

УДК: 519.6:66.018.8

Компьютерное и физико-химическое моделирование эволюции фрактального коррозионного фронта

А. А. Шибков^а, С. С. Кочегаров

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина»,
Россия, 392036, г. Тамбов, ул. Интернациональная, д. 33

E-mail: ^а shibkov@tsu.tmb.ru.

Получено 29.10.2020, после доработки — 30.12.2020.
Принято к публикации 26.01.2021.

Коррозионные повреждения металлов и сплавов — одна из основных проблем прочности и долговечности металлических конструкций и изделий, эксплуатируемых в условиях контакта с химически агрессивными средами. В последнее время возрастает интерес к компьютерному моделированию эволюции коррозионных повреждений, особенно питтинговой коррозии, для более глубокого понимания коррозионного процесса, его влияния на морфологию, физико-химические свойства поверхности и механическую прочность и долговечность материала. Это обусловлено в основном сложностью аналитических и высокой стоимостью экспериментальных *in situ* исследований реальных коррозионных процессов. Вместе с тем вычислительные мощности современных компьютеров позволяют с высокой точностью рассчитывать коррозию лишь на относительно небольших участках поверхности. Поэтому разработка новых математических моделей, позволяющих рассчитывать большие области для прогнозирования эволюции коррозионных повреждений металлов, является в настоящее время актуальной проблемой.

В настоящей работе с помощью разработанной компьютерной модели на основе клеточного автомата исследовали эволюцию коррозионного фронта при взаимодействии поверхности поликристаллического металла с жидкой агрессивной средой. Зеренная структура металла задавалась с помощью многоугольников Вороного, используемых для моделирования поликристаллических сплавов. Коррозионное разрушение осуществлялось при помощи задания вероятностной функции перехода между ячейками клеточного автомата. Принималось во внимание, что коррозионная прочность зерен неодинакова вследствие кристаллографической анизотропии. Показано, что это приводит к формированию шероховатой фазовой границы в ходе коррозионного процесса. Снижение концентрации активных частиц в растворе агрессивной среды в ходе протекающей химической реакции приводит к затуханию коррозии за конечное число итераций расчета. Установлено, что конечная фазовая граница имеет фрактальную структуру с размерностью 1.323 ± 0.002 , близкой к размерности фронта градиентной перколяции, что хорошо согласуется с фрактальной размерностью фронта травления поликристаллического алюминий-магниевого сплава АМг6 концентрированным раствором соляной кислоты. Показано, что коррозия поликристаллического металла в жидкой агрессивной среде представляет новый пример топохимического процесса, кинетика которого описывается теорией Колмогорова–Джонсона–Мейла–Аврами.

Ключевые слова: коррозия, поликристалл, компьютерное моделирование, фрактальная размерность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-38-90145 Аспиранты) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ТГУ им. Г. Р. Державина.

UDC: 519.6:66.018.8

Computer and physical-chemical modeling of the evolution of a fractal corrosion front

A. A. Shibkov^a, S. S. Kochegarov

Tambov State University named after G. R. Derzhavin,
33 Internatsional'naya st., Tambov, 392036, Russia

E-mail: ^ashibkov@tsu.tmb.ru

Received 29.10.2020, after completion — 30.12.2020.

Accepted for publication 26.01.2021.

Corrosion damage to metals and alloys is one of the main problems of strength and durability of metal structures and products operated in contact with chemically aggressive environments. Recently, there has been a growing interest in computer modeling of the evolution of corrosion damage, especially pitting corrosion, for a deeper understanding of the corrosion process, its impact on the morphology, physical and chemical properties of the surface and mechanical strength of the material. This is mainly due to the complexity of analytical and high cost of experimental *in situ* studies of real corrosion processes. However, the computing power of modern computers allows you to calculate corrosion with high accuracy only on relatively small areas of the surface. Therefore, the development of new mathematical models that allow calculating large areas for predicting the evolution of corrosion damage to metals is currently an urgent problem.

In this paper, the evolution of the corrosion front in the interaction of a polycrystalline metal surface with a liquid aggressive medium was studied using a computer model based on a cellular automat. A distinctive feature of the model is the specification of the solid body structure in the form of Voronoi polygons used for modeling polycrystalline alloys. Corrosion destruction was performed by setting the probability function of the transition between cells of the cellular automaton. It was taken into account that the corrosion strength of the grains varies due to crystallographic anisotropy. It is shown that this leads to the formation of a rough phase boundary during the corrosion process. Reducing the concentration of active particles in a solution of an aggressive medium during a chemical reaction leads to corrosion attenuation in a finite number of calculation iterations. It is established that the final morphology of the phase boundary has a fractal structure with a dimension of 1.323 ± 0.002 close to the dimension of the gradient percolation front, which is in good agreement with the fractal dimension of the etching front of a polycrystalline aluminum-magnesium alloy AlMg6 with a concentrated solution of hydrochloric acid. It is shown that corrosion of a polycrystalline metal in a liquid aggressive medium is a new example of a topochemical process, the kinetics of which is described by the Kolmogorov–Johnson–Meil–Avrami theory.

Keywords: corrosion, polycrystal, computer modeling, fractal dimension

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2021, vol. 13, no. 1, pp. 105–124 (Russian).

This work was supported of the Russian Foundation for Basic Research (project No. 19-38-90145 Postgraduate) with use of equipment of the Center of Collective Use of Tambov State University.

© 2021 Alexandr A. Shibkov, Sergey S. Kochegarov

This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Unported License.

To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/>
or send a letter to Creative Commons, PO Box 1866, Mountain View, CA 94042, USA.

1. Введение

Экономический и экологический ущерб, связанный с коррозией металлических изделий, оборудования и конструкций, составляет существенную долю, до 4–6 %, национального дохода большинства развитых стран. Проблема коррозии газо- и нефтепроводов особенно важна для Российской Федерации, большая часть территории которой находится в суровых климатических условиях. Изучение коррозии металлов носит существенно междисциплинарный характер и требует знаний в различных областях науки и техники: химии, металлургии, физики прочности, механики разрушения, физической химии поверхности, электрохимии, экологии и др. Помимо прикладного аспекта, интерес к коррозионной проблеме связан с обнаружением фрактальной морфологии коррозионного фронта [Balazs, 1999] — границы корродирующего материала в газообразной или жидкой агрессивной среде, которая имеет множество аналогов в природе: морфологии распространяющегося фронта испарения, растворения пористого твердого материала, продавливания вязкой жидкости (нефти) в грунте и т. д. [Feder, 1988]. В условиях коррозии под напряжением формирование фрактальной поверхности корродирующего металла является неотъемлемой стадией коррозионного процесса, которая создает вблизи поверхности металла широкий спектр концентраторов напряжения и подготавливает зарождение системы микротрещин, рост и слияние которых формируют новый фронт коррозионного разрушения и т. д. Формирование фрактальной морфологии коррозионного фронта представляет малоисследованную проблему науки о коррозии металлов. В силу сложности аналитических расчетов динамики фрактальной поверхности, высокой стоимости экспериментальных электронномикроскопических *in situ* исследований, сопряженных с большой длительностью натуральных экспериментов, становится актуальным применение методов компьютерного моделирования для прогнозирования пространственно-временной эволюции коррозионного фронта. Последнее необходимо для проектирования и оценки долговечности и прочности металлических конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах.

Публикации, посвященные численному расчету химической коррозии металлов, можно разделить на две группы: первая использует непрерывные модели, вторая — клеточные автоматы. Непрерывные модели, использующие в своей основе алгоритмы высоких порядков для решения уравнений в частных производных, характеризуются высокой точностью расчетов, однако они очень требовательны к вычислительной мощности, поэтому чаще всего применяются для расчета относительно небольших областей. Пакеты программ для физического моделирования позволяют находить распределение электрохимического потенциала путем численного решения уравнения Лапласа или Пуассона с граничными условиями, выраженными уравнениями Батлера–Фольмера или Тафеля [Stansbury, Buchanan, 2000]. Полученные распределения электрохимических потенциалов при помощи уравнений массового переноса и технологии подвижной сетки дают возможность рассчитать эволюцию фронта коррозии. С помощью данного подхода в работах [Brewick et al., 2017; Brewick et al., 2019; Madrigal-Canoa et al., 2019] исследовалась корреляция между структурой материала и фронтом коррозии. Показано, что случайно ориентированные зерна поликристаллических сплавов имеют различные электрохимические потенциалы и, как следствие, различную скорость коррозионного разрушения. Введение в модель микроструктуры металла позволило получить локально неоднородную морфологию коррозионного фронта, схожего с наблюдавшимся в экспериментальных работах. Однако из-за вычислительных сложностей расчетная область содержала лишь небольшое число зерен [Brewick et al., 2019].

Для расчета больших областей чаще применяют дискретные модели, которые разбивают расчетную область на блоки и используют математические зависимости и алгоритмы для связи физических величин на границах блоков в предположении, что внутри блоков их значения неизменны. Дискретные модели, работающие в соответствии с правилами локальной эволюции процесса коррозии, являются наиболее востребованными типами моделей для изучения морфологии коррозионного фронта [Jafarzadeh et al., 2019; Chen, Bobaru, 2015; Gabrielli et al., 2000;

Santra, Sapoval, 1999]. Хорошее согласие с экспериментальными результатами по питтинговой коррозии показывают численные модели на основе клеточных автоматов, использующие идеи и методы теории перколяции [Gabrielli et al., 2000; Santra, Sapoval, 1999]. Учет микроструктуры поликристаллов в алгоритмах клеточных автоматов может существенно повысить точность расчетов при относительно невысокой вычислительной сложности компьютерных программ. В настоящее время разработка и оптимизация алгоритмов расчета эволюции коррозионного фронта поликристаллических материалов, использующих непрерывные и дискретные подходы, остается актуальной задачей.

Цель настоящей работы состояла в компьютерном моделировании с использованием алгоритма клеточных автоматов процесса формирования фрактальной поверхности поликристаллического металла при его взаимодействии с жидкой агрессивной средой. В статье рассматриваются следующие вопросы: 1) исходная микроструктура металла и оценка фрактальной размерности конечной границы коррозионного фронта при взаимодействии с агрессивной жидкой средой; 2) формулирование модели коррозионного воздействия и оптимизация ее параметров по исходной структуре металла; 3) результаты численного исследования эволюции фрактального коррозионного фронта и их обсуждение; 4) заключение.

2. Исходная структура металла и конечная морфология фронта коррозии в жидкой агрессивной среде

В качестве материала исследования использовали промышленный алюминий-магниевый сплав АМг6 (Al — 6.15 мас. % Mg — 0.65 мас. % Mn), широко применяемый в авиакосмической технике, автопроме, судостроении и химической промышленности. На рис. 1 представлена зеренная структура отожженного сплава, полученная методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) на электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss) со спектрометром EBSD (Oxford Instruments). Цветом показана кристаллографическая ориентация зерен. Компьютерная обработка изображения показала, что площадь зерен подчиняется распределению Пуассона с математическим ожиданием, равным средней площади зерна 96 мкм^2 , что соответствует среднему размеру зерна 9.8 мкм .

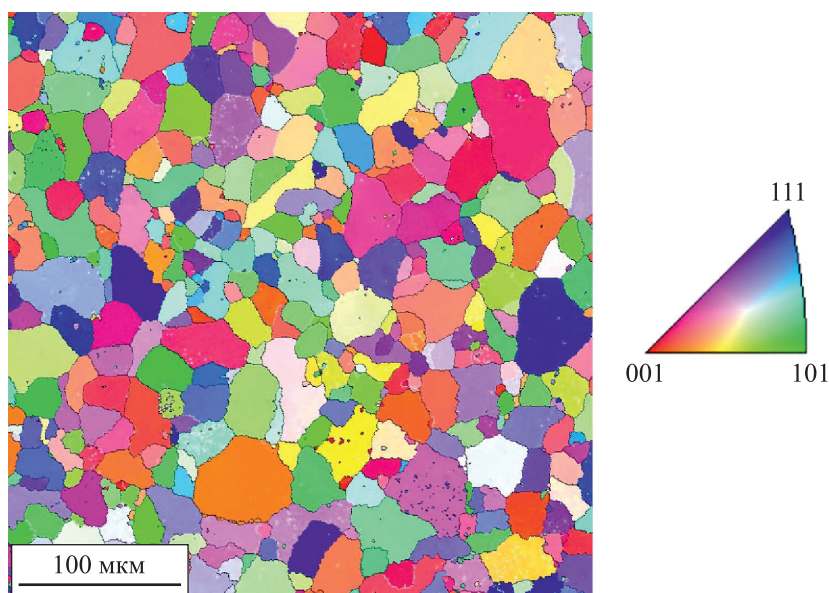


Рис. 1. Зеренная структура алюминий-магниевого сплава АМг6, полученная методом дифракции обратно рассеянных электронов

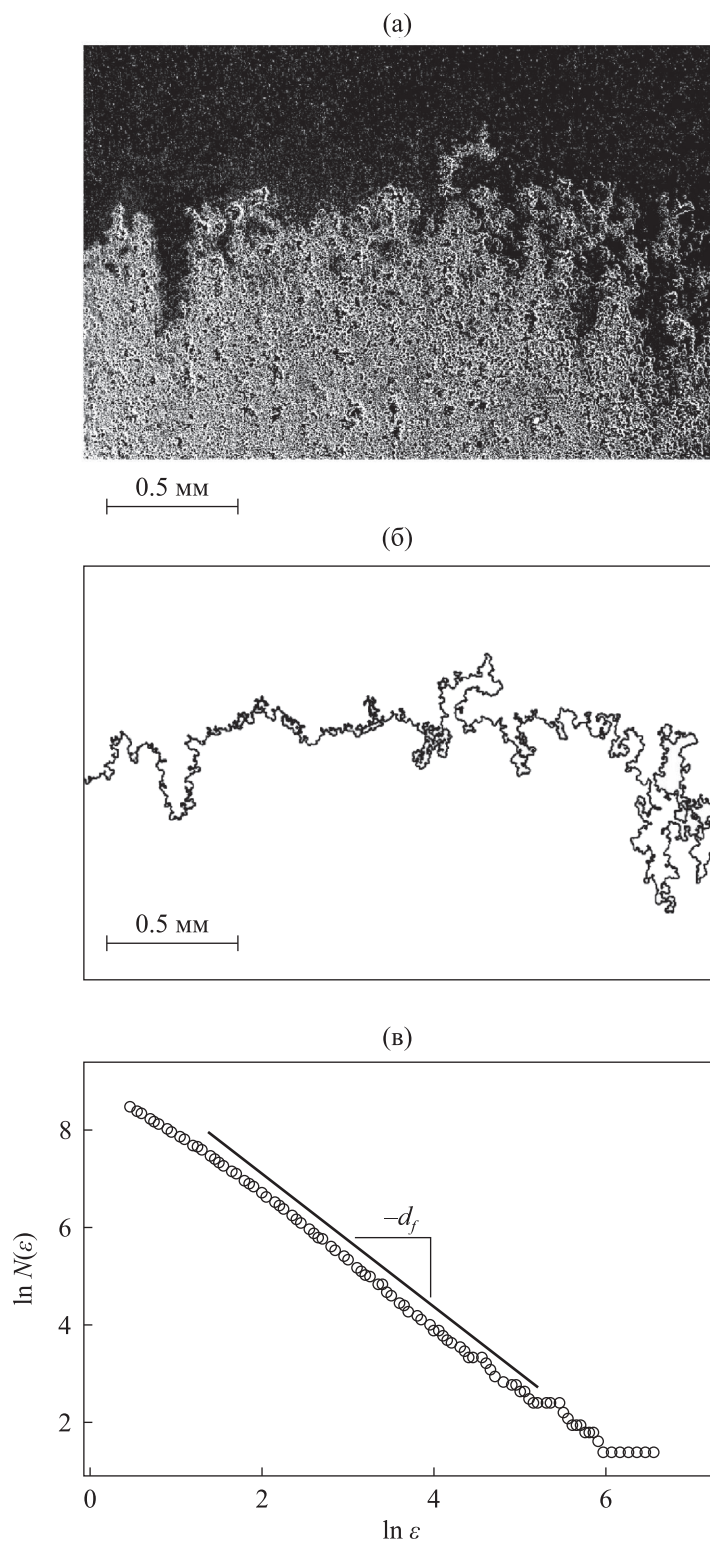


Рис. 2. Результаты компьютерной обработки изображения фронта травления поверхности сплава АМг6 30%-ным раствором HCl: а) фрагмент картины травления, полученный с помощью микроскопа di Innova; б) контур травления, выделенный компьютерной программой с использованием пакета MATLAB; в) зависимость в двойных логарифмических координатах количества квадратов, покрывающих контур, от стороны квадрата ε . Линейная аппроксимация этой зависимости дает фрактальную размерность $d_f = 1.32 \pm 0.02$

В качестве агрессивной среды использовался 30%-ный раствор соляной кислоты, активно реагирующий с алюминием в соответствии с реакцией: $2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$. На поверхность плоского образца сплава АМг6 наносили каплю раствора соляной кислоты при комнатной температуре. После ее высыхания проводили микроструктурные исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) di Innova SPM. На рис. 2, а показана типичная СЭМ-фотография конечной границы коррозионного фронта. Для выполнения фрактального анализа сначала выделяли контур травления с помощью оригинальной компьютерной программы обработки изображения, использующей MATLAB и пакет Image Processing [Gonzalez, 2018]. Контур травления определялся как геометрическое место точек максимального градиента уровня яркости полутонового изображения картины травления, представленной на рис. 2, а. Фрагмент контура травления показан на рис. 2, б. Затем вычисляли фрактальную размерность d_f (размерность Хаусдорфа–Безиковича) с помощью метода «боксы каунтинг» по формуле [Edgar, 2004]

$$d_f \sim -\frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln \varepsilon}, \quad (1)$$

где $N(\varepsilon)$ — минимальное количество «боксов» (квадратов) со стороной ε , покрывающих данный контур. На рис. 2, в представлена зависимость $N(\varepsilon)$ в двойных логарифмических координатах. Наклон линейной аппроксимации этой зависимости дает значение фрактальной размерности $d_f = 1.32 \pm 0.02$. Таким образом, экспериментальные исследования морфологии конечного контура травления поверхности сплава АМг6 30%-ным раствором соляной кислоты показал, что этот контур представляет собой фрактал со скейлингом около двух порядков по линейной шкале с размерностью, близкой к размерности фронта градиентной перколяции, равной $4/3$ [Feder, 1988]. Это обстоятельство позволяет использовать идеи и методы теории перколяции для моделирования процесса растворения металла в кислоте.

3. Математическая модель растворения металла в жидкой среде

В предлагаемой дискретной компьютерной модели растворения металла в агрессивной жидкой среде (кислоте) учитывались следующие структурные и физико-химические факторы: 1) структура поликристаллического сплава задавалась при помощи многоугольников Вороного, каждый из которых разбивался на более мелкие расчетные ячейки; 2) каждой расчетной ячейке приписывалась коррозионная прочность, зависящая в основном от кристаллографической ориентацией зерна; 3) травящий раствор характеризуется активностью, определяемой концентрацией частиц кислоты в растворе; 4) химическая реакция задается при помощи вероятности растворения ячеек твердого тела, которая зависит от активности раствора кислоты и коррозионной прочности данной ячейки; 5) в ходе протекающей химической реакции уменьшается число частиц кислоты, что приводило к снижению активности раствора кислоты и, как следствие, затуханию реакции.

В рассматриваемой модели время течет дискретно и измеряется количеством итераций расчета. Предполагается, что диффузионный перенос частиц кислоты к фазовой границе «раствор–металл» происходит значительно быстрее процесса растворения металла, поэтому концентрация раствора остается постоянной на временном интервале, соответствующем одной итерации расчета. Кроме того, в модели не учитываются капиллярные явления, связанные с влиянием поверхностного натяжения на разрушение металла в жидкой среде, т. е. эффектом Ребиндера.

Привлекательность метода диаграмм Вороного [Aurenhammer, 1991] связана в основном с его использованием для моделирования структуры сплавов с различным распределением зерен по размеру путем варьирования параметров зеренной структуры. На первом этапе рас-

четная область размером 500×500 мкм разбивалась на многоугольники Вороного следующим образом [Madrigal-Canoa et al., 2019]. Исследуемая область покрывалась конечным случайным числом окружностей, диаметр которых являлся случайной величиной, имеющей распределение Пуассона с математическим ожиданием, равным среднему размеру зерна, до тех пор, пока покрытая площадь становилась не менее 90 % общей площади расчетной области. Внутри каждой окружности случайным образом выбиралась точка, находящаяся внутри расчетной области. На основе выбранных точек при помощи встроенной в MATLAB функции строилась диаграмма Вороного. В результате получалась сетка из многоугольников Вороного, в которой распределение многоугольников по площади было схоже с распределением по размеру зерен в поликристаллическом сплаве АМг6. На втором этапе вся расчетная область покрывалась равномерной квадратной сеткой. В дальнейшем каждый квадрат будем называть расчетной ячейкой. Среднее количество таких ячеек, приходящееся на одно зерно поликристалла, обозначим через k . При небольших значениях k возможна меньшая анизотропия пространства, что приводит к зависимости получаемых результатов от масштаба расчетной сетки. Как показали расчеты, при $k > 390$ результаты моделирования перестают зависеть от коэффициента разбиения k . Таким образом, принимая $k = 400$ и средний диаметр зерна равным 10 мкм, получаем расчетные ячейки размером 0.5 мкм (в \sqrt{k} раз меньше размера зерна).

Каждая ячейка разбиения характеризуется безразмерной величиной w_j — прочностью ячейки по отношению к травлению. Этот параметр показывает относительное время, которое требуется для коррозионного разрушения конкретной ячейки при постоянной активности травящего раствора: чем выше параметр w_j , тем большее время необходимо для разрушения конкретной ячейки. Величина w_j зависит от нескольких факторов. Во-первых, известно, что для зерен с различной кристаллографической ориентацией скорость коррозионного разрушения может отличаться в несколько раз [Brewick et al., 2017; Brewick et al., 2019; Madrigal-Canoa et al., 2019]. Для учета этого фактора предполагалось, что прочность w_j каждого зерна имеет нормальное распределение, подобное кристаллографической ориентации зерен сплава. Во-вторых, структура индивидуальных зерен неоднородна (наличие включений в сплавах Al–Mg, блочной структуры в отожженных сплавах, неоднородной дислокационной структуры в зонах локализованной пластической деформации и т. д.). Другой случайной величиной является распределение на поверхности образца микроразрывов оксидной пленки, образованных в результате коррозионного разрушения. Эти факторы были заданы умножением значений w_j на случайные числа, подчиняющиеся нормальному распределению с математическим ожиданием, равным единице, и среднеквадратичным отклонением α . Наконец, ячейки, лежащие на границах зерен, обеднены легирующими элементами, что приводит к локальному уменьшению их коррозионной прочности. В рамках модели данное уменьшение было задано снижением величины w_j на β %. Параметры α и β были найдены при сопоставлении результатов моделирования с экспериментальными данными. Конечные значения w_j были нормированы в диапазоне $0 \leq w_j \leq 1$. Таким образом, была получена структура, изображенная на рис. 3, где различным уровнем серого тона показана различная коррозионная прочность каждой ячейки твердого тела: чем светлее область — тем больше величина коррозионной прочности, и наоборот.

Будем полагать, что активность травителя A — безразмерная величина, в любой момент времени t линейно зависящая только от концентрации частиц кислоты: $A_t = \gamma C_t$, где C_t — концентрация кислоты, равная отношению количества частиц кислоты N_t к объему раствора (в двумерном случае — площади), а γ — размерный коэффициент (с размерностью площади), значение которого принято равным единице. В случае растворения на t -й итерации n_t ячеек твердого тела количество частиц кислоты снижается на такое же количество. Таким образом,

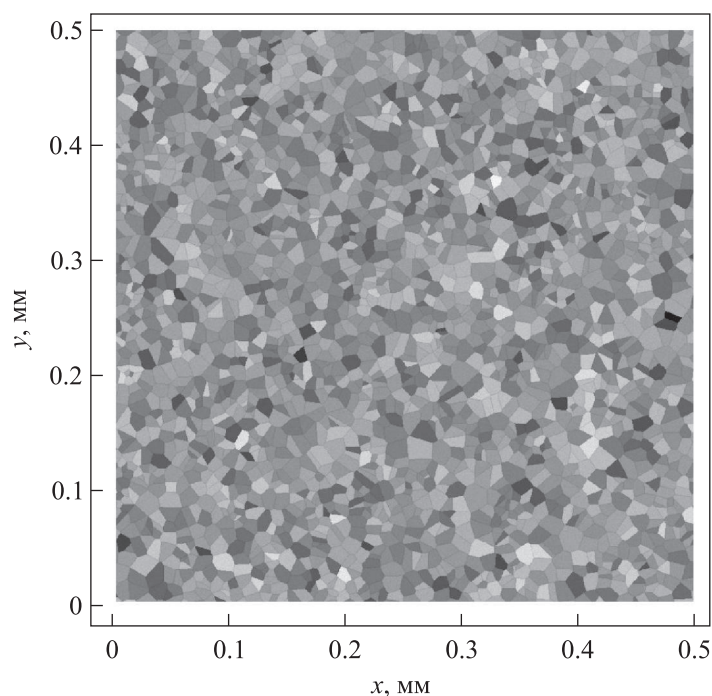


Рис. 3. Моделирование поликристаллической структуры алюминиевого сплава при помощи многоугольников Вороного

к t -й итерации остается $N_t = N_0 - \sum_{i=1}^t n_i$ активных частиц кислоты, и активность раствора на следующей итерации расчета может быть выражена как

$$A_{t+1} = \gamma C_t = \gamma \frac{N_t}{V} = \gamma \frac{N_0 - \sum_{i=1}^t n_i}{V} = A_0 \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^t n_i}{N_0} \right), \quad (2)$$

где A_0 и N_0 — начальная активность раствора и начальное количество частиц кислоты соответственно. Варьируя данные параметры в формуле (2), можно контролировать активность травителя и, следовательно, длительность процесса коррозии и глубину травления.

Как известно, химическая реакция растворения металла в кислоте является термоактивационным процессом, поэтому для его моделирования будем использовать вероятностный подход. Обозначим через S_t множество ячеек разбиения, занятых твердым телом и контактирующих (имеют общую сторону) как минимум с одной ячейкой раствора кислоты на t -й итерации расчета. Ячейки этого множества образуют границу коррозионного фронта и потенциально могут быть растворены в ходе протекающей химической реакции. Среднее количество итераций расчета, необходимых для полного растворения конкретной j -й ячейки из множества S_t , обозначим через τ_j . Тогда вероятность растворения этой ячейки на каждой итерации расчета (при неизменной активности кислоты) будет равна $p_j = 1/\tau_j$. Эта вероятность, зависящая от активности раствора травителя A и коррозионной прочности ячейки w_j , задавалась в модели с использованием функции ошибок

$$p_j = \frac{1}{8} \left\{ \operatorname{erf} \left[\lambda (A - w_j) \right] + 1 \right\}. \quad (3)$$

Так как на квадратной сетке ячейка твердого тела может быть окружена максимально четырьмя ячейками кислоты и химическая реакция между ячейками проходит независимо, то верхний предел вероятности растворения ограничен величиной 0.25. Поэтому принималось, что в зависимости от разности $A - w_j$ вероятность p_j может принимать значения в диапазоне $0 \leq p_j \leq 0.25$. Параметр λ в формуле (3) характеризует скорость затухания химической реакции. Чем выше λ , тем быстрее затухает химическая реакция при снижении концентрации раствора кислоты. Функция (3) при различных значениях параметра λ представлена на рис. 4. В предельном случае при $\lambda \rightarrow \infty$ выражение (3) превращается в ступеньку Хевисайда высотой 0.25. Это приводит к тому, что кислота растворяет только те ячейки твердого тела, коррозионная прочность которых ниже активности раствора кислоты, т. е. $A > w_j$.

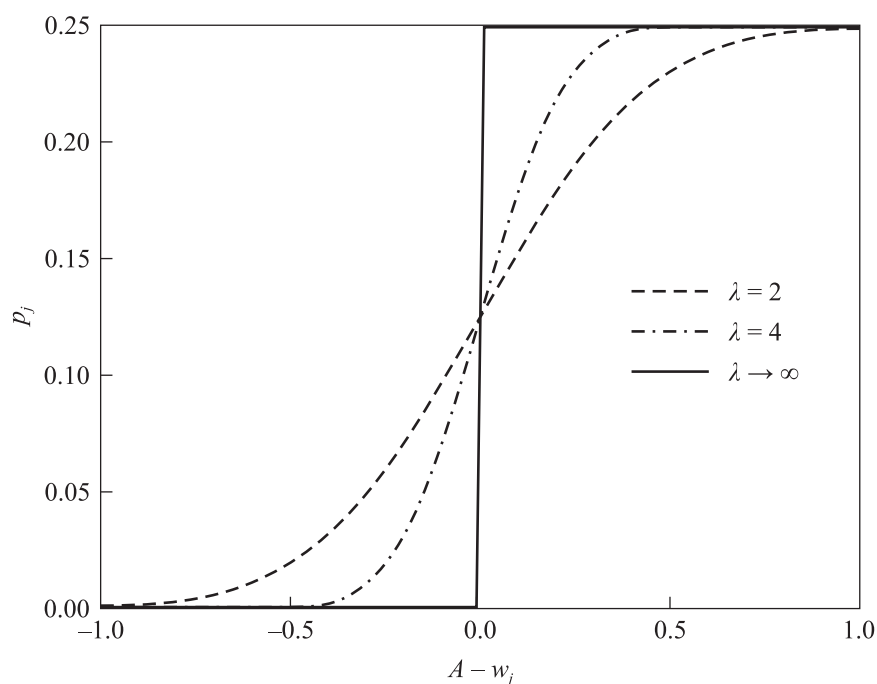


Рис. 4. Функция (3), определяющая вероятность растворения ячейки p_j на конкретной итерации расчета при различных значениях параметра λ , характеризующего скорость затухания химической реакции при снижении концентрации раствора

Вышеописанный алгоритм численного расчета процесса коррозионного разрушения был реализован при помощи программного кода, написанного на языке MATLAB. Количественно рассчитывались временные зависимости основных характеристик коррозионного процесса: скорости коррозии u_t , глубины \bar{x}_t и ширины σ_t коррозионного фронта, общей массы растворенного металла m_t , а также фрактальной размерности коррозионного фронта d_f . Под скоростью коррозии u_t принято понимать уменьшение массы образца в единицу времени. В рамках рассматриваемой модели скорость коррозии пропорциональна n_t — количеству ячеек твердого тела, растворенных за одну расчетную итерацию на всей расчетной области, содержащей 10^6 ячеек. Глубина коррозии рассчитывалась как средняя координата \bar{x}_t , отсчитанная от начальной границы раздела, всех ячеек, принадлежащих границе коррозионного фронта, т. е. множеству S_t :

$$\bar{x}_t = |S_t|^{-1} \sum_{j \in S_t} x_j, \quad (4)$$

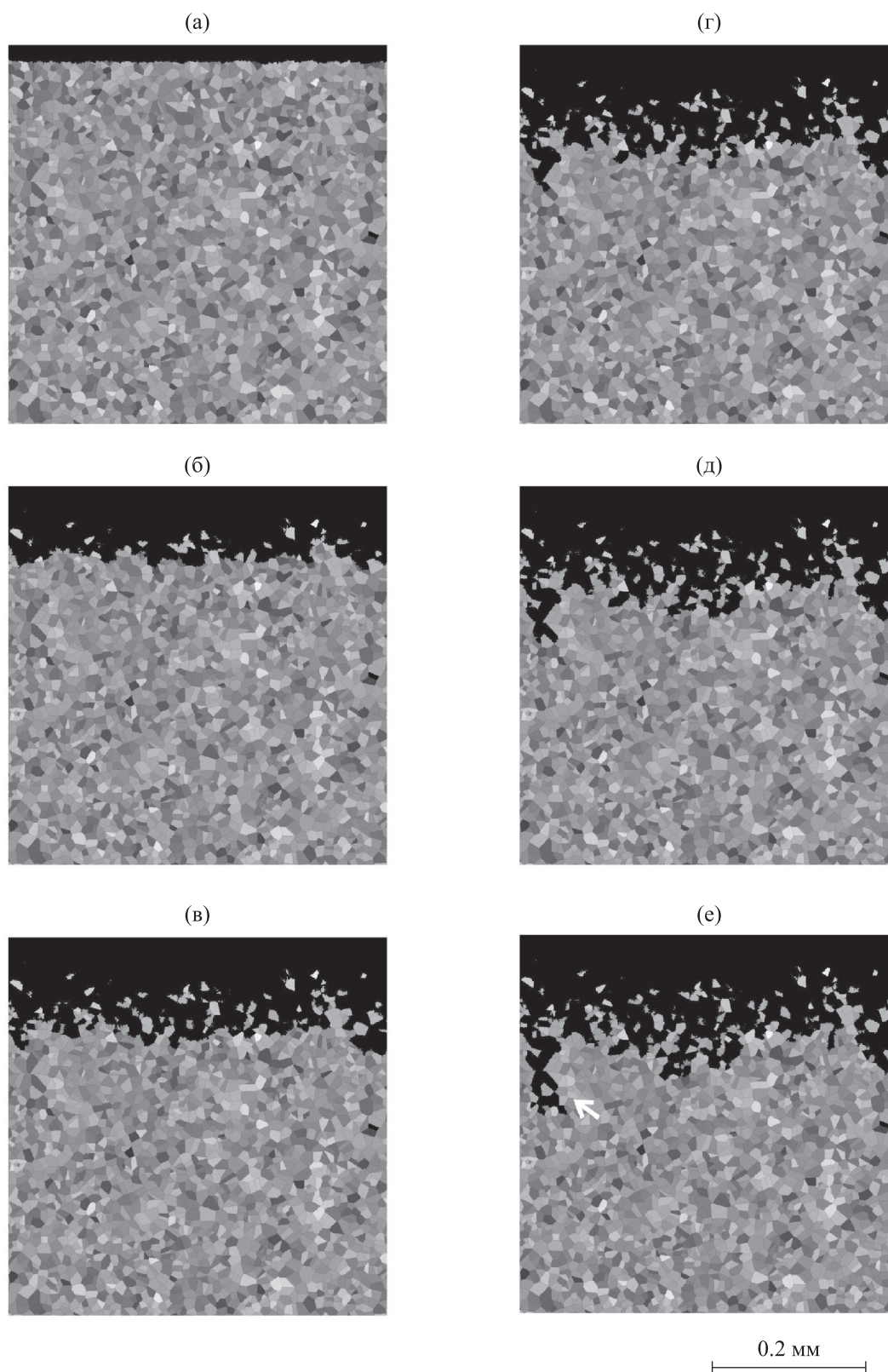


Рис. 5. Временная эволюция поверхности в процессе коррозионного разрушения. Кадры получены после 100 (а), 500(б), 1000 (в), 1500 (г), 2000 (д), 2500 (е) итераций расчета. Алюминиевый сплав находится в нижней области. Черным цветом показан раствор кислоты. На рис. 5, е стрелкой отмечен лидирующий фьрд

где $|S_t|$ — общее количество ячеек твердого тела, принадлежащих фазовой границе в момент времени t . Ширина коррозионного фронта σ_t определялась как среднеквадратичное отклонение координат ячеек твердого тела, принадлежащих коррозионному фронту:

$$\sigma_t = \left[|S_t|^{-1} \sum_{j \in S_t} x_j^2 - \left(|S_t|^{-1} \sum_{j \in S_t} x_j \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Наконец, растворенная масса m_t рассматривалась как количество ячеек твердого тела, удаленных в раствор к моменту времени t в ходе химической реакции

$$m_t = \sum_{i=1}^t n_i. \quad (6)$$

Для количественной характеристики морфологии коррозионного фронта рассчитывали его фрактальную размерность d_f по формуле (1).

4. Результаты численного эксперимента

Временная эволюция коррозионного фронта представлена на рис. 5. Черные клетки представляют собой раствор кислоты, серые — поликристаллический сплав, где оттенком, как и ранее, отражена коррозионная прочность. Рис. 5, *a–e* представляют промежуточные морфологии коррозионного фронта. С течением времени активность раствора кислоты снижается из-за протекающей химической реакции, что приводит к замедлению процесса растворения твердого тела и образованию шероховатой границы коррозионного фронта. Конечная морфология, полученная через 2500 итераций расчета, показанная на рис. 5, *e*, представляет собой фрактальную структуру.

Как отмечалось, процесс травления рассматривается как стохастический процесс отрыва ячеек и/или их агрегатов от границы твердого тела и перехода их в раствор, где они исчезают (растворяются) через некоторое количество итераций, т. е. спустя случайный временной интервал. Моделирование показывает, что в ходе коррозионного процесса вблизи поверхности алюминиевого образца в растворе кислоты формируется сложная пространственная структура твердых островков с широким распределением по линейным размерам от размера ячейки (0.5 мкм) до максимального размера агрегата из нескольких зерен (~ 30 мкм), со средним размером около 7 мкм. В результате множественных отрывов этих островков образуется ломанная береговая линия твердого тела, которая включает множество впадин (фьордов) с соответствующим широким распределением их размеров и площадей (см. рис. 5). Расчеты по формуле (1) бокс-размерности показывают, что на любой итерации (т. е. в любой момент времени) при $t > 100$ эта береговая линия представляет собой фрактал.

Зависимость от времени размерности коррозионного фронта представлена на рис. 6. Как видно из рис. 5 и 6, в ходе травления происходит морфологический переход от евклидовой формы (исходно гладкой) поверхности сплава с размерностью $d_f = 1$ к фрактальной форме с дробной размерностью d_f , которая сначала возрастает в активной фазе коррозионного процесса, а по мере его затухания вследствие истощения конечного объема травителя выходит на уровень около 1.3. Скачки на графике фрактальной размерности в большинстве случаев связаны с отделением от фазовой границы кластеров из зерен, коррозионная прочность которых превышала среднюю. В конечной стадии процесса фрактальная размерность оставалась постоянной, претерпевая лишь незначительные изменения. Конечная фрактальная размерность коррозионного фронта, как показали расчеты, равна $d_f = 1.33 \pm 0.01$. Это значение, с одной стороны, находится в хорошем согласии с размерностью реального фронта травления $d_f = 1.32 \pm 0.02$

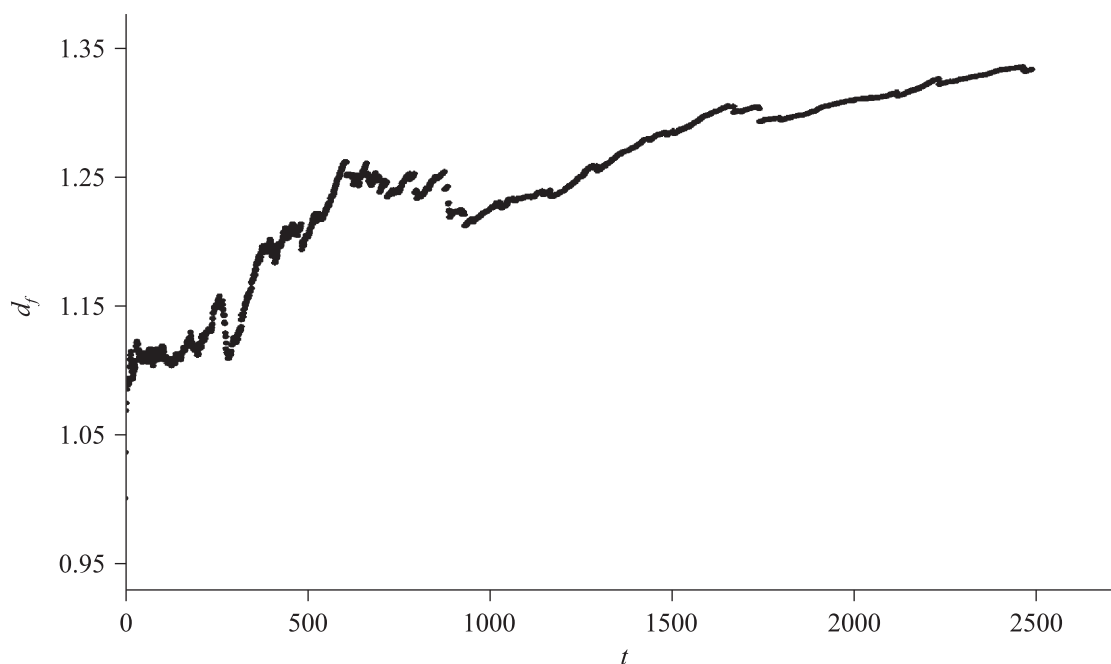
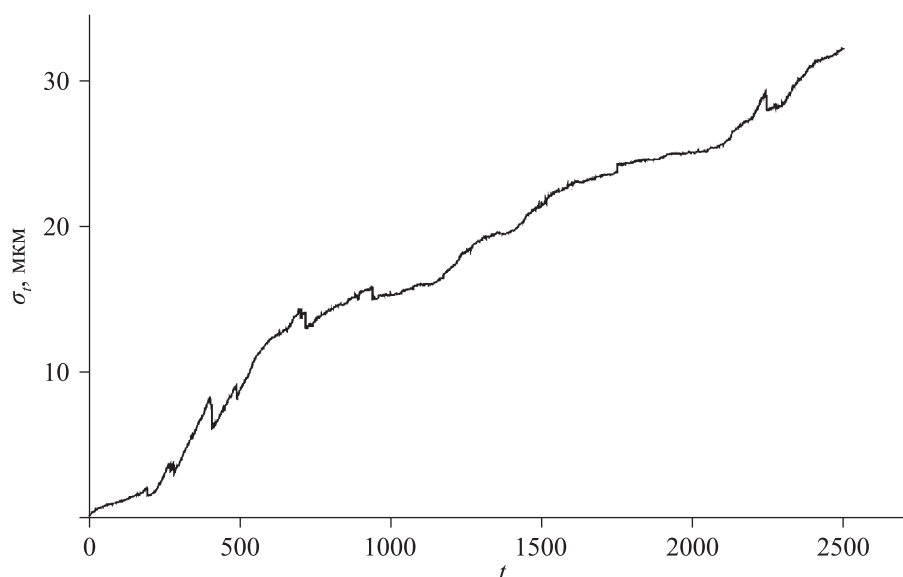


Рис. 6. Временная зависимость фрактальной размерности коррозионного фронта. Конечное значение фрактальной размерности $d_f = 1.33 \pm 0.01$

(см. рис. 2), а с другой — совпадает с размерностью фронта градиентной перколяции, равной $4/3$ [Feder, 1988].

На оптическом уровне морфологический переход от евклидовой к фрактальной форме коррозионного фронта выглядит как переход в ходе травления от оптически гладкой к шероховатой поверхности алюминиевого образца. Действительно, примерно до $t \approx 30$ глубина впадин на береговой линии не превышает 0.8 мкм, что соизмеримо с длиной волны видимой области спектра. Поэтому на начальной стадии поверхность еще оптически гладкая. С ростом количества итерации среднеквадратичное значение σ_t ширины коррозионного фронта возрастает и выходит на насыщение на последней, затухающей стадии процесса до максимального значения, равного около 30 мкм (рис. 7). Поэтому конечная фрактальная морфология соответствует оптически шероховатой поверхности. Отметим, что скачки на зависимости σ_t связаны с образованием кластеров твердого тела, полностью окруженных раствором кислоты, которые не учитывались при выделении границы коррозионного фронта.

Важно подчеркнуть, что в ходе формирования фрактального коррозионного фронта в его структуре спонтанно образуется лидирующий, гигантский фьорд, размер которого на несколько порядков (в нашем примере — на 2.5 порядка) превышает размер ячейки травления и более чем на порядок — средний размер зерна. Действительно, на рис. 5, *e* в структуре конечной морфологии наблюдается фьорд глубиной около 150 мкм, что в 300 раз превышает размер ячейки травления и значительно превышает (в разы) размеры самых крупных твердых островков, отделившихся в жидкий раствор. Рост лидирующего фьорда дает незначительный вклад в интегральные характеристики коррозионного процесса, такие как средняя глубина коррозии и общая масса растворенного материала, и вызывает появление небольшого скачка на заключительной стадии эволюции ширины коррозионного фронта, приблизительно после 2200 итерации (рис. 7). Вместе с тем проблема формирования лидирующего фьорда особенно важна в условиях коррозии под напряжением, как концентратора максимальных внутренних напряжений в твердом теле, способного вызвать внезапное разрушение корродирующей конструкции или изделия. В зависимости от уровня приложенного напряжения локальные напряжения вблизи вершины лидирующего фьорда могут превысить напряжения срабатывания дислокационно-

Рис. 7. Временная зависимость ширины коррозионного фронта σ_t

го источника или напряжения зарождения микротрещины. В первом случае возрастает вероятность формирования дислокационной полосы деформации [Shibkov et al., 2020], а во втором — развитие магистральной трещины. Формирование гигантского фьорда свидетельствует о перколяционной природе рассматриваемого процесса и является предметом отдельного исследования, выходящего за рамки настоящей работы.

Результаты моделирования показали, что динамика воздействия агрессивной среды на поликристаллический сплав состоит из трех стадий. На начальной стадии процесса, когда активность кислоты A превосходит среднюю коррозионную прочность ячеек $\langle w_j \rangle$, скорость коррозии u_t и скорость движения фазовой границы $v_t = \bar{x}_t - \bar{x}_{t-1}$ оставались почти постоянными. На этой стадии, отмеченной на рис. 8 областью I, фазовая граница остается оптически гладкой, с размерностью, близкой к единице.

В ходе химической реакции растворения металла ее активность снижается вследствие конечности объема раствора кислоты, и, когда активность кислоты A достигает среднюю коррозионную прочность $\langle w_j \rangle$, процесс переходит в стадию II. На этой стадии зависимость скорости коррозии от микроструктуры проявлялась наиболее явно. Разница в коррозионной прочности ячеек все больше влияет на вероятность p_j и, следовательно, на время растворения ячеек. Это приводит к избирательному травлению преимущественно зерен с низкой коррозионной прочностью и увеличивает шероховатость границы, что отражается на росте ее ширины σ_t , рассчитанной по формуле (5) (см. рис. 7). Увеличение времени растворения некоторых зерен, чья коррозионная прочность больше средней, приводило к образованию кластеров, полностью окруженных раствором кислоты. Их растворение продолжается, однако происходит значительно медленнее, чем растворение ячеек фазовой границы. Отделение этих кластеров от коррозионного фронта вызывает появление скачков на временной зависимости ширины фазовой границы. Типичная морфология стадии II представлена на рис. 5, б, в. Стадия III наступает, когда активность кислоты становилась меньше средней коррозионной прочности ячеек: $A < \langle w_j \rangle$. Приближение концентрации кислоты к квазиравновесной приводит к стремлению к нулю скорости коррозии (см. рис. 8). Дальнейший медленный процесс растворения незначительно влияет на морфологию фазовой границы, фрактальная размерность которой приближается к конечной: $d_f \approx 1.3$ (см. рис. 5, г-е и рис. 6).

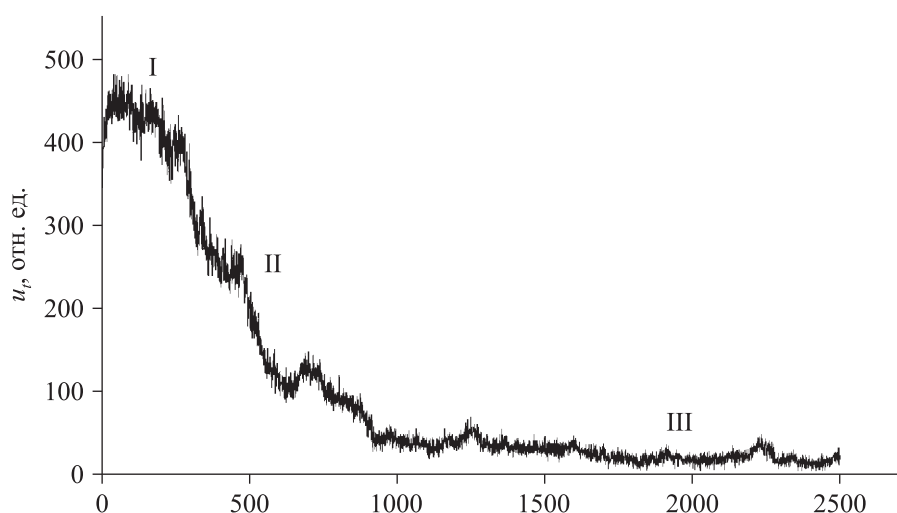


Рис. 8. Скорость коррозии u_t , выраженная через количество ячеек твердого тела, растворившихся за одну итерацию расчета. Выделены три стадии: I — активность кислоты высокая, скорость коррозии остается преимущественно постоянной, II — снижение концентрации кислоты приводит к значительному снижению скорости коррозии, III — квазистационарный режим, в котором морфология фазовой границы остается практически неизменной

Эволюция глубины коррозии \bar{x}_t и потери массы корродирующего металла m_t , рассчитанных по формулам (4) и (6) соответственно, представлена на рис. 9, а, б соответственно. Как и ожидалось, эти временные зависимости хорошо коррелируют с высоким коэффициентом корреляции $r = 0.9982$, рассчитанным с помощью пакета программ MATLAB. Полученную в численном эксперименте временную зависимость растворенной массы аппроксимировали уравнением Колмогорова–Джонсона–Мейла–Аврами (КДМА), используемым для моделирования топохимических реакций, в частности роста кристаллической фазы из расплава или раствора и т. д. [Christian, 1975]:

$$\xi(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n], \quad (7)$$

где $\xi(t)$ — степень фазового превращения, K — кинетический коэффициент, зависящий от температуры согласно уравнению Аррениуса, n — показатель Аврами [Avrami, 1939]. Учитывая, что растворение кристалла относится к топохимическим процессам, во многих аспектах обратимым по отношению к кристаллизации из раствора [Sangval, 1987], то под $\xi(t) = m_t / m_0$ следует понимать относительную массу новой фазы, где m_t и m_0 — текущая (т. е. зависящая от t) и конечная масса растворенного металла соответственно. Вводя далее постоянную времени коррозионного процесса $\tau = K^{-1}$, получим выражение

$$\xi(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right], \quad (8)$$

известное как интегральное распределение Вейбулла [Weibull, 1951]. Для оценки показателя n из численного эксперимента сначала прологарифмируем дважды выражение (8):

$$n \ln t - n \ln \tau = \ln[-\ln(1 - \xi)]. \quad (9)$$

Из рисунка следует, что до 750-й итерации ($\ln 750 = 6.62$) зависимость $\ln[-\ln(1 - \xi)]$ от $\ln t$ — линейная, с угловым коэффициентом, равным показателю Аврами n . Для его оценки использовали линейный регрессионный анализ, выполненный с помощью программы Microsoft

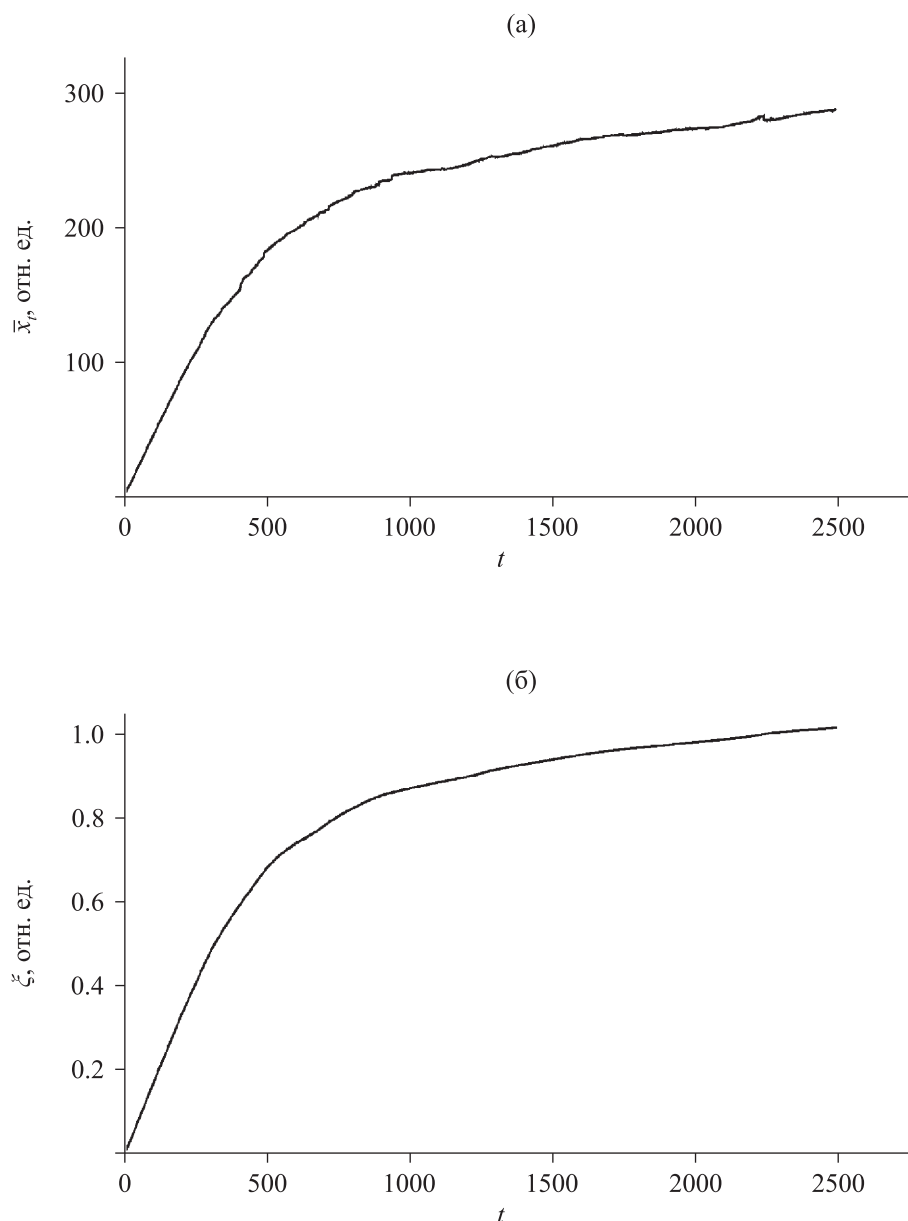


Рис. 9. Временные зависимости глубины коррозии \bar{x}_r (а) и относительной массы ξ растворенного металла (б). Коэффициент корреляции между этими зависимостями $r = 0.9982$

Excel (см. приложение). Результаты регрессионного анализа в соответствии с формулой (9), показанные на рис. 10 сплошной линией, дают оценку показателя $n = 1.11$ и коэффициента корреляции между теорией КДМА и численным экспериментом $r = 0.9995$ на данном временном интервале. Отклонение от линейной зависимости (9) наблюдается после 750-й итерации, т. е. на затухающей стадии III, которая характеризуется медленным травлением наименее прочных зерен раствором кислоты, истощенным по истечении активных стадий I и II. Результаты линейной регрессии, выполненной для всего процесса, соответствуют значению показателя Аврами $n = 0.99$ с коэффициентом корреляции 0.9934.

Поскольку уравнение (7) применимо ко многим топохимическим превращениям, то зачастую на основании оценки показателя Аврами n делаются выводы о механизме превращения. Отметим, что в статистической теории кристаллизации металлов Колмогоров предложил рассматривать два механизма роста кристаллов: 1) кристаллы (зерна) растут от латентных зароды-

шей, имеющих в объеме, и в ходе роста новые зародыши не возникают; 2) в ходе кристаллизации скорость роста новых зародышей сохраняется постоянной [Kolmogorov, 1937]. Согласно Диммлеру [Dimmler et al., 1995], в первом случае $n = D$, где D — размерность домена новой фазы, во втором — $n = D+1$. В случае суперпозиции этих механизмов размерность D может быть дробной в интервале от D до $D + 1$. В настоящей модели размерность растворяемых доменов (квадратных ячеек и зерен в виде многоугольников Вороного), очевидно, равна единице в соответствии с формулой Мандельброта $P \sim A^{D/2}$, где P и A — периметр и площадь домена соответственно [Feder, 1988]. Поэтому полученная оценка $n = 1.11$ соответствует сценарию превращения преимущественно по первому механизму, когда растворение ячейки происходит за счет активации и роста латентных зародышей на поверхности любой (исходной и новой) ячейки.

Для подтверждения достоверности полученных выводов были проведены дополнительные численные эксперименты по приведенному выше алгоритму и результаты сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Показатель Аврами и фрактальная размерность коррозионного фронта для серии численных экспериментов*

Номер численного эксперимента	d_f	n (750)	r	n (2500)	r
1	1.3397	1.1129	0.9995	1.0205	0.9845
2	1.3497	1.1122	0.9999	1.0223	0.9914
3	1.3228	1.1143	0.9995	1.0156	1.0023
4	1.3229	1.1099	0.9995	1.0278	0.9894
5	1.2987	1.1145	0.9995	1.0147	0.9943
6	1.3402	1.1087	0.9993	0.9934	0.9904
7	1.3011	1.1122	0.9996	1.0156	1.0023
8	1.328	1.0962	0.9996	0.9889	0.9875
9	1.3294	1.0995	0.9992	1.0103	0.9972
10	1.2934	1.1293	0.9999	1.0048	0.9973
11	1.2906	1.0824	0.9991	1.0197	0.9923
12	1.3114	1.1115	0.9999	1.0160	0.9965
13	1.3397	1.1247	0.9998	1.0312	0.9964
14	1.3521	1.1199	0.9995	1.0243	0.9933
15	1.3406	1.1085	0.9995	0.9965	0.9924
16	1.2883	1.1147	0.9999	1.0070	0.9884
17	1.3547	1.1052	0.9994	1.0268	0.9884
18	1.3247	1.1347	0.9999	1.0349	1.0013
19	1.2933	1.1019	0.9992	1.0317	0.9964
20	1.3421	1.1094	0.9996	0.9994	0.9844
Средн. значения	1.32317	1.11113	0.999565	1.01507	0.99332
Ср. кв. откл.	0.022216	0.011488	0.000254	0.01328	0.0054
Доверительный интервал	1.311133	1.104905	0.999427	1.00787	0.99039
	1.335207	1.117355	0.999703	1.02227	0.99625

* r — коэффициент корреляции между теорией КДМА по формуле (8) и численным экспериментом, n (750) — показатель Аврами на интервале, соответствующем I и II стадиям (до момента $t = 750$) коррозионного процесса, n (2500) — для всего процесса. Нижняя и верхняя границы доверительного интервала рассчитаны при уровне надежности 0.95

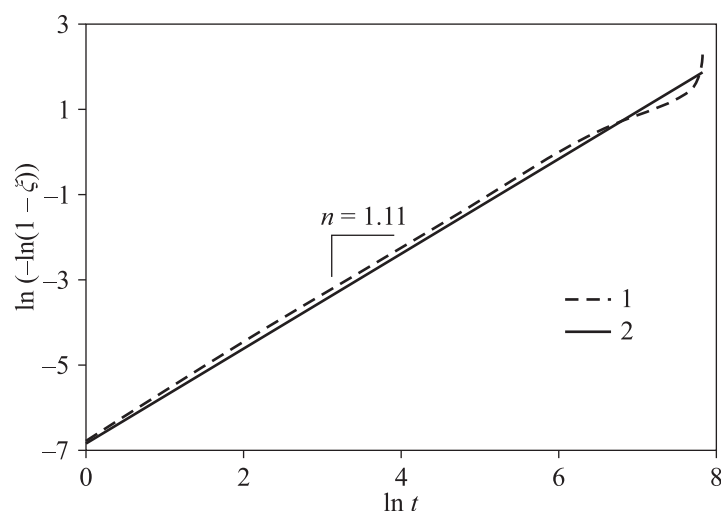


Рис. 10. Результаты регрессионного анализа кинетики относительной массы растворенного металла в координатах $\ln[-\ln(1 - \xi)] - \ln t$: 1 — результата численного моделирования, 2 — модель КДМА. Для наглядности графики 1 и 2 смещены по оси ординат на величину 0.1

Из таблицы 1 следует хорошая воспроизводимость основных результатов численного эксперимента: для всего процесса длительностью 2500 итераций $d_f = 1.323 \pm 0.022$, $n = 1.015 \pm 0.013$, $r = 0.9933 \pm 0.0054$. Более высокая корреляция между моделью КДМА и численным экспериментом выявлена на интервале от начала процесса до 750 итерации, соответствующем I и II стадиям коррозионного процесса: $n = 1.1111 \pm 0.0115$ и $r = 0.9995 \pm 0.0002$. Как отмечалось, при анализе отдельного эксперимента отклонение происходит на затухающей стадии III, характеризующейся растворением наименее прочных зерен травителем, истощенным в результате протекания наиболее активных первых двух стадий коррозионного процесса. Таким образом, в целом можно сделать вывод о хорошем статистическом согласии результатов двадцати численных экспериментов с теорией КДМА. Из результатов работы следует, что коррозия металла в жидкой агрессивной среде представляет новый пример процесса, кинетика которого описывается моделью КДМА.

В заключение отметим, что фрактальная морфология появляется одновременно с замедлением процесса травления, когда скорость коррозии стремится к нулю. В конце процесса раствор достигает равновесной концентрации. Процесс формирования фрактальной границы раздела останавливается за конечное время, поскольку объем и химический потенциал раствора конечны, что отличает этот процесс от обычного фрактального роста типа диффузионной агрегации частиц [Witten, Sander, 1983], перколяции вытеснения [Feder, 1988], неравновесного роста кристалла из расплава [Abel et al., 1997; Shibkov et al., 2003] и электрического пробоя диэлектрика [Sawada et al., 1982].

5. Заключение

В настоящей работе проведены численные и экспериментальные исследования коррозионного процесса — химического растворения поликристаллического металла в растворе кислоты. Разработана математическая модель коррозионного воздействия жидкой агрессивной среды на твердое тело, учитывающая особенности поликристаллической структуры металлического сплава. Мелкозернистая структура металла моделировалась диаграммой Вороного, в которой каждый многоугольник соответствует отдельным зернам поликристалла. В модели учитывалось, что различные зерна имеют различные скорости разрушения вследствие анизотропии их коррозионных потенциалов. Численный расчет проводился при помощи дискретной модели на основе клеточного автомата. Численно рассчитывались эволюция формы коррозионного фрон-

та, его фрактальной размерности и временные зависимости основных характеристик коррозионного процесса: растворенной массы металла, скорости коррозии, глубины и ширины коррозионного фронта.

Выявлен морфологический переход от евклидовой (оптически гладкой) к фрактальной (шероховатой) геометрии фазовой границы. Конечная фрактальная размерность границы $d_f = 1.323 \pm 0.002$ хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований фронта травления промышленного алюминий-магниевое сплава АМг6 концентрированным раствором соляной кислоты. Численные исследования позволили установить стадийность коррозионного воздействия по скорости коррозии и эволюции фрактальной размерности коррозионного фронта, а также выявить в его структуре спонтанное формирование «гигантского» фьорда, способного при определенных эксплуатационных условиях вызвать внезапное разрушение материала конструкции или изделия. Обработка результатов моделирования позволила получить аналитическую зависимость от времени растворенной массы металла конечным объемом травителя, которая может быть использована для прогнозирования расхода металла и состояния его поверхности в реальных условиях эксплуатации металлических изделий в агрессивной среде. Из результатов работы следует, что коррозия металла в жидкой агрессивной среде представляет новый пример процесса, кинетика которого описывается моделью Колмогорова–Джонсона–Мейла–Аврами.

Важно подчеркнуть, что компьютерное моделирование коррозионных процессов позволяет изучать процесс химического разрушения в динамике, что для реальных *in situ* экспериментов связано с большими трудностями, поэтому экспериментальная информация о динамике и морфологии коррозионного фронта, как правило, неизвестна. Совершенствование имеющихся и разработка новых методов моделирования дает возможность прогнозировать практически важные характеристики коррозии, такие как глубина травления и масса растворенного металла. Результаты, полученные в настоящей работе, направлены на повышение точности прогнозов коррозионных повреждений. Изменения морфологии образца, происходящие на границе коррозионного фронта, способны негативно сказаться на его прочности и сопротивлении механическим воздействиям. Морфологический анализ, выполненный в работе, открывает новые возможности в прогнозировании одного из наиболее опасных видов коррозии — коррозии под напряжением. Неоднородности поверхности способны выступать в роли концентраторов механических напряжений, тем самым значительно снижая срок эксплуатации изделий в условиях контакта с агрессивной средой.

6. Приложение. Регрессионный анализ кинетики коррозии

Линейный регрессионный анализ кинетики относительной массы растворенного металла проводили на примере отдельного численного эксперимента с использованием готовой реализации линейной регрессии в Microsoft Excel. В качестве исходного линейного уравнения $Y = a + nX$ использовали уравнение (9), принимая $Y = \ln(-\ln(1 - y))$, $b = n \cdot X = \ln(x)$, $a = -n \ln \tau$. Вычисленные значения коэффициенты равны $a = -6.2167$, $b = 0.9919$. Возвращаясь к исходным переменным, получаем значение показателя Аврами $n = 0.9919$ и временной постоянной $\tau = 527$. Уравнение линейной регрессии часто дополняется показателем тесноты связи — линейным коэффициентом корреляции $r = b\sigma_x / \sigma_y$. Его величина для данной модели равна 0.9934. Близость коэффициента корреляции к 1 указывает на тесную линейную связь между признаками. Для оценки качества подбора линейной функции рассчитывается квадрат линейного коэффициента корреляции — коэффициент детерминации. Он характеризует долю дисперсии результативного признака, объясняемую регрессией, в общей дисперсии результирующего признака. Коэффициент детерминации $r^2 = 0.9868$ показывает, что уравнением регрессии объясняется 98.68 % дисперсии результативного признака, а на долю прочих факторов приходится лишь 1.32 %. Оценка качества уравнения регрессии в целом была проведена с помощью

F -критерия Фишера. Фактическое значение F -критерия: $F = 186921$. Табличное значение ($k_1 = 1$, $k_2 = n - 2$, $\alpha = 0.05$): $F_{\text{table}} = 3.845$. Так как фактическое значение значительно превосходит табличное значение: $F_{\text{fact}} > F_{\text{table}}$, то признается статистическая значимость уравнения в целом. Рассчитанная значимость F — вероятность значимости для F критерия — фактически оказалась равной нулю, то есть гипотеза $H_0: b = 0$ отвергается и уравнение считается значимым.

Стандартные ошибки для коэффициентов a и b равны соответственно 0.016 и 0.002. Для проверки значимости коэффициентов использовали критерий p -value. По величине p -value возможно определять значимость коэффициентов, не находя критическое значение t -статистики. Если значение t -статистики велико, то соответствующее значение вероятности значимости мало — меньше 0.05, и можно считать, что коэффициент регрессии значим. И наоборот, если значение t -статистики мало, соответственно, вероятность значимости больше 0.05 — коэффициент считается незначимым. Рассчитанные значения p -value для коэффициентов модели практически равны 0, что позволяет сделать вывод об их значимости. По табличному значению t -критерия Стьюдента (при $\alpha = 0.05$ и числе степеней свободы $n - 2$) $t_{\text{table}} = 1.96$ и оценкам случайных ошибок параметров линейной регрессии рассчитывались доверительные интервалы для коэффициентов a и b : $a^* \in (-6.2477, -6.1857)$, $b^* \in (0.9874, 0.9964)$, что соответствует $\tau^* \in (511, 534)$, $n^* \in (0.9874, 0.9964)$.

Расхождение с линейной зависимостью наблюдается при $t > 750$ ($\ln 750 \approx 6.62$), поэтому дополнительно проводились расчеты для временного интервала от 1-й до 750-й итерации. Для этого интервала коэффициенты $a = -6.7922$ и $b = 1.1078$, что соответствует $n = 1.1078$ и $\tau = 460$. Величина линейного коэффициента корреляции для данной модели $r = 0.9995$. Коэффициент детерминации $r^2 = 0.9991$ показывает, что уравнением регрессии объясняется 99.91 % дисперсии результативного признака, а на долю прочих факторов приходится лишь 0.09 %. Оценка качества уравнения регрессии в целом была проведена с помощью F -критерия Фишера. Фактическое значение F -критерия: $F = 787893$. Табличное значение ($k_1 = 1$, $k_2 = n - 2$, $\alpha = 0.05$): $F_{\text{table}} = 3.854$. Так как $F_{\text{fact}} > F_{\text{table}}$, то признается статистическая значимость уравнения в целом. Рассчитанная значимость F — вероятность значимости для F -критерия — фактически вновь оказалась равной нулю, то есть гипотеза $H_0: b = 0$ отвергается и уравнение считается значимым.

Стандартные ошибки для коэффициентов a и b равны соответственно 0.0071 и 0.0012. Рассчитанные значения p -value для обоих коэффициентов равны 0, что позволяет сделать вывод о значимости коэффициентов a и b . Используя табличное значение t -критерия Стьюдента (при $\alpha = 0.05$ и числе степеней свободы $n - 2$) $t_{\text{table}} = 1.96$, были определены доверительные интервалы для коэффициентов a и b : $a^* \in (-6.8061, -6.7782)$, $b^* \in (1.1023, 1.1072)$, что соответствует $\tau^* \in (454, 465)$, $n^* \in (1.076, 1.080)$.

Список литературы (References)

- Abel T., Brener E., Muller-Krumbhaar H.* Three-dimensional growth morphologies in diffusion-controlled channel growth // *Physical Review E*. — 1997. — Vol. 55. — P. 7789–7792.
- Aurenhammer F.* Voronoi diagrams — a survey of a fundamental geometric data structure // *ACM Computing Surveys*. — 1991. — Vol. 23, No. 3. — P. 345–405.
- Avrami M.* Kinetics of phase change. General theory // *Journal of Chemical Physics*. — 1939. — Vol. 7. — P. 1103–1112.
- Balazs L.* Corrosion front roughening in two-dimensional pitting of aluminum thin layers // *Physical Review E*. — 1996. — Vol. 54. — P. 1183–1189.

- Brewick P. T., DeGiorgi V. G., Geltmacher A. B., Qidwai S. M.* Modeling the influence of microstructure on the stress distributions of corrosion pits // *Corrosion Science*. — 2019. — Vol. 158. — P. 108111.
- Brewick P. T., Kota N., Lewis A. C., DeGiorgi V. G., Geltmacher A. B., Qidwai S. M.* Microstructure-sensitive modeling of pitting corrosion: Effect of the crystallographic orientation // *Corrosion Science*. — 2017. — Vol. 129. — P. 54–69.
- Chen Z., Bobaru F.* Peridynamic modeling of pitting corrosion damage // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. — 2015. — Vol. 78. — P. 352–381.
- Christian J. W.* The theory of transformations in metals and alloys, Part I. — New York: Pergamon, 1975. — P. 542.
- Dimmler K., Parris M., Butler D. et al.* Switching kinetics in KNO₃ ferroelectric thin-film memories // *J. Appl. Phys.* — 1995. — Vol. 61, No. 12. — P. 5467–5470.
- Edgar G.* Classics on fractals. — Boulder: Westview Press, 2004.
- Feder J.* Fractals. — New York – London: Plenum press, 1988.
- Gabrielli A., Baldassarri A., Sapoval B.* Surface hardening and self-organized fractality through etching of random solids // *Physical Review E*. — 2000. — Vol. 62. — P. 3103–3116.
- Gonzalez R.* Digital image processing. — New York: Pearson, 2018.
- Jafarzadeh S., Chen Z., Bobaru F.* Computational modeling of pitting corrosion // *Corrosion Reviews*. — 2019. — Vol. 37. — P. 419–439.
- Kolmogorov A.* К статистической теории кристаллизации металлов // *Izv. Acad. Sci. USSR. Math. Ser. 1*. — 1937. — P. 355–359.
- Madrigal-Canoa M., Hallena J. M., Arce-Estrada E. M., Tu Le Manha.* Effect of crystallographic texture and microstructure on pitting corrosion behavior of low carbon steels: A Monte Carlo model // *Computational Materials Science*. — 2019. — Vol. 161. — P. 394–402.
- Sangval K.* Etching of crystals: theory, experiment, application. — Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo: North Holland, 1987. — 497 p.
- Santra S. B., Sapoval B.* Critical fluctuation and self-organized fractality in chemical reaction: Spontaneous gradient percolation in the etching of random solids // *Physica A*. — 1999. — Vol. 266. — P. 160–172.
- Sawada Y., Ohta S., Yamazaki M., Honjo H.* Self-similarity and a phase-transition-like behavior of a random growing structure governed by a nonequilibrium parameter // *Physical Review A*. — 1982. — Vol. 26. — P. 3557–3563.
- Shibkov A. A., Zheltov M. A., Korolev A. A., Leonov A. A.* Kinetic phase diagram of fractal and euclidean nonequilibrium growth patterns of ice I_h in supercooled water // *Doklady physical chemistry*. — 2003. — Vol. 389, Nos. 4–6. — P. 94–97.
- Shibkov A. A., Lebyodkin M. A., Lebedkina T. A., Gasanov M. F., Zolotov A. E., Denisov A. A.* Millisecond dynamics of deformation bands during discontinuous creep in an AlMg polycrystal // *Physical Review E*. — 2020. — Vol. 102. — P. 043003.
- Stansbury E. E., Buchanan R. A.* Fundamentals of electrochemical corrosion. — ASM International, 2000.
- Sun J., Cheng Y. F.* Modelling of mechano-electrochemical interaction of multiple longitudinally aligned corrosion defects on oil/gas pipelines // *Engineering Structures*. — 2019. — Vol. 190. — P. 9–19.
- Weibull W.* A statistical distribution function of wide applicability // *Journal of applied mechanics*. — 1951. — Vol. 18. — P. 293–297.
- Witten T. A., Sander L. M.* Diffusion-limited aggregation // *Physical Review B*. — 1983. — Vol. 27. — P. 5686.
- Xu L. Y., Cheng Y. F.* Development of a finite element model for simulation and prediction of mechano-electrochemical effect of pipeline corrosion // *Corrosion Science*. — 2013. — Vol. 73. — P. 150–160.