

Термокинетика окисления железа в области термодинамической неустойчивости оксида Fe_2O_3

В. П. Солнцев, В. В. Скороход, В. С. Масликевич*,
А. М. Шахновский*

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, Киев, e-mail: SolntcevVP@gmail.com
*НТУУ "Киевский политехнический институт"

Предложена термокинетическая модель процесса окисления железа в области термодинамической неустойчивости. Теоретически подтвержден колебательный характер термокинетической траектории процесса и обнаружены неравновесные фазовые переходы типа бифуркации Андронова—Хопфа. Установлены закономерности изменения концентраций молекулярного и атомарного кислорода.

Ключевые слова: математическая модель, термодинамическая неустойчивость, окисление, оксиды железа, бифуркация, атомарный и молекулярный кислород.

Введение

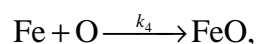
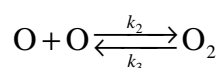
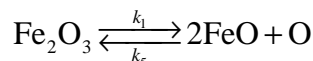
Процессы взаимодействия молекулярных газов в открытых системах металл—двухатомный газ изучались теоретически и экспериментально [1—4]. Установлено, что процессы взаимодействия идут вдали от термодинамической ветви, имеют нелинейный характер кинетического поведения, в частности траектория изменения температуры в области взаимодействия может иметь различный вид. При этом выявлены режимы, соответствующие образованию временных диссипативных структур, поведение типа динамического хаоса, а также различные линейные траектории. Особый интерес представляет поведение в окислительных средах металлических материалов. В настоящее время, как правило, жаростойкие материалы разрабатываются на основе экспериментальных эмпирических данных и без учета динамики процесса окисления. Сам процесс окисления включает не только реакцию твердое тело—газ, но имеет несколько параллельно-последовательных реакций, особенно в области термодинамической неустойчивости продуктов взаимодействия. Экспериментальные методы не позволяют понять такие явления, как катастрофическое окисление металлических материалов, периодическое отслаивание оксидной пленки в изотермических условиях и прочее. Для создания материалов, работающих в экстремальных условиях циклического высокоскоростного нагрева и охлаждения, когда практически невозможно определить сущность происходящих явлений, особенно важно понимание механизма окисления. Однако можно смоделировать возможные процессы с применением численных методов и современных компьютерных технологий, тем самым установив возможность протекания тех или иных физико-химических процессов и сопутствующего им макроповедения

© В. П. Солнцев, В. В. Скороход, В. С. Масликевич, А. М. Шахновский,
2014

дения металлического материала. Это явилось целью настоящей работы при изучении окисления железа в области термодинамической неустойчивости его основного оксида.

Физико-химическая и математическая модель процесса окисления

Ранее в работах [5, 6] было предложено несколько упрощенных моделей химического взаимодействия молекулярных газов с металлами. В данной работе нами рассматривается процесс окисления железа в области температуры разложения оксида Fe_2O_3 в системе пяти реакций:



включающих разложение оксида металла Fe_2O_3 и окисление железа атомарным кислородом и оксида железа, а также реакции рекомбинации атомарного кислорода и диссоциации молекулярного.

Для реальных условий термокинетическая модель процесса может быть представлена системой трех дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1(T - T_0) - 2k_2[\text{O}]^2 + 2k_3[\text{O}_2] + g_1 - k_4[\text{O}] - k_5[\text{O}];$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{O}]^2 - k_3[\text{O}_2] + g_2;$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-k_1(T - T_0) \cdot H_{r1} + 2k_2[\text{O}]^2 H_{\text{rec}} - k_3[\text{O}_2] \cdot H_3 + k_4[\text{O}] \cdot H_{\text{MeO}} + k_5[\text{O}] \cdot H_5}{c},$$

где $[\text{O}]$ и $[\text{O}_2]$ — соответственно концентрации атомарного и молекулярного газа; g_1 и g_2 — величина потоков газов, уходящих во внешнюю среду; k_1, k_2, k_3, k_4 и k_5 — константы скоростей соответствующих реакций; H_{r1} — энтальпия реакции разложения оксида; H_{rec} — энтальпия реакции рекомбинации; H_3 — энтальпия диссоциации молекулярного газа; H_{MeO} — энтальпия реакции образования оксида металла; H_5 — энтальпия обратной реакции разложения оксида.

Данная система уравнений нелинейная и получить аналитическое решение весьма затруднительно. В связи с этим использованы численные методы, в частности Рунге—Кутта с переменным шагом, для получения более адекватных и возможных решений системы. Данный метод реализуется в программной среде MathCAD и представлен функцией Rkadapt, которая вследствие автоматического подбора шага, как правило, дает более точный результат по сравнению с другими допустимыми функциями.

Исходная температура протекания реакции выбрана в соответствии с началом процесса разложения оксида металла Fe_2O_3 , она составляет 1100°C . Начальная концентрация атомарного кислорода $[\text{O}] = 1$ моль/м³, а молекулярного $[\text{O}_2] = 0$ моль/м³. Рассматривается случай возможного поведения металлического железа в кислородной плазме.

Результаты компьютерного эксперимента и их обсуждение

Компьютерным экспериментом установлено возникновение термокинетических колебаний в процессе окисления (рис. 1), как это было показано в работах [3, 7] при окислении порошковых металлов. В таких условиях при существовании движения газов вдоль поверхности металла могут наблюдаться бегущие тепловые волны, что было продемонстрировано в процессе окислительного износа на поверхности металлических материалов [8].

Наиболее интенсивные термокинетические колебания происходят на начальной стадии окисления. Это также обусловлено повышенной концентрацией как атомарного, так и молекулярного кислорода (рис. 2). В интервале времени 0,8—1,6 с (рис. 1, б) фиксируется неравновесный фазовый переход типа бифуркации Андронова—Хопфа, когда осциллирующая термокинетическая траектория выходит на стационарное состояние, а затем опять срывается в режим динамического хаоса. Следует обратить внимание, что амплитуда колебаний имеет затухающий характер и в какой-то момент времени температура должна выйти на стационарную траекторию.

Резкие колебательные изменения амплитуд температуры приводят к возникновению знакопеременных упругих напряжений между оксидной пленкой и металлической поверхностью. В конечном итоге это вызывает образование трещин и отслаивание защитной пленки оксида металла. При этом наблюдается очередной этап окисления металла, вследствие чего повышается температура поверхности на десятки градусов, что и было показано в работе [9] при изучении окисления железа. Таким образом, возникают макроскопические колебания температуры за счет отслоения пленки и повышенной скорости окисления освободившейся металлической поверхности.

Следует предположить, что в случае образования плотной пленки термодинамически устойчивых оксидов металлов не будут наблюдаться термокинетические колебания. В таких случаях жаростойкость металла или сплава будет определяться диффузионным механизмом переноса кислорода через слой оксида.

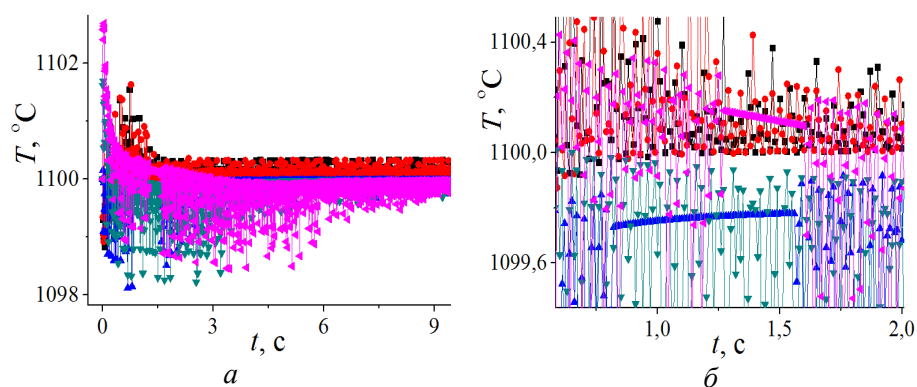


Рис. 1. Термокинетика окисления железа в области термодинамической неустойчивости Fe_2O_3 при вариации $k_2 = 0,01$ (■), $0,1$ (●); 1 (▲), 2 (▼) и 3 (◄) и значениях $k_1 = k_3 = k_4 = k_5 = k_6 = 1$, $g_1 = g_2 = 0,01$: *a* — общий вид; *б* — временной фрагмент.

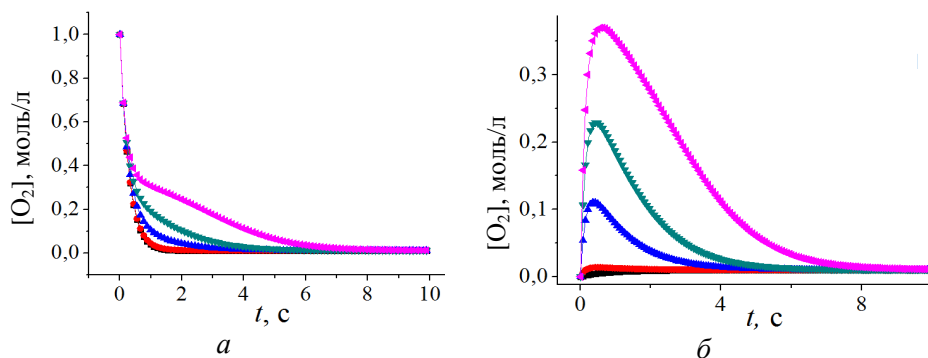


Рис. 2. Кинетика изменения концентрации кислорода в процессе окисления железа в области термодинамической неустойчивости Fe_2O_3 при вариации $k_2 = 0,01$ (■), $0,1$ (●), 1 (▲), 2 (▼) и 3 (◄) и значениях $k_1 = k_3 = k_4 = k_5 = k_6 = 1$, $g_1 = g_2 = 0,01$: *a* — атомарный кислород; *б* — молекулярный кислород.

Выводы

На основе уточненной модели процесса окисления железа в области термодинамической неустойчивости его высшего оксида с применением компьютерных расчетов теоретически установлено возникновение термокинетических колебаний, которые наиболее интенсивны на начальных стадиях процесса. Подтвержден многовариантный характер окисления железа, о чем свидетельствуют неравновесные фазовые переходы типа бифуркации Андронова—Хопфа. Полученные результаты указывают на синергетическую природу окислительных процессов, происходящих на поверхности металла.

1. Солнцев В. П. Термокинетические эффекты при разложении диселенида ванадия / [В. П. Солнцев, А. А. Семенов-Кобзарь, Б. В. Феночка, В. В. Скороход] // Доп. НАН Украины. — 2000. — № 3. — С. 109—113.
2. Солнцев И. П. Модель автоколебательной топохимической реакции в открытой системе металл—двухатомный газ / И. П. Солнцев, В. В. Скороход, В. Л. Баранов // Там же. — 2001. — № 12. — С. 83—87.
3. Солнцев В. В. Процессы нелинейного взаимодействия и динамика топохимических реакций при высокотемпературном окислении пористых металлов / [В. В. Солнцев, В. В. Скороход, Г. А. Фролов и др.] // Труды Международного симпозиума "Фракталы и прикладная синергетика" (ФиПС-03). — М.: Изд-во МГОУ, 2003. — С. 40—43.
4. Солнцев В. П. Процессы нелинейного взаимодействия и самоорганизации в гетерогенных реагирующих физико-химических системах / [В. П. Солнцев, В. В. Скороход, А. А. Радченко, Т. А. Солнцева] // Прикладная синергетика — III: Сб. науч. трудов. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 2012. — С. 107—111.
5. Радченко А. А. Математическое моделирование процессов разложения оксидов металлов в области термодинамической неустойчивости / А. А. Радченко, В. П. Солнцев, А. М. Шахновский // Восточно-европейский журн. передовых технологий. — 2012. — 2/14 (56). — С. 52—56.
6. Радченко А. А. Математическое моделирование топохимических реакций разложения оксидов металлов в области термодинамической неустойчивости / А. А. Радченко, В. П. Солнцев, А. М. Шахновский // Зб. наук. статей Третьої міжнар. наук.-практ. конф. "Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку", Київ—Рубіжне, 2012. — С. 19—21.

7. Солнцев В. П. Динамика температурных полей в топохимических порошковых реагирующих системах / [В. П. Солнцев, В. В. Скороход, В. Г. Боровик и др.] // Труды V Минского междунар. форума по тепло- и массообмену. — Минск : НАН Беларуси, 2004. — Т. 1. — С. 334—336.
8. Солнцев В. П. Теоретические и экспериментальные предпосылки наблюдения элементов самоорганизации в технологии реагирующих порошковых систем / В. П. Солнцев, В. В. Скороход // Порошковая металлургия. — 2012. — № 11/12. — С. 5—17.
9. Fedorcenko I. M. Phenomena taking place during oxidation of porous metals at elevated temperatures /I. M. Fedorcenko, A. P. Lyapunov, V. V. Skorokhod // Powder Metallurgy. — 1963. — No. 12. — P. 27—43.

Термокінетика окиснення заліза в області термодинамічної нестійкості оксиду Fe_2O_3

В. П. Солнцев, В. В. Скороход, В. С. Маслікевич, А. М. Шахновський

Наведено термокінетичну модель процесу окиснення заліза в області термодинамічної нестійкості. Теоретично доведено коливальний характер термокінетичної траєкторії процесу і виявлено нерівноважні фазові переходи типу біфуркації Андронова—Хопфа. Встановлено закономірності зміни концентрації молекулярного та атомарного кисню.

Ключові слова: математична модель, термодинамічна нестійкість, окиснення, оксиди заліза, біфуркація, атомарний та молекулярний кисень.

Thermokinetic oxidation of iron in the field of the thermodynamic instability of Fe_2O_3 oxide

V. P. Solntsev, V. V. Skorokhod, V. S. Maslikevych, A. M. Shakhnovsky

Thermokinetic model oxidation of iron in the thermodynamic instability has been presented. Oscillatory natures of thermokinetic trajectory of the process have been theoretically proved and have been found nonequilibrium phase transitions Andronov-Hopf bifurcation. The regularities of changing concentration of the molecular and atomic oxygen have been established.

Keywords: a mathematical model, the thermodynamic instability, oxidation, iron oxides, the bifurcation, atomic and molecular oxygen.