

СТОХАСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

© 2010 С.Б. Коныгин, С.П. Лесухин

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 19.03.2010

Предложен метод теоретического описания процессов коррозионного окисления металлов в газовых средах, основанный на использовании метода вероятностного клеточного автомата. Кратко рассмотрены основные принципы построения стохастической модели. Показаны основные возможности метода при определении интегральных показателей процесса.

Ключевые слова: *стохастическая модель, коррозия, окисление металлов*

Процессы коррозии металлов являются важной проблемой машиностроения. Одной из основных особенностей их теоретического описания является необходимость одновременного учета достаточно широкого круга физико-химических процессов (ФХП), таких как адсорбция, десорбция, диффузия, химические процессы и т.д. Традиционные термодинамические подходы, которые в настоящее время активно используются в расчетной практике коррозии, имеют ряд весьма существенных трудностей и ограничений (в основном, математического характера). Поэтому рассмотрение часто ограничивается достаточно простыми случаями (например, «диффузия + химическая реакция»). Для более тонкого комплексного описания коррозионных процессов в рамках настоящей работы предлагается использовать метод вероятностного клеточного автомата (ВКА) [1]. Модель ВКА представляет собой сеть связанных ячеек, состояния которых изменяются синхронно через равные промежутки времени τ [1]. Для демонстрации возможностей метода ВКА в данной работе был выбран один из распространенных процессов коррозии – окисление металлов в газовой кислородной среде [2].

При создании стохастической модели окисления основным объектом рассмотрения является микроскопический объем, выбранный на поверхности корродирующего металла

и непосредственно граничащий с агрессивной газовой средой (см. рис. 1). Каждому атому рассматриваемого микрообъема ставится в соответствие ячейка ВКА с характерным размером δ , состояние которой определяется типом атома. Размеры моделируемой области определяются количеством ячеек в сетке ВКА (N_x ; N_y). Возможные состояния ячеек, использованные в модели окисления, представлены в таблице 1.

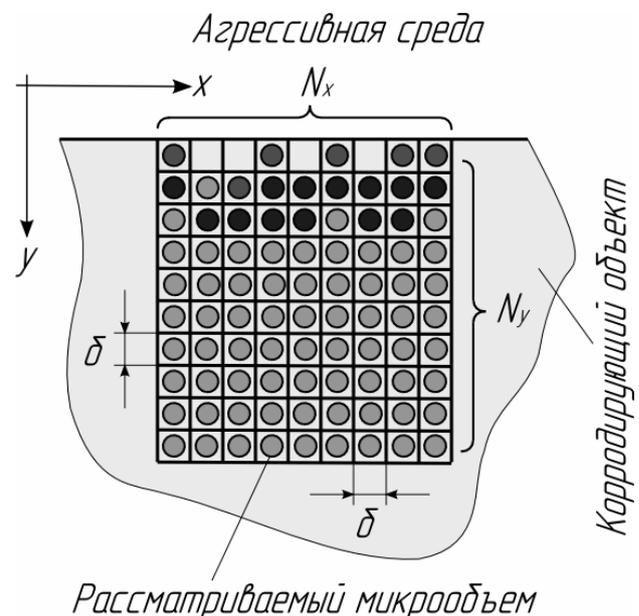


Рис. 1. Рассматриваемый микрообъем на поверхности металла

Коныгин Сергей Борисович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств». E-mail: mahp@inbox.ru
Лесухин Сергей Петрович, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Машины и аппараты химических производств». E-mail: mahp@inbox.ru

Таблица 1. Возможные состояния ячеек ВКА

№	Состояние ячейки	Символьное обозначение	Графическое обозначение
1	пустая ячейка (газ)	<i>Z</i>	
2	ячейка содержит металл	<i>M</i>	
3	ячейка содержит кислород	<i>O</i>	
4	ячейка содержит оксид металла	<i>OX</i>	
5	ячейка содержит неокисляющийся атом	<i>I</i>	

С микроскопических позиций окисление представляет собой результат протекания колоссального количества элементарных актов перестройки атомно-молекулярной структуры и химического состава поверхности металла. В рамках данного подхода они рассматриваются как элементарные физико-химические процессы и моделируются путем изменения состояний ячеек ВКА (см. табл. 2). Каждый из представленных в таблице 2 процессов может реализоваться с определенной вероятностью *w*. Вероятность адсорбции определяется, исходя из молекулярно-кинетической теории [3]

$$w = \gamma \tau \delta^2 p \sqrt{\frac{N_A}{2\pi k T M}}, \quad (1)$$

где *p, T* – давление и температура в системе; *M* – молекулярная масса газа; *N_A* – число Авогадро; *k* – постоянная Больцмана; *γ* – коэффициент прилипания адсорбирующихся частиц.

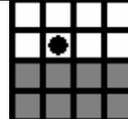
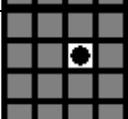
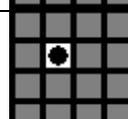
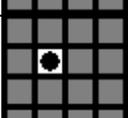
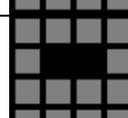
Вероятности остальных процессов могут быть вычислены по термоактивационному принципу [3]

$$w = \phi \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (2)$$

где *W* – энергия активации процесса; *φ* – энтропийный коэффициент [4].

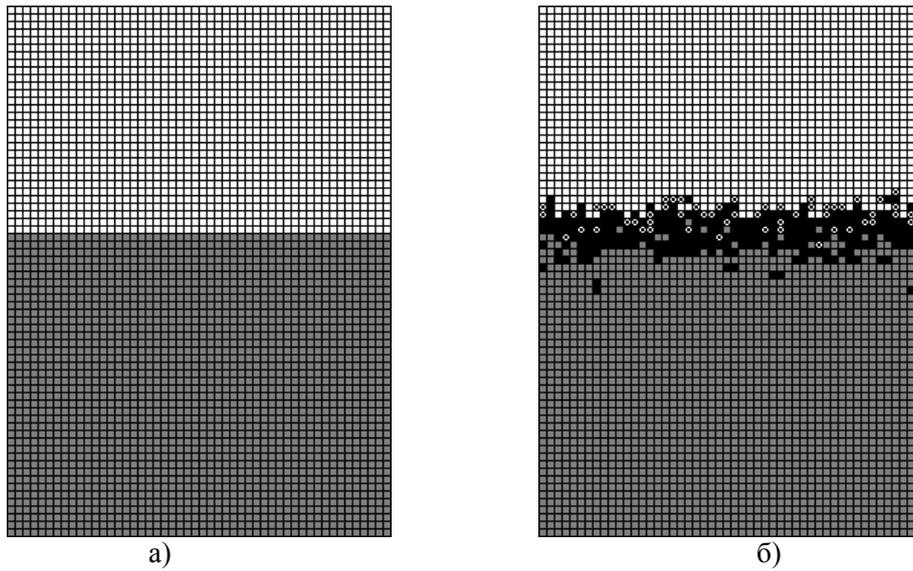
Выбор конкретных процессов, которые реализуются на каждом шаге моделирования в каждой ячейке ВКА, осуществляется с помощью генератора случайных чисел.

Таблица 2. Формальное представление элементарных процессов в ВКА

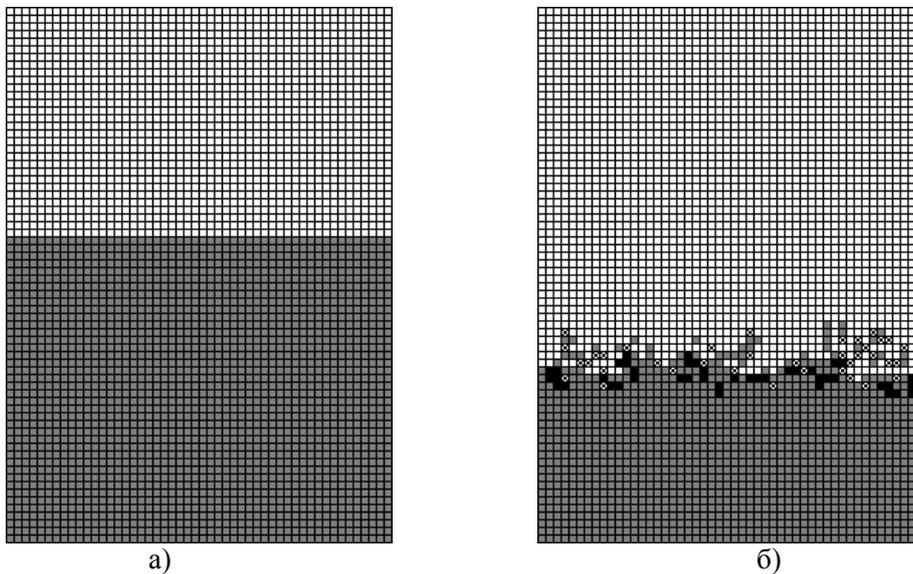
Элементарный процесс	Условия реализации	Правила изменения состояний	Визуальное представление	
			до	после
адсорбция из газовой фазы	пустая поверхностная ячейка	<i>Z</i> → <i>O</i>		
десорбция в газовую фазу	поверхностная ячейка, содержащая кислород	<i>O</i> → <i>Z</i>		
диффузия	объемная ячейка, содержащая кислород	<i>O</i> → <i>OX</i> <i>OX</i> → <i>O</i>		
химическая реакция	объемная ячейка, содержащая кислород	<i>M</i> → <i>OX</i> <i>O</i> → <i>OX</i>		

Ниже представлены примеры результатов моделирования процессов окисления методом ВКА. На рис. 2 приведены атомно-молекулярные структуры поверхностного слоя металла в процессе его окисления. Условные обозначения соответствуют таблице 1. На рисунке видны адсорбционный слой кислорода и образующаяся пленка оксида. На рисунке 3 также представлены результаты мо-

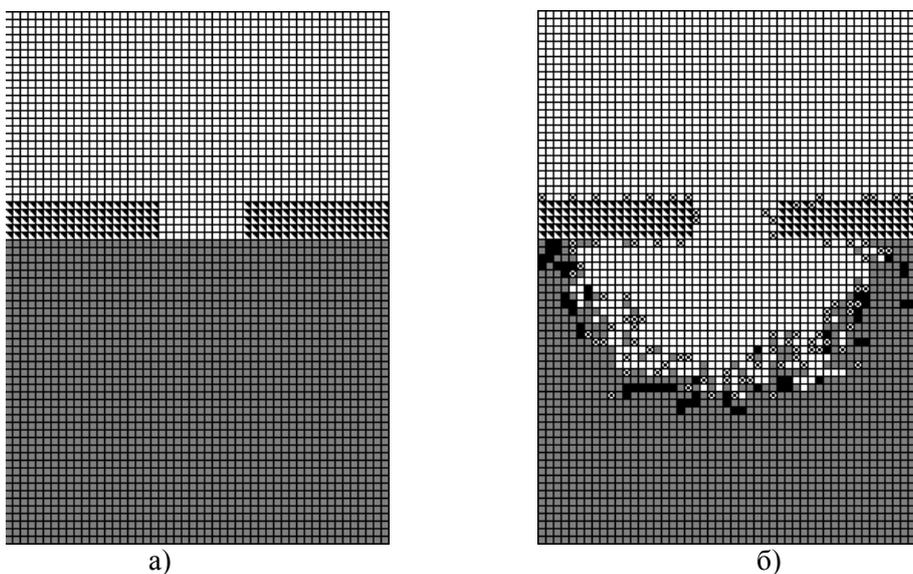
делирования окисления материала, в ходе которого образуется летучий оксид. Здесь характерной особенностью является уменьшение толщины материала. На рисунке 4 представлены результаты моделирования методом ВКА коррозионного разрушения в газовой кислородной среде, происходящего через трещину в защитном покрытии. Толщина покрытия и размеры трещины в нем выбраны условно.



а) б)
Рис. 2. Результаты моделирования окисления материала
 (а – в начальный момент времени, б – в процессе окисления).



а) б)
Рис. 3. Результаты моделирования окисления материала с образованием летучего оксида
 (а – в начальный момент времени, б – в процессе окисления)



а) б)
Рис. 4. Результаты моделирования коррозионного разрушения материала через трещину в защитном покрытии (а – в начальный момент времени, б – в процессе разрушения)

На основании результатов моделирования, представленных на рисунках 2-4 могут быть вычислены различные интегральные параметры, характеризующие процесс окисления в целом. В качестве примера на рисунке 5 представлен график изменения массы металла в начальный период окисления, полученный с помощью моделирования методом ВКА. На рисунке 6 представлено распределение концентраций веществ в поверхностных слоях металла. Из рассмотрения результатов моделирования видно, что метод ВКА позволяет описывать достаточно сложные случаи окисления металлов.

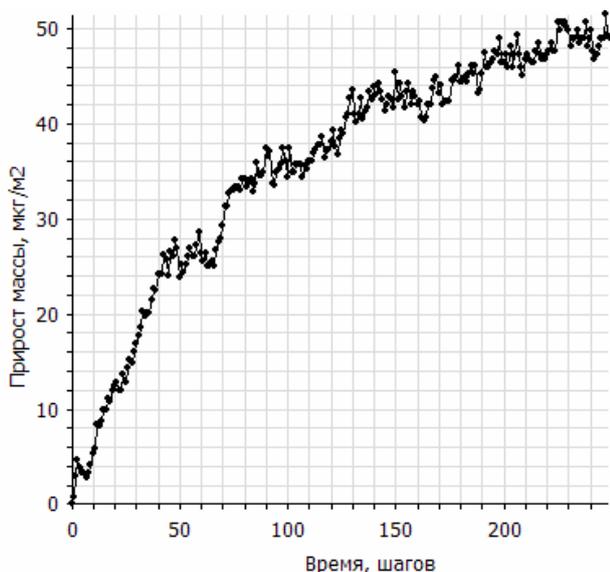


Рис. 5. Кинетическая кривая окисления металла на начальном этапе

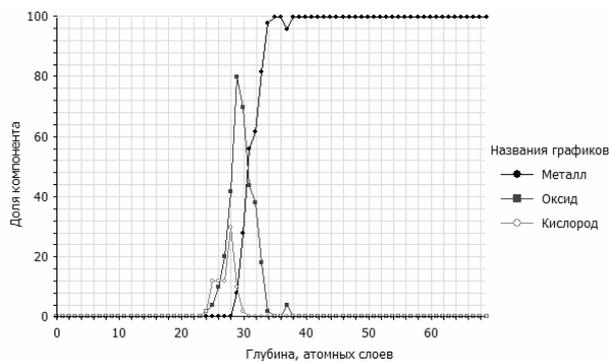


Рис. 6. Распределение компонентов по глубине металла

Выводы: метод ВКА может быть использован для комплексного моделирования процессов химической коррозии в газовых средах. Следует отметить, что представленный в работе круг элементарных процессов может быть расширен в зависимости от специфики задачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ваняг, В.К. Исследование пространственно распределенных динамических систем методами вероятностного клеточного автомата // Успехи физических наук. – 1999. – Т.169, №5. – С. 481-505.
2. Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов. – М.: Мир, 1969. – 392 с.
3. Кonyгин, С.Б. Моделирование процессов адсорбции методом вероятностного клеточного автомата // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С.П.Королева. Серия: Актуальные проблемы радиоэлектроники. – 2002. – Вып.7. – С. 58-64.
4. Чеботин, В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – 208 с.

STOCHASTIC MODEL OF GASEOUS OXIDATION OF METALS

© 2010 S.B. Konygin, S.P. Lesukhin

Samara State Technical University

A method of theoretical description of corrosive gaseous oxidation of metals is offered, based on the usage of the stochastic cellular automaton method. Basic principles of the building of a probabilistic model are described. Main capabilities of the method for the definition of the integral process parameters are demonstrated.

Key words: *stochastic model, corrosion, oxidation of metals*

Sergey Konygin, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Machines and Apparatus of Chemical Manufactures Department. E-mail: mahp@inbox.ru
Sergey Lesukhin, Doctor of Technical Sciences, Head of the Machines and Apparatus of Chemical Manufactures Department. E-mail: mahp@inbox.ru