозии, которые хорошо адгезировались к поверхности трубы несмотря на достаточно высокую скорость движения агрессивной среды.

Профиль очага коррозионного разрушения – воронкообразный. Характер отложения продуктов коррозии свидетельствует о равномерной скорости процесса в области очага коррозионного разрушения.

### **Выводы**

1. Питтинговая коррозия может образоваться даже на поверхности металла, не склонного к питтингообразованию. Для этого металлу нужны определенные условия, например наличие блуждающих токов.

2. Для защиты трубопровода в таких условиях эксплуатации необходимо применять несколько методов защиты. Например, нанесение защитных лакокрасочных покрытий под слой изоляции или применение электрохимических методов защиты.

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. *Кац Н.Г., Стариков В.П., Парфенова С.Н.* Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии: Учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. – Самара: СамГТУ, 2015. – 411 с.

2. *Кац Н.Г., Стариков В.П., Парфенова С.Н., Лесухин С.П.* Основы теории химического сопротивления и защита от коррозии оборудования нефтегазопереработки: Монография. – М.: Машиностроение, 2010. – 332 с.
3. *Пахомов В.С., Шевченко А.А.* Химическое сопротивление и защита от коррозии. – М.: Химия, КолосС, 2009. – 444 с.
4. *Васильев С.В., Кац Н.Г., Парфенова С.Н., Живаева В.В., Доровских И.В.* Общая характеристика и свойства подтоварных вод // ВНИИОЭНГ. Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2011. – № 12. – С. 41–42.
5. *Кац Н.Г., Васильев С.В., Калинин Д.С., Коноваленко Д.В.* Поляризационные характеристики металлических материалов // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Технические науки. – 2016. – № 1 (49). – С. 138–142.

*Статья поступила в редакцию 20 сентября 2016 г.*

## **ANALYSIS OF PITTING FORMATION IN PIPELINE**

***N.G. Katz, D.V. Konovalenko***

Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100, Russian Federation

*This paper presents pitting corrosion formation on the inner surface of pipeline. This pipeline serves for aggressive high-mineralized liquid transportation. A visual research in field and laboratory conditions was used. A perforating pitting on the presented photos of pipeline was shown. The analysis of corrosion centers and possible reasons of their formation were shown. A conclusion of possible protection methods was made.*

***Keywords:*** *potentiostat, sacrificial protection, steel and magnesium bottom tread polarization curves.*



## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Представленная в журнал работа **должна обязательно содержать новые научные результаты**, нигде ранее не публиковавшиеся и не представленные к публикации в других изданиях.

В журнале предполагается публикация статей объемом до 10 страниц (включая рисунки и таблицы), а также кратких сообщений по соответствующим разделам (объем 3-4 стр. вместе с рисунками и таблицами).

В приоритетном порядке будут рассматриваться материалы докторских и кандидатских диссертаций. Аспирантские работы рекомендуется представлять в форме кратких сообщений.

**Требования к оформлению статей находятся на сайте университета**

**<http://vestnik-teh.samgtu.ru>**

К статье прилагаются:

- экспертное заключение;
- авторская справка;
- лицензионный договор передачи авторского права на публикацию;
- направление от организации (если авторы не работают в СамГТУ).

***Статьи, не удовлетворяющие указанным правилам оформления, будут возвращены авторам без рассмотрения.***

Статьи и краткие сообщения передаются ответственному секретарю серии «Технические науки» И.Г. Минаковой (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. СамГТУ. Корп. 8, комн. 519).

Справки по телефонам:

337 07 00 – Эдгар Яковлевич Рапопорт

337 03 42 – Ирина Григорьевна Минакова

E-mail: [vest\\_teh@samgtu.ru](mailto:vest_teh@samgtu.ru)

Редколлегия журнала