

文章编号:1671-6833(2003)01-0076-03

预测金属非等温氧化动力学的数值模型

黄志荣, 李培宁

(华东理工大学化机研究所, 上海 200237)

摘要: Markworth 模型虽然可以预测工业生产中金属的非等温氧化动力学过程, 但当温度—时间关系呈非线性关系时, 数学处理显得非常复杂. 提出一种用等温氧化动力学参数预测非等温氧化动力学的数值模型, 该模型具有明确的物理意义, 比 Markworth 模型更容易地处理温度—时间关系呈非线性关系氧化问题. 实验结果表明, 本数值模型预测结果与实验结果一致.

关键词: 数值模型; 非等温氧化; 高温氧化

中图分类号: TG 172.82

文献标识码: A

0 引言

研究任何一种材料的高温氧化或腐蚀行为, 首先应确定它的氧化或腐蚀动力学, 氧化动力学通常通过等温氧化实验来研究. 为了了解研究温度范围内金属的氧化动力学和氧化机制, 必须在不同温度下做一系列实验, 然后作图并计算扩散激活能, 这是一个非常费时的的工作.

然而, 实际生产中遇到的氧化问题并非总是等温氧化问题, 经常遇到非等温氧化问题, 如在金属加工过程中的加热和冷却, 在此过程中金属的氧化是一个变温氧化过程. 它可能消耗大量金属, 影响到产品质量甚至失效, 因此, 弄清和预测金属的非等温氧化动力学, 对生产具有重要的实际意义. 然而, 研究非等温氧化比等温氧化更复杂而费时, 故目前对非等温氧化研究比较少, 不能满足实际需要. 如果用等温氧化模型直接处理非等温氧化问题, 显然会带来较大偏差.

Wolf 和 Grochowski^[1] 在 1975 年提出了一个基于等温氧化动力学来预测非等温氧化动力学的 (W-G) 模型. 在该模型中利用了下列三个假设:

- (1) 等温氧化动力学服从抛物线规律;
- (2) 用 Arrhenius 方程表示抛物线速率常数 k_p 与温度 T 的关系;
- (3) 温度随时间呈线性关系变化, 即 $T = T_0 + \alpha \cdot t$. 式中: α 为加热 (冷却) 速率; T_0 为 $t = 0$ 时

的温度; t 为时间.

从而得到:

$$\Delta w^2 = A \exp \left[-\frac{E}{R(T_0 + \alpha t)} \right] \quad (1)$$

进一步微分上式后再积分, 且 $Z_0 = E/(RT_0)$, 即可获得描述非等温氧化动力学的方程:

$$\Delta w^2 = \frac{A \cdot E}{\alpha \cdot R} \int_{Z_0}^{Z_1} (Z^{-2} + Z^{-1} + Z_0^{-1}) dZ, \quad (2)$$

$$Z = \frac{E}{RT}.$$

Markworth^[2] 基于上述三个假设提出了另一个模型, 他将等温氧化抛物线方程进行微分处理并结合上面第二个假设得

$$\frac{d\Delta w}{dt} = \frac{k_p}{2w} \quad (3)$$

从而将非等温氧化的增重描述为

$$\Delta w^2 = \frac{A \cdot E}{\alpha \cdot R} \int_{Z_0}^{Z_1} Z^{-2} \exp(-Z) dZ, \quad (4)$$

$$Z = \frac{E}{RT}.$$

不管是 W-G 模型还是 Markworth 模型, 他们都是以温度与时间呈线性关系变化为前提的, 实际生产中并非都能满足此条件. 若将此模型推广到非线性的温度与时间关系中, 数学处理相当复杂, 且这两个模型的预测结果差别较大. 为解决实际生产中经常遇到的温度—时间呈非线性关系时的非等温氧化问题, 本文以等温氧化动力学参数

收稿日期: 2002-11-15; 修订日期: 2002-12-15

基金项目: 上海市教育基金会曙光计划资助项目(2000SG19)

作者简介: 黄志荣 (1953-), 上海市人, 华东理工大学副教授, 博士主要从事高温腐蚀及材料表面改性处理方面的研究.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

为基础,建立预测非等温氧化的数值模型,并用实验进行了验证.

1 数值模型

本文数值模型基于以下三个假设:

(1) 等温氧化动力学服从抛物线规律:

$$\Delta w^2 = k_p t \tag{5}$$

(2) k_p 是温度的函数,因此,可用 Arrhenius 方程表示 k_p 与温度 T 的关系:

$$k_p = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \tag{6}$$

式中: A 为指前系数; E 为激活能; R 为气体常数; T 为绝对温度.

(3) 温度随时间的变化关系为: $T = \alpha(T) \cdot t$.

首先将连续变化的温度与时间关系曲线分解成由许多小等温区间组成,如图 1 所示.在小等温区间内,氧化动力学遵循抛物线规律,用等温氧化动力学参数代替.因此,由于非等温氧化引起的总增重,可以用许多等温小区间内氧化增重总和来计算,计算过程可表示为

$$\begin{cases} \Delta w_i^2 = \Delta w_{i-1}^2 + k_p^i \cdot \vartheta_i \\ \vartheta_i = \frac{\delta T}{\alpha(T_i)} \\ k_p^i = A \exp \left(-\frac{E}{RT_i} \right) \end{cases} \tag{7}$$

式中: $i = 1, 2, 3, \dots, n$; ϑ 是时间步长; δT 是温度步长; $\Delta w_0 = 0$; A 和 E 分别为指前系数和激活能,可从等温氧化试验中确定.

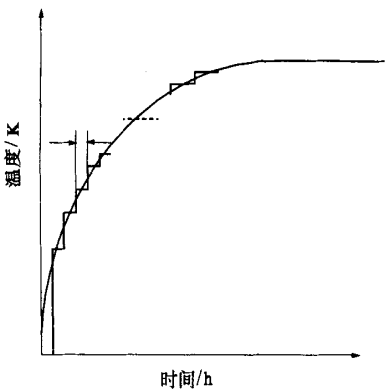


图 1 非等温氧化表示成许多小等温步长的示意图

Fig. 1 A schematic diagram showing that an anisothermal oxidation can be expressed as many small isothermal holding steps

数值计算模型式 (7) 也可以表示成

$$\Delta w^2 = \Delta w_0^2 + \sum_{i=1}^{\infty} k_p^i \cdot \vartheta_i \tag{8}$$

如果 ϑ_i 足够小,那么式 (8) 可以写成式 (9) 的积分形式:

$$\Delta w^2 = \Delta w_0^2 + \int_0^{t_1} k_p dt = \Delta w_0^2 + \int_{T_0}^{T_1} k_p \cdot \frac{dT}{\alpha(T)} \tag{9}$$

式 (9) 可适用于任何升温条件,如果采用等速升温,即升温速率 α 为常数时, $\alpha(T) = \alpha$, 式 (9) 可写成

$$\begin{aligned} \Delta w^2 &= \Delta w_0^2 + \frac{1}{\alpha} \int_{T_0}^{T_1} k_p dT \\ &= \Delta w_0^2 + \frac{1}{\alpha} \int_{T_0}^{T_1} A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) dT \end{aligned} \tag{10}$$

2 值模型的实验验证及评价

非等温氧化试验用试样为渗铝 HK 40 钢,试样悬吊于 FA 1004 型电子分析天平下,于管式电炉中首先在氮气保护下加热至 1073 K,然后通入空气等速升温 ($\Delta T = \vartheta$),并开始记录试样的增重,获得试样增重 Δw 与时间 t 的关系.加热速度由厦门宇光电子研究所生产的 AI 708P 型程序温度控制仪控制.

图 2 是在升温过程中,不同温度时 (即不同时间时) 与试样增重的关系的数值模型解与实验比较,实验是在等速升温的条件下进行的,升温速率 (α_0) 分别为 1 K/min 及 0.5 K/min,数值模型解是按式 (8) 计算.由图可见,本模型与实验结果吻合较好,说明本模型的算法可行.从以上分析可见,本模型物理意义明确,而且还能应用于非线性升温的场合.

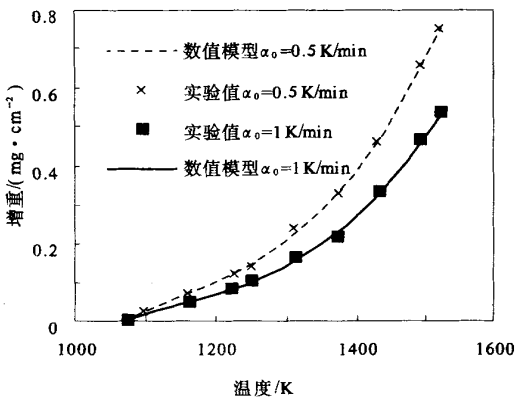


图 2 非等温氧化数值计算与实验结果比较

Fig. 2 Comparison of the prediction with the experimental results for the anisothermal oxidation

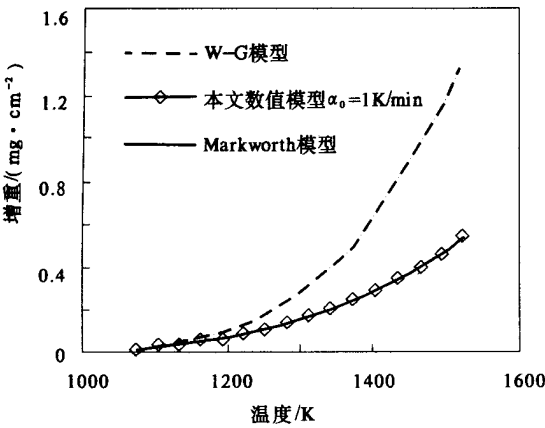


图3 数值模型,Markworth 和 W-G 模型比较
Fig.3 Comparison of the predictions given by the numerical model ,Markworth model and W-G model

图3是取升温速率为1 K/min 时,本数值模型与Markworth 模型、W-G 模型三种模型计算解的比较.从图中可以看出,W-G 模型的误差较大,由于图2中已证明了本数值模型与实验结果是一致的,因而可以认为W-G 模型是不符合实际的.而Markworth 模型与本数值模型一致,事实上,取 $\Delta w_0=0, Z=\frac{E}{RT}$,那么式(9)可推导出Markworth 的模型的形式.这说明Markworth 的模型是本数值计

算模型的一个特例.

应该指出,本数值模型在实际使用时,按式(8)计算时对升温速率没有作任何限制,即不管是等速率升温,还是非等速率升温,均可适用.而Markworth 的模型只能应用于等速率升温场合.

3 结论

(1) 采用本文建立的用等温氧化动力学参数预测非等温氧化动力学数值模型预测结果与实验结果一致.

(2) 当加热速度为线性升温时,本数值模型、Markworth 和 W-G 模型三种模型的数值解比较表明,本模型与Markworth 模型一致.

参考文献:

[1] WOLF J S .GROCHOWSKI J M Stress effect and oxidation of metals[A] .CATHCART J V .Metall Soc AI ME[C] , New York :1975.274~297.
[2] MARKWORTH AJ .On the kinetics of anisothermal oxidation[J] .Metallurgical Transactions , 1977, 8A : 2014 ~ 2015.

A Numerical Mdel for Predicting the Kinetics of Anisothermal Oxidation of Metals

HUANG Zhi -rong , LI Pei -ning

(Research Institute of Process Equipment and Pressure Vessels , East China University of Science and Technology Shanghai 200237,China)

Abstract : Anisothermal oxidation of metals often takes place during the heating and cooling processes in industries .The Markworth model has been used to describe the kinetics of anisothermal oxidation ,but it becomes very complicated when the temperature time relationship is non linear .A numerical model is developed in this paper .This model has a clear physical meaning and is easier in treating non linear temperature time relationship than the Markworth model .The prediction with the present model is in good agreement with the experimental results .

Key words : numerical model ; anisothermal oxidation ; high temperature oxidation