Applicazione dei modelli probabilistici allo studio della corrosione localizzata

F. Bolzoni, P. Fassina, G. Fumagalli, L. Lazzari, E. Mazzola

L'articolo riporta i primi risultati di una ricerca finanziata da ENI sull'utilizzo dei modelli probabilistici per la descrizione dei fenomeni di corrosione localizzata. L'indagine è stata limitata ai fenomeni di corrosione per pitting o crevice ed ha come fine la stima del tempo di innesco di queste specifiche forme di corrosione per materiali (acciai inossidabili) in ambienti di interesse dell'industria petrolifera. I diversi modelli riportati in letteratura non trovano applicazioni di facile impiego per la difficoltà di correlare i loro diversi parametri con i fattori ambientali e/o metallurgici e/o geometrici dei sistemi reali. Nonostante queste difficoltà l'analisi bibliografica consente di formulare come ipotesi di lavoro che il fenomeno in studio può essere ridotto ad un modello caratterizzato da processi stocastici di tipo markoviano. L'indagine ha portato ad un modello probabilistico, in fase di messa a punto, che utilizza la corrente come variabile capace di rivelare gli stati del sistema. Questi ultimi possono essere definiti nel seguente modo: stato "1", metallo passivo (nessun attacco); stato "2", metallo metastabile (presenza di attacchi che si ripassivano); stato "3", metallo in corrosione localizzata (attacchi che non si ripassivano). Ad ognuno dei tre stati corrisponde una corrente, circolante sul campione in senso anodico e facilmente misurabile con tecniche elettrochimiche, caratterizzata da valori ed andamenti tipici.

Parole chiave: acciaio inox, corrosione, caratterizzazione materiali, selezione materiali

INTRODUZIONE

Nell'ambito di un progetto di ricerca finanziato da ENI (Divisione Exploration and Production) è stata analizzata la letteratura che riguarda la corrosione localizzata degli acciai inossidabili. In particolare l'attenzione è stata focalizzata sui tentativi di modellizzazione matematica delle grandezze caratteristiche dei processi di corrosione per pitting e crevice.
L'uso di modelli di tipo statistico per lo studio della corrosione localizzata è suggerito dalla considerazione che questi processi sono caratterizzati da una variabilità esprimibile solo in termini probabilistici. Come riportato in letteratura, questa osservazione è stata fatta già nel 1933 da Evans, uno dei primi scienziati che pose le basi razionali dello studio dei fenomeni di corrosione [1-28]. Nonostante questo soltanto negli ultimi 30 anni il fenomeno è stato studiato utilizzando più sistematicamente una metodologia di tipo statistico.
Alcuni ricercatori hanno preso in considerazione grandezze come la distribuzione della massima profondità dei pit, adoperando le statistiche dei valori estremi (Gumbel, Weibull, ecc.) [2, 4, 18, 23], altri la distribuzione dei potenziali di rottura del film passivo [3, 6, 11, 15-16, 20, 21, 25-28].
Uno spazio è stato dedicato anche alla modellizzazione del tempo di attesa per la comparsa della corrosione localizzata sulla superficie del metallo (tempo di innesco) [1, 3, 7, 11, 13, 22]. Però i modelli sono stati solo teorizzati, infatti i dati relativi ai tempi di innesco, di primaria importanza nel campo ingegneristico (progettazione, manutenzione e gestione degli impianti), sono raramente riportati in letteratura e la loro affidabilità non è stata valutata appieno probabilmente a causa della complessità del fenomeno della corrosione localizzata e della specificità di ogni particolare sistema considerato. Infatti spesso il tempo di innesco, come altre grandezze specifiche di questi processi, risulta disperso in un intervallo di valori più o meno ampio anche in condizioni di laboratorio dove il sistema "metallo-ambiente-geometria" può essere ben controllato. Nelle situazioni reali inoltre la variabilità dei parametri caratteristici dei sistemi ed il loro difficile controllo nel tempo rende ancora più difficile ottenere dati facilmente organizzabili e razionabilizzabili.
I lavori in cui viene compiuto uno sforzo significativo di modellizzazione del tempo di innesco come processo stocastico sono quelli di Shibata e coautori [3, 14, 17, 22]. Questi ultimi si basano su un modello dove il numero di provini attaccati X è governato da una distribuzione di Poisson di parametro M del tipo

$$P(X = x) = M^x \frac{\exp(-M)}{x!} \tag{1}$$

dove P(X=x) è la probabilità di trovare x provini attaccati per un campione costituito da un numero di provini prefissato, ed il parametro M, caratteristico della distribuzione, è il valore atteso per la quantità X. Definendo con λ (s^{-1}) la frequenza media di generazione dell'attacco, ci si aspetta di trovare un numero medio di campioni attaccati dopo un tempo t uguale ad $M = \lambda t$, ovvero la (1) diventa

$$P(X = x) = (\lambda t)^x \frac{\exp(-\lambda t)}{x!}. \tag{2}$$

Se definiamo T come tempo di innesco, grandezza i cui valori sono dispersi in un certo intervallo e sono caratteristici di uno specifico sistema, la probabilità che T superi il valore t, tempo nel quale sul campione non si verificano attacchi ovvero X = 0, coincide con la probabilità di sopravvivenza ed è espressa dalla

$$P(T > t) = P(X = 0) = \exp(-\lambda t) \tag{3}$$

il che comporta che il tempo di generazione degli attacchi

F. Bolzoni, G. Fumagalli, L. Lazzari
Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica - Politecnico di Milano
Via Mancinelli 7 20131 Milano (fabio.bolzoni@polimi.it)

P. Fassina
ENI, Divisione Exploration and Production, Via Emilia 1, 20097 San Donato Milanese (MI)

E. Mazzola
Consulente matematico

Memoria presentata alle Giornate Nazionali Corrosione e protezione organizzate da AIM, Senigallia, 29 giugno-1 luglio 2005

segue una distribuzione esponenziale di parametro λ. Questa nuova espressione ovviamente tende ad 1 per tempi che tendono a 0, ed a 0 per tempi molto elevati (idealmente tendenti ad infinito). La funzione descritta in (3) è una retta di pendenza negativa di valore λ, se rappresentata in un grafico cartesiano log P (sopravvivenza) vs t (tempo).
Nella Fig. 1 è rappresentata l'equazione (3) in un grafico cartesiano log P in funzione di log t per diversi valori del parametro λ.
E' evidente che la probabilità di sopravvivenza aumenta al diminuire del parametro λ. A titolo di esempio, se si richiede che la probabilità di sopravvivenza sia superiore al 90% dopo 100 anni il valore di λ deve essere pari o inferiore a 10^{-4}; questo valore di λ corrisponde a una frequenza attesa di attacco pari a 1 ogni 10000 anni.
Secondo Shibata e coautori [22] il fenomeno può essere descritto con un processo stocastico di pura nascita oppure, se si considera anche la probabilità di ripassivazione dell'area che si sta attaccando, con un processo stocastico di nascita e morte.
Le transizioni tra gli stati del processo nel tempo sono pertanto descritte dalle corrispondenti probabilità di transizione da uno stato E_n al successivo (o al precedente in caso di ripassivazione) in un intervallo di tempo [t, t + h]. Queste sono date da $\lambda_n h + o(h)$ e da $\mu_n h + o(h)$ con λ_n e μ_n (s^{-1}) rispettivamente frequenza media di generazione o di ripassivazione dell'attacco allo stato n-esimo del processo ed o(h) infinitesimo di ordine superiore rispetto alla lunghezza di tale intervallo.
Ciò conduce a due modelli generali espressi sotto forma di equazioni differenziali

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = -\lambda_n P_n(t) \tag{4}$$

per il processo di pura nascita, e

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = -\lambda_n P_n(t) + \mu_{n+1}(1 - P_n(t)) \tag{5}$$

per il processo di nascita e morte con $P_n(t)$ definita come probabilità del sistema di trovarsi nello stato n al tempo t.
Integrando la (5) e considerando soltanto due stati possibili (nessun attacco e attacco formato) si ottiene

$$P(t) = \frac{\mu}{\lambda + \mu} + \frac{\lambda}{\lambda + \mu}\exp[-(\lambda + \mu)(t - t_0)] \tag{6}$$

con P(t) probabilità di sopravvivenza ad un dato tempo t, e t_0 costante di integrazione. Per $t<t_0$ la probabilità di sopravvivenza è pari a 1; in altre parole, il tempo di innesco T non può essere inferiore a t_0 [3, 22]. Si può osservare come per il processo di sola nascita, ponendo μ =0 e t_0=0 nella (6), si ritorna facilmente alla (3).
L'equazione (6) è rappresentata nella Fig. 2, con le stesse modalità di Fig. 1, per diverse combinazioni dei parametri λ e μ. A parità di λ, ovviamente, la probabilità di rottura diminuisce all'aumentare di μ. Inoltre, per avere una probabilità di sopravvivenza molto elevata (ad esempio 90%) il valore del parametro μ deve essere di 1 ordine di grandezza superiore al valore di λ.
Un altro interessante modello che considera anche la possibilità di ripassivazione dell'attacco si trova in [7]. In questo modello, che usa una simbologia simile alla precedente ma con significato leggermente differente, viene ipotizzato che:
- gli eventi (attacchi localizzati) siano generati con una frequenza "λ", grandezza espressa però in m^{-2} s^{-1} ovvero come frequenza per unità di superficie;
- gli eventi abbiano una frequenza di morte (ripassivazione) denotata con μ(s^{-1});
- eventi che sopravvivono oltre un tempo τ_c non si ripassivino;

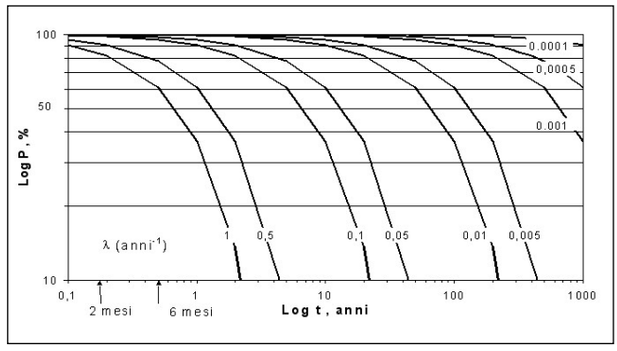

Fig. 1 – Descrizione grafica dell'equazione (3) per diversi valori di λ.

Fig. 1 – Graphic description of equation (3) for different λ values.

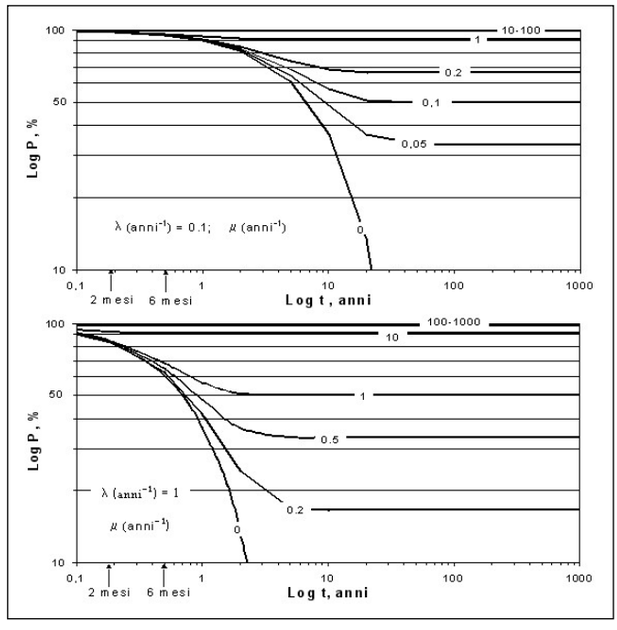

Fig. 2 – Descrizione grafica dell'equazione (6) per diverse combinazioni dei parametri λ e μ. A μ=10 corrisponde una frequenza media di ripassivazione di 10 pit all'anno.

Fig. 2 - Graphic description of equation (6) for different values of λ and μ parameters. μ=10 corresponds to mean repassivation rate of 10 pit per year.

- ogni evento possieda un tempo d'induzione τ_i durante il quale l'attacco può ripassivarsi.

Sotto queste ipotesi, la frequenza di formazione di attacchi stabili, indicata ora con Λ (s^{-1}), è data dall'equazione

$$\Lambda P(n-1) + \Lambda P(n) \tag{7}$$

dove a (m^2) è l'area del campione analizzato (e pertanto il numero atteso di attacchi in un tempo uguale a t è uguale a λat); la probabilità di generazione di un pit stabile in un intervallo di tempo infinitesimo δ t , è descritta dall'equazione differenziale

$$\frac{dP(n)}{dt} = \Lambda P(n-1) + \Lambda P(n) \tag{8}$$

dove in questo caso la quantità P(n) = P(n,t) è la probabilità di avere n attacchi stabili al tempo t; quindi si può calcolare la probabilità di non averne nel tempo $t > \tau_c$ (analoga alla probabilità di sopravvivenza) utilizzando la

$$\log[P(0)] = -\lambda a(t - \tau_c)\exp(-\mu\tau_c) \tag{9}$$

In questo caso la probabilità di sopravvivenza è funzione di

alcuni parametri del sistema: area a e tempo "critico" τ_c. Come già nei modelli proposti da Shibata, non ci sono dipendenze funzionali esplicite di questi parametri dai fattori ambientali (pH, temperatura, concentrazione di cloruri) e dai fattori metallurgici (composizione chimica e altri) o geometrici.
Un'elaborazione analoga a quella appena descritta è stata proposta anche da Baroux e coautori [11]. In questo caso viene definita una frequenza di generazione g dei pit per unità di area (chiamata anche "pit generation rate" PGR, con dimensioni $m^{-2}\,s^{-1}$). I ricercatori in questo caso hanno tentato di correlare la grandezza g, ottenuta sperimentalmente da prove elettrochimiche, ad alcuni fattori caratteristici del sistema acciaio inossidabile AISI 304 in soluzioni di NaCl.
Il risultato dell'analisi è il seguente:

$$g = Kc^{n} \exp\left(\frac{n\,\alpha\,qE}{k_B T}\right) \qquad (10)$$

con E potenziale imposto (al di sopra di quello di rottura minimo), c concentrazione di cloruri, q carica dell'elettrone, k_B costante di Boltzmann, T temperatura in gradi kelvin, e K costante dipendente dalle inclusioni metalliche contenute nel metallo. n e α sono delle costanti del modello stimabili sperimentalmente: nelle condizioni sperimentali adottate, gli autori hanno trovato che $n \cong 3$ ed $\alpha \cong 0.5$. Volendo essere critici bisogna osservare che i fattori che compaiono nell'equazione (10) sono di non facile determinazione in molti casi reali.
Altri autori, come Okada [13] e Farmer e coautori [23], hanno proposto relazioni formalmente simili, in particolare per quanto riguarda la dipendenza dalla concentrazione di cloruri e dal potenziale.
Il problema generale di tutti questi modelli è correlare i loro parametri specifici con i fattori ambientali, geometrici e metallurgici dei sistemi di corrosione reali. Un secondo ostacolo è rappresentato dal fatto che la frequenza di generazione dell'attacco localizzato non è costante nemmeno in condizioni sperimentali di laboratorio facilmente controllabili e ciò risulta vero anche in esperimenti di breve durata, come è evidente nella Fig. 3 [3]. L'elaborazione dei dati in figura ha portato l'autore a definire, per ogni potenziale applicato, tre diverse pendenze della curva e quindi tre diversi valori della frequenza di generazione dell'attacco localizzato λ. La dipendenza di questi dal potenziale applicato è esponenziale o lineare a seconda dei casi.
Per questo motivo si può ricorrere ad opportune combinazioni lineari delle variabili aleatorie esponenziali precedentemente introdotte (vedi equazioni (3) per il processo di pura nascita e (6) per il processo di nascita e morte); in questo modo il grafico della probabilità di sopravvivenza in funzione del tempo, ha il seguente andamento qualitativo a seconda del modello scelto (Fig. 4) [22].
Il lavoro pluriennale di ricerca di Shibata e collaboratori ha portato ad una proposta di correlazione solo qualitativa dei parametri dei loro modelli con i fattori ambientali e metallurgici (Tab. 1).
Una proposta diversa di modellizzazione si ha in [12]. In questo caso il fenomeno della corrosione localizzata è descritto tramite un processo stocastico markoviano considerando come grandezza rappresentativa la massima profondità del pit su una determinata area. Ne segue che le probabilità di transizione tra due stati consecutivi del processo D_n e D_{n+1} non dipendono dalla storia passata del processo, cioè gli stati $D_0,\ldots, D_{n-1}$, né dall'istante temporale in cui avviene tale transizione, generalizzando si può dire che un processo markoviano non ha memoria. In questo modello lo spessore del metallo viene diviso in un numero finito k di sezioni E_k

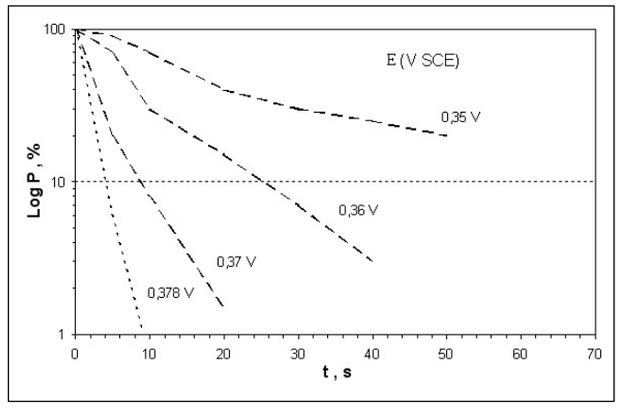

Fig. 3 – Probabilità di sopravvivenza in prove potenziostatiche eseguite da Shibata et al. (adattato dal riferimento [3]).

Fig. 3 – Survival probability as a function of time in potentiostatic tests by Shibata et al. (adapted from reference [3]).

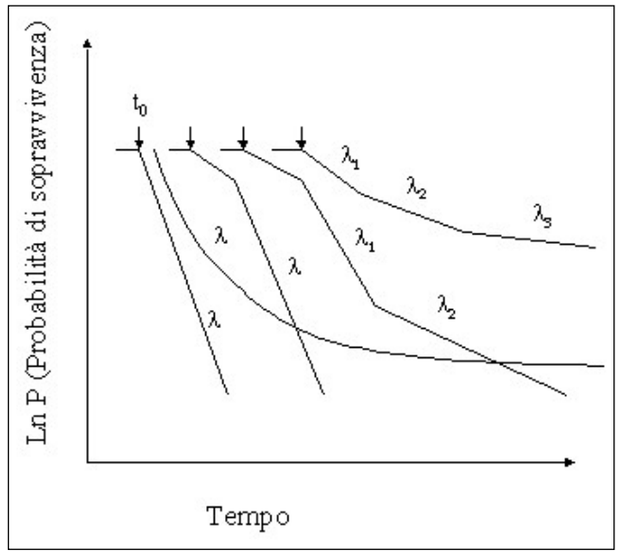

Fig. 4 – Andamento qualitativo della probabilità di sopravvivenza in funzione del tempo per un processo con λ costante (prima curva a sinistra), oppure λ variabile (altre curve) (da Shibata [22]).

Fig. 4 – Qualitative Trend of survival probability as a function of time expected for models with parameter λ constant (first curve to the left), or variable (others curves) (from reference [22]).

	potenziale	$[H^+]$	$[Cl^-]$	[Mo]	[Cr]	temperatura	tempo	flusso
λ	↑	-	↑	↓	↓	↑↑	↓	-
μ	-	-	↓	↑	-	↑	-	↑
t_0	↓	↓	↓	↑	↑	↓	↑	↓

Tabella 1 – Influenza dell'aumento dei valori caratterizzanti alcuni fattori ambientali e metallurgici del sistema sui parametri del processo stocastico di nascita e morte λ, μ o t_0 (vedi equazione (6)): aumenta (↑), diminuisce (↓), non è influenzato (-). [22]

Table 1 – Influence of various factors on parameters of the birth and death stochastic process for stainless steels (see equation (6)): increase (↑), decrease (↓), not influenced (-). (adapted from [22]).

corrispondenti agli stati del processo, che diviene così un processo stocastico a stati discreti e a tempo continuo.
Le probabilità di transizione tra gli stati in un intervallo di tempo [t,t + Δt] sono così definite:

$$p_{i,j}(t,t+\Delta t) = q_{i,j}(t)\Delta t + o(\Delta t)$$
$$dove \quad q_{i,j}(t) = \begin{cases} \lambda_i & j = i+1 \\ 0 & altrimenti \end{cases} \qquad (11)$$

$$p_{i,j}(t,t+\Delta t) = 1 - q_i(t)\Delta t + o(\Delta t)$$
$$dove \quad q_j(t) = \lambda_j, \quad j = 0,1,2,\ldots \qquad (12)$$

con $p_{i,j}$ probabilità di transizione dallo stato E_i allo stato E_j e probabilità di crescita del pit nello stato E_j.
Le classiche equazioni di Chapman-Kolmogorov [29, 30], valide in particolare per ogni processo markoviano, conducono al legame tra le probabilità di transizione ed il parametro che rappresenta la crescita in profondità del pit nel tempo:

$$\frac{dp_{i,j}(t)}{dt} = -\lambda_j p_{i,j}(t) + \lambda_{j-1} p_{i,j-1}(t) \qquad (13)$$

ELABORAZIONE DI ALCUNI DATI DI LETTERATURA

Come riportato in Fig.5 ed elaborato in Tabb. 2, 3 e 4, un tentativo di stima della frequenza di attacco è stato compiuto utilizzando il parametro λ definito da Shibata in [3, 22] ed il concetto di "rischio di corrosione" definito da Salvago in [25, 28].
I dati sperimentali utilizzati per l'elaborazione sono stati rilevati dopo diversi tempi di immersione in acqua di mare naturale su acciai inossidabili tipo AISI 304 L, 316 L e 904 L [20]. L'impiego di questi record, solo potenziali di breakdown E_b e di corrosione E_c, consente una verifica del modello stocastico del processo di sola nascita.
Sono stati rappresentati in diagrammi cartesiani le frequenze cumulate dei provini (n/N) in funzione dei potenziali E_b in ordine crescente e dei potenziali E_c in ordine decrescente (Fig. 5). Il punto di intersezione delle curve fornisce il rischio di corrosione localizzata H* (evidenziato come percentuale in Fig. 5) ovvero il numero di provini che potrebbero subire attacco: infatti, per un generico provino in assenza di polarizzazione esterna, un attacco localizzato ha un certa probabilità di svilupparsi solo se il suo potenziale E_c è maggiore di E_b. In assenza di incrocio delle curve sperimentali "E_c ed E_b vs frequenza cumulata" la valutazione del rischio di corrosione H* è qui stata effettuata per estrapolazione grafica.
I risultati che si ottengono sono riportati nella Tab. 2.
In tab.3 sono mostrati i corrispondenti valori della frequenza media di generazione dell'attacco localizzato λ (equazione 14) ricavati invertendo la formula della equazione (3):

$$\lambda = -\frac{\ln P(T > t)}{t} \qquad (14)$$

dove t, 1 o 2 mesi, è il tempo di immersione in acqua di mare (quello che ha preceduto la prova di polarizzazione con cui sono stati ottenuti i diversi E_b) e più o meno arbitrariamente la probabilità di sopravvivenza P(T>t) ≈ (1-H*).

H*	304 L	316 L	904 L
a 1 mese	21 %	8 %	1,5 %
a 2 mesi	11 %	4 %	2 %

Tabella 2 – Valori, estrapolati nella Fig.5, del rischio di corrosione H per diversi materiali dopo immersione in acqua di mare per 1 o 2 mesi.*

Table 2 – Extrapolated values (fig. 5) of "corrosion risk" H for different materials after natural seawater immersion for 1 or 2 months.*

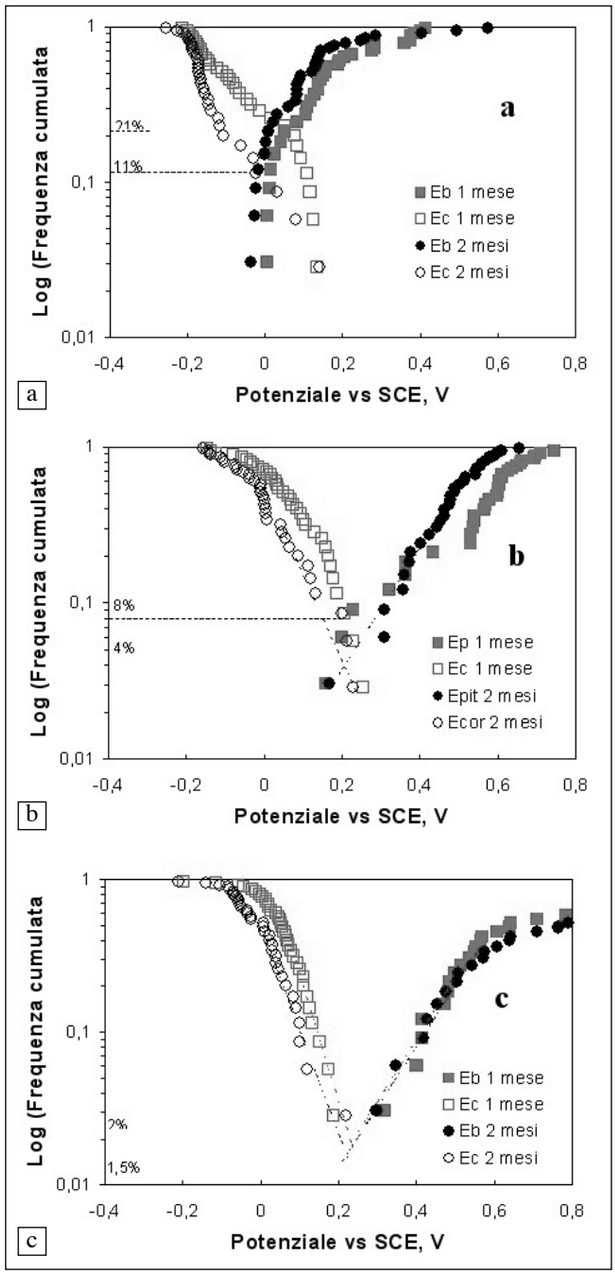

Fig. 5 – Distribuzione dei potenziali di breakdown E_b e di corrosione E_c ed estrapolazione grafica del rischio di corrosione per gli acciai a) AISI 304 L, b) AISI 316 L e c) 904 L (dati tratti da [20]).

Fig. 5 – Breakdown (E_b) and open circuit potential (E_c) and graphic extrapolation of "corrosion risk" for steels a) AISI 304 L, b) AISI 316 L e c) 904 L (data from [20]).

λ	304 L	316 L	904 L
a 1 mese	0.2 (mesi^{-1})	0.08 (mesi^{-1})	0.02 (mesi^{-1})
a 2 mesi	0.06 (mesi^{-1})	0.02 (mesi^{-1})	0.01 (mesi^{-1})

Tabella 3 – Valori di λ (mesi^{-1}) calcolati con i dati di tab. 2 e l'equazione (14)

Table 3 – Values l (months^{-1}) calculated with Tab. 2 data and equation (14)

I valori riportati nella Tab. 3 dimostrano che, almeno nella sperimentazione considerata, per lo stesso materiale i valori di λ in acqua di mare naturale diminuiscono passando da 1 mese a 2 mesi di immersione. La variazione di λ con il tempo è stata trovata sperimentalmente da altri autori come Shibata [3], Salvago e Fumagalli [15] e come già riportato in Fig. 4 [22]. Questa variazione del parametro λ con il tempo, evidenzia il fatto che la legge del tempo d'innesco non è esponenziale (perché altrimenti il parametro sarebbe costante nel tempo).
Dai dati di Tab. 3 e dall'espressione (15) è possibile anche ricavare facilmente il valore atteso t_i del tempo di innesco dell'attacco localizzato (tab.4), che può essere direttamente usato come parametro di progettazione e manutenzione di un impianto.

$$t_i = \frac{1}{\lambda} \qquad (15)$$

T	304 L	316 L	904 L
a 1 mese	0,4 anni	1 anno	4 anni
a 2 mesi	1 anno	4 anni	8 anni

Tabella 4 – Valori, stimati da Tab.3, del tempo di innesco T dell'attacco localizzato.

Table 4 – Values of mean value of localised corrosion initiation time T, estimated from table 3

I valori stimati del tempo di innesco T seguono l'ordine

$$T304\,L < T316\,L < T904\,L,$$

che è in accordo con la resistenza alla corrosione localizzata che l'esperienza di campo e di laboratorio [8] ha qualitativamente stimato per questi acciai, ma i valori ottenuti non sono quelli che ci potremmo attendere. Infatti l'esperienza di campo stessa evidenzia che raramente per l'acciaio inossidabile tipo AISI 304L il tempo di innesco è così alto nell'ambiente marino, soprattutto nell'area mediterranea dove sono stati ottenuti i dati. Questo risultato sottolinea di conseguenza la difficoltà di correlare dati di potenziale di breakdown al tempo di innesco dell'attacco, la grandezza di nostro principale interesse.

PROPOSTA DI MODELLO

Nel progettare un modello per il processo di corrosione localizzata, si è deciso di focalizzare l'attenzione solo sul tempo d'innesco del fenomeno. Infatti si è stimato, più o meno arbitrariamente ed in modo sicuramente conservativo, che il tempo di propagazione dell'attacco localizzato (sia crevice che pitting) sia più breve di quello di innesco e quindi che il primo sia un dato ingegneristicamente meno significativo. Con la stessa motivazione il modello introdotto in [12], poichè si basa sulla definizione di stati che corrispondono allo spessore di materiale corroso, non ci appare idoneo a consentire previsioni sulla corrosione localizzata.
Il potenziale di breakdown E_b, il più delle volte ottenuto in prove di breve durata, pur consentendo confronti fra diversi sistemi "materiale-ambiente-geometria", non è stato correlato con successo al tempo di innesco dell'attacco localizzato [3, 22, 25 ed articoli citati].
Il tempo di innesco potrebbe essere desunto da prove di immersione negli ambienti di campo o stimato tramite prove di polarizzazione a potenziale costante con maggiore affidabilità quanto più è alta la durata della prova stessa [8]. Nella letteratura purtroppo questi due tipi di dati sono risultati poco disponibili o, nei rari casi trovati, relativi solo a sistemi molto specifici.

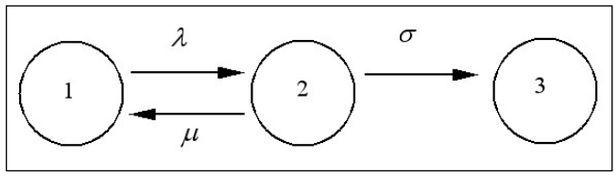

Fig. 6 – Schema del modello proposto con le frequenze di transizione λ, μ ed σ tra i diversi stati.

Fig. 6 – Schematic view of the proposed three-stage model with indication of the transition rates λ, μ and σ.

Una grandezza legata al fenomeno della corrosione localizzata e, in particolare, correlabile alla frequenza di generazione dell'attacco λ (e quindi al tempo di innesco dell'attacco), è stata individuata nella corrente anodica I circolante su campioni opportunamente polarizzati.
In un primo momento è sembrato opportuno descrivere il processo di corrosione localizzata tramite questa grandezza con un processo markoviano $I = (I_t)_{t \geq 0}$ in linea di principio a tempo continuo e a stati discreti (discretizzando cioè in n stati il range di variazione della corrente).
Ma questo modello non si è rivelato idoneo a descrivere lo stato del sistema perché, sia sperimentalmente che concettualmente, la corrente risulta dipendente dallo stato precedente, quindi si è preferito definire un diverso modello. In quest'ultimo gli stati in cui si può trovare il sistema nel tempo sono tre ed a ognuno di questi corrispondono intervalli di corrente caratterizzati da valori ed andamenti tipici.

stato "1" metallo passivo, non si ha nessun attacco localizzato significativo, le correnti anodiche sono molto basse (ad es. decine di nA);

stato "2" metallo metastabile, si verifica qualche attacco localizzato ma il metallo si ripassiva totalmente, le correnti anodiche da molto basse crescono fino ad un valore massimo per poi tornare ai valori di partenza (ad es. da decine di nA a qualche μA);

stato "3" metallo in corrosione localizzata, si sviluppano attacchi localizzati, le correnti anodiche crescono fino ad assumere valori alti (ad es. qualche mA).

In altri termini è stato ritenuto più agevole e concettualmente più appropriato separare lo stato del sistema, descrivibile ancora con un processo stocastico di tipo markoviano, dalla corrente che risulta una grandezza caratteristica dello stato stesso ed è facilmente misurabile.
Il modello a tre stati prevede che il fenomeno della corrosione localizzata possa essere rappresentato da un processo stocastico markoviano $X = (X_t)_{t \geq 0}$ a tempo continuo e a stati discreti S ={1, 2, 3} schematizzabile come in Fig. 6 dove λ e μ sono rispettivamente le frequenze di transizione verso lo stato 2 e dallo stato 2, e σ è quella di transizione verso lo stato di corrosione localizzata 3.
Per ora il modello, al fine di semplificarlo e peraltro in modo del tutto arbitrario, non prende in considerazione la possibilità di transizione da 3 a 2. In questo modo la corrente osservata $I=(I_t)_{t \geq 0}$ risulta praticamente una funzione di X senza che le variazioni della grandezza I siano descrivibili con processi di tipo markoviano.

BIBLIOGRAFIA

1) P.B. MEARS and U.R. EVANS, Trans. Faraday Soc. 30, (1935) p.527.
2) P.M. AZIZ, Corrosion 12 (1956), p.495t.
3) T. SHIBATA and T. TAKEYAMA, Corrosion, 33 (1977) p.243.
4) M. KOWAKA (ed), Introduction to life prediction of in-

dustrial plant materials. Maruzen & Co, Tokio (1984). English Ed. Allerton Press, New York (1994).
5) G. SALVAGO and G. FUMAGALLI, proc. Interfinish 1984, Jerusalem (1984) p.441.
6) R. FRATESI, Corrosion, 41 (1985) p.169.
7) D.E. WILLIAMS, C. WESTCOTT and M. FLEISHMANN, J.Electrochem.Soc. 132, (1985) p.1796.
8) Z. SZLARSKA-SMIALOWSKA, Pitting Corrosion of metals. NACE, Houston, Texas (1986), p.431.
9) G. BIANCHI, in "Corrosione e protezione delle strutture metalliche e in cemento armato negli ambienti naturali" P.Pedeferri (a cura di), Clup, Milano (1987), p.9.
10) G. SALVAGO, G. FUMAGALLI, A. MOLLICA, G. VENTURA, Corr.Sci. 27 (1987) p. 927.
11) B.BAROUX, Corr.Sci. 28 (1988) p.969.
12) J.W. PROVAN and E.S. RODRIGUEZ III, Corrosion 45 (1989) p.178.
13) T. OKADA, Corr.Sci. 31 (1990) p.453.
14) T. SHIBATA, Corr.Sci. 31 (1990) p. 413.
15) G.SALVAGO and G.FUMAGALLI, Corr. Sci., 36 (1994) p.733.
16) G.SALVAGO, G.TACCANI and G.FUMAGALLI, Microbiologically influenced corrosion, ASTM STP 1232, J.R. Kearns and B.J. Little eds., ASTM , Philadelphia (1994), p.70.
17) T.SHIBATA, Life Prediction of Corrodible Structures, R.N. Parkins (ed.), NACE, Houston, Texas (1994), p.64.
18) R.W.STAEHLE, J.A.GORMAN, K.D.STAVROPOULOS and C.S.WELTY Jr., Life Prediction of Corrodible Structures, R.N. Parkins (ed.), NACE, Houston, Texas (1994), p.1374
19) D.E. WILLIAMS, J. STEWART, and P.H. BALKWILL, Corr.Sci. 36 (1994) p.1213.
20) G.SALVAGO, G.FUMAGALLI and G.TACCANI, Proc. of Corrosion 1996, NACE, Houston, Texas (1996) paper 511.
21) G.SALVAGO and G.FUMAGALLI, Corrosion, 52 (1996) p.760.
22) T. SHIBATA, Corrosion 52 (1996) p.813.
23) J.C.FARMER and R.D.McCRIGHT, Proc. of Corrosion 1998, NACE, Houston (1998), paper 160.
24) G.S.FRANKEL, J.Electrochem.Soc. 145 (1998) p.2186.
25) G.SALVAGO, G.BOLLINI and L.MAGAGNIN, Proc. Stainless Steels '99, AIM, Milano (1999) p.157.
26) T.SHIBATA, Uhlig's Corrosion Handbook, Second Ed., R.W. Revie (ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York (2000) p.367.
27) R.W. STAEHLE, Uhlig's Corrosion Handbook, Second Ed., R.W. Revie (ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York (2000) p. 27.
28) L.MAGAGNIN and G.SALVAGO, Corrosion Reviews 19, (2001).
29) S.KARLIN and H.M.TAYLOR, A First Course in Stochastic Processes, Second Ed., Academic Press, New York (1975).
30) G.G.ROUSSAS, A Course in Mathematical Statistics, Second Ed., Academic Press, New York (1996).

ABSTRACT

APPLICATION OF PROBABILISTIC MODELS TO LOCALISED CORROSION STUDY

Key words: stainless steel, corrosion, materials characterisation, materials selection

The paper presents the first phase of a research project concerning probabilistic models for the localised corrosion prediction of metallic materials in oil and gas industry. The research, supported by ENI Exploration & Production division, has two goals: proposal of new models and investigation of suitable tests to validate these models.
Due to the complexity of localised corrosion phenomena, attention has been mainly focused to the breakdown phase of pitting and/or crevice corrosion of Corrosion Resistant Alloys (CRA) in oil and gas industry.
Probabilistic approach to localised corrosion have been suggested by Evans in 1933. Nevertheless, only in the last 30 years the phenomenon has been studied by statistical methods [1-28]. Some researchers have considered extreme value statistics (Gumbel, Weibull) applied to pit depth, or breakdown potential distribution.
Initiation time for localised corrosion has also been modelled, mainly in the works of Shibata and co-authors [3,14, 17-22]. According to the simplest model, the distribution of the localised corrosion initiation time is exponential (see Fig. 1), with parameter representing mean rate of localised corrosion generation. If repassivation of localised corrosion is taken into account, also birth-death models should be considered, with two parameters λ and μ (Figure 2), with

the last one representing mean repassivation rate. Similar models were proposed by other authors (Baroux, Okada, ecc.).
The correlation of λ and/or μ with the metal or environmental factors is not straightforward; some relationships with temperature, chloride concentration or potential were found in literature, but few data support these connections. Moreover, parameter λ is not constant (i.e. the distribution is not exponential) also in laboratory test where environment is well controlled, as shown for example in Figure 3. According to these results, more complicated models have been proposed (Figure 4). After many years, Shibata and coauthors proposed only qualitative relationship between models parameters and environmental-metallurgical factors (Table 1).
In this work, after reviewing models in literature, some results relative to three stainless steels in natural seawater [20] have been analysed in order to estimate the occurrence of localised corrosion. Cumulative frequencies of open circuit and breakdown potential were represented; "corrosion risk" as defined in the works of Salvago and co-authors [25, 28] has been evaluated (Figure 5 and table 2); parameter λ _in Shibata's "pure birth" exponential model has been estimated. The ranging of parameter λ (table 3) for the three steels is in agreement with literature. Nevertheless, the values estimated for different test duration (1 and 2 months) are different: if the breakdown time were distributed according to an exponential law, parameter λ should be constant. Mean value of localised corrosion initiation time has been estimated (Table 4) but the obtained values are different with respect field experience. These first results show how complex is the correlation of breakdown potential and corrosion initiation time.
In the paper a model focused on the initiation stage of localised corrosion is proposed. The model considers three possible states of metal surface: 1) passivity, 2) metastability and 3) localized corrosion. The existence of an intermediate stage between passivity and localised corrosion can be explained in this way: the film formed on metal surface could be unstable in environments which may promote localised corrosion. Such film instability phenomena are relatively short-living and take place by local depassivation, giving rise to what we could call a metastable state.
In the three stages, the anodic current flowing in the metal have characteristic trends:

stage "1" passive metal, no localised corrosion, anodic current very low (~ 10 nA);
stage "2" metastability stage, some localised attack arise but metal repassivate itself, anodic currents grow to some mA, but after repassivation decrease to previous values;
stage "3" localized corrosion, anodic current increase to higher values (i.e. some mA).

Localised corrosion phenomena are then modelled according to a time-continuous, discrete state Markov process where S= {1, 2, 3} is the state space and λ and μ are transition rates to and from state 2, and σ is the transition rate to state 3.