

МОДЕЛЮВАННЯ СКЛАДУ НАСИЧЕНОЇ ПАРИ ПРИ ЗВАРЮВАННІ ЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ

*Левченко О.Г., д.т.н., зав. каф.; Безушко О.М. асист.
(каф. ОПП та ЦБ НТУУ “КПІ”)*

Зварювальний аерозоль (ЗА) по характеру утворення відноситься до аерозолів конденсації і являє собою дисперсну систему, у якій дисперсною фазою є дрібні частинки твердої речовини й дисперсійним середовищем – газ або суміш газів. У складі зварювальних аерозолів можлива наявність оксидів металів та їхніх комплексних сполук, які в залежності від застосовуваних зварювальних матеріалів можуть створювати фіброгенну, токсичну, а також комбіновану дію на організм. Наявність у зварювальному аерозолі перерахованих вище речовин може призвести до виникнення у зварників професійних захворювань. Характер розвитку й важкість перебігу цих захворювань залежать від хімічного складу, концентрацій і тривалості впливу аерозолу. На сьогоднішній день система захисту зварників від ЗА є недосконалою та з розвитком науково-технічного прогресу вимоги до безпеки працюючих стають все жорсткішими. Тому перед науковцями стоїть завдання мінімізувати вплив токсичних компонентів на організм зварників. У зв'язку з широким асортиментом зварювальних матеріалів дослідження в цьому напрямку вимагає великих ресурсів та часу, тому доречним є пошук математичної моделі, яка давала б можливість прогнозувати хімічний склад ЗА. Хімічний склад використовуваних матеріалів та режим зварювання могли б бути вихідними даними для такої моделі.

Розглянемо більш детально процес утворення ЗА. Під час нагрівання та розплавлення зварювальних матеріалів відбуваються фазові переходи із твердого стану в рідкий з рідкого в газоподібний. Ці фазові переходи супроводжуються окиснювально-відновлювальними процесами між компонентами металевого розплаву. На рисунку 1 зображена блок-схема взаємодії фаз при ручному дуговому зварюванні покритим електродом.

Оскільки ЗА утворюється в результаті переходу металу з рідкого стану в газоподібний, особливу увагу ми приділимо випаровуванню металу. Під час фазового переходу відбувається поглинання або виділення теплоти, що вимірюється скачками ентальпії H і називається прихованою теплотою переходу (в даному випадку випаровування). Теплоту переходу відносять до 1 граму або молю речовини та називають відповідно питомою чи мольною теплотою переходу. Рівноважний процес переходу речовини із однієї фази в іншу описує термодинамічне рівняння Клапейрона-Клаузиса [1, 2]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}, \quad (1)$$

де P – тиск насиченої пари; T – абсолютна температура; ΔH – прихована теплота випаровування; ΔV – зміна об'єму при переході із рідкого в газоподібний стан.

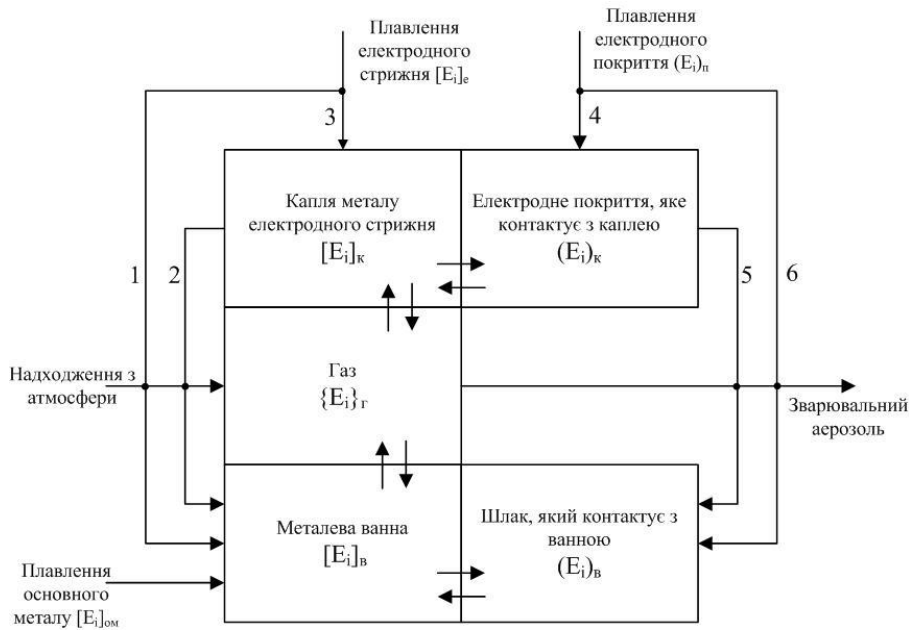


Рис.1. Блок-схема взаємодії фаз при ручному дуговому зварюванні покритим електродом: 1 – перехід каплі металу електродного стрижня без контакту з електродним покриттям у зварювальну ванну; 2 – перехід каплі металу електродного стрижня після контакту з електродним покриттям у зварювальну ванну; 3 – утворення електродної каплі; 4, 6 – плавлення електродного покриття відповідно в зоні електроду та ванни; 5 – перехід шлаку, який прореагував з електродним стрижнем в шлакову ванну

У випадку випаровування Клаузіс спростив рівняння Клапейрона, за умови що:

- пара підлягає закону ідеального газу;
- мольний об’єм рідини (V_p) набагато менший мольного об’єму пари ($V_{п}$), ($V_p \ll V_{п}$).

З газових законів $V=RT/P$ де R – газова постійна ($R=8,314$ Дж/(К·Моль)); $R=k \cdot Na$, де k – постійна Больцмана, а Na – число Авогадро. Підставимо значення об’єму в рівняння Клапейрона (1):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{k \cdot Na \cdot T^2}, \quad (2)$$

де $\Delta H/Na=\lambda$ – робота виходу атома для відповідного елемента. Тоді рівняння буде мати вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda \cdot P}{k \cdot T^2}. \quad (3)$$

Розділяючи змінні отримаємо

$$\frac{dP}{P} = \frac{\lambda}{k} \cdot \frac{dT}{T^2}. \quad (4)$$

Проінтегруємо ліву частину в межах від P_1 до P_2 , а праву від T_1 до T_2 (тобто від одної точки $f(p_1, T_1)$, що лежить на лінії рівноваги рідина-пара до іншої $f(p_2, T_2)$)

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P} dP = \frac{\lambda}{k} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT. \quad (5)$$

Результат інтегрування запишемо у вигляді: $\ln p_1 - \ln p_2 = \frac{\lambda}{k} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$, тоді

$$\frac{p_1}{p_2} = \exp \left[\frac{\lambda}{k} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \right]. \quad (6)$$

Цей вид рівняння Клапейрона-Клаузіса дозволяє визначити залежність тиску насиченого пару над поверхнею окремих елементів від зміни температури [3].

У ході багатьох досліджень [4] одним з найшкідливіших видів зварювання є ручне дугове зварювання. При зварюванні високолегованих сталей в повітря робочої зони надходять такі токсичні компоненти як Cr, Mn, Ni тому надалі розглянемо випаровування саме цих компонентів. Для цього оберемо високолеговані нержавіючі електроди типів Э-10Х25Н13Г2, Э-10Х20Н9Г6С, Э-02Х19Н18Г5АМ3, Э-09Х19Н10Г2М2Б, Э-08Х20Н9Г2Б.

Нехай p_i – тиск насиченого пару над поверхнею i -го елемента; p_0 – атмосферний тиск ($p_0 = 1$ атм); T_k – температура кипіння i -го елемента (це температура при якій тиск насиченого пару даного елемента рівний атмосферному); $T_{\text{п}}$ – температура поверхні. Тоді запишемо рівняння Клапейрона-Клаузіса згідно прийнятих позначень:

$$p_i = p_0 \exp \left[\frac{\lambda}{k} \cdot \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_{\text{п}}}\right) \right]. \quad (7)$$

Використані під час проведення розрахунків значення роботи виходу атомів λ і температури T_k , при якій тиск насиченого пару відповідного елемента дорівнює атмосферному беремо з [2] та заносимо в таблицю 1.

Таблиця 1. Термодинамічні константи

Хімічний елемент	Cr	Mn	Ni	Fe
ΔH , КДж/моль	349	224,4	380,6	340
Атомна маса а.е.м.	51,996	54,938	58,69	55,847
X – кількість атомів в одному грамі $\times 10^{24}$	0,0115787	0,010958661758	0,010258084	0,01078029
λ ерг $\times 10^{-12}$	5,79	3,73	6,31	5,65
T_k , К	2840	2424	3173	3008

Як витікає з розрахованих залежностей показаних на рисунку 2, при однаковій температурі поверхні металу значення тиску насичених парів Mn, Cr можуть дещо перевершувати значення Fe та Ni.

Пружність пару i -того елемента над розплавом (p_{ip}), згідно закону Рауля, розрахуємо за формулою

$$p_{ip} = p_i \cdot N_{ip}, \quad (8)$$

де N_{ip} – молярна частка елемента в розплаві, яка розраховується за відношенням

$$N_{ip} = \frac{C_{ip} : A_i}{\sum C_{ip} : A_i}, \quad (9)$$

де A_i – атомна маса елементів. Результати розрахунків наведені в таблиці 2.

Загальний тиск насиченої пари над багатоконцентним розплавом p_n розраховуємо згідно рівняння 10 [5]:

$$p_n = \sum p_{ip}, \quad (10)$$

$$\sum p_{ip} = p_1 \cdot N_{1p} + p_2 \cdot N_{2p} + p_3 \cdot N_{3p} + \dots + p_i \cdot N_{ip},$$

де $p_{1,2,3 \dots i}$ – пружність пари чистих елементів при даній температурі.

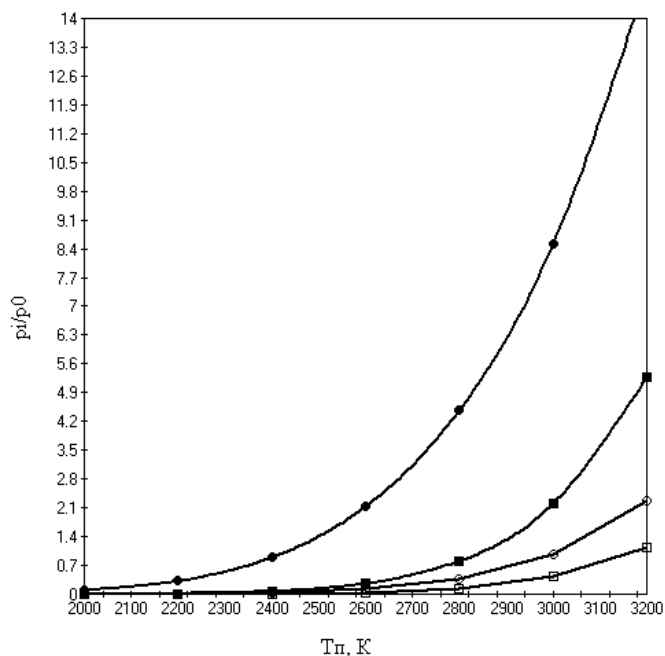


Рис 2. Температурні залежності тисків насичених парів для окремих елементів:
● – Mn, ■ – Cr, ○ – Fe, □ – Ni

Таблиця 2. Мольна частка елементів у складі електрода

Тип електрода	N_{ip}			
	Cr	Mn	Ni	Fe
Э-10Х25Н13Г2	0,265	0,02	0,122	0,593
Э-10Х20Н9Г6С	0,212	0,06	0,085	0,643
Э-02Х19Н18Г5АМ3	0,203	0,051	0,17	0,576
Э-09Х19Н10Г2М2Б	0,202	0,02	0,094	0,683
Э-08Х20Н9Г2Б	0,213	0,02	0,085	0,683

Результати розрахунку величини p_n для досліджуваних сплавів представлені на рисунку 3. Зі збільшенням температури в зоні зварювання тиск насичених парів відповідно збільшується. Сплави типу Э-10Х25Н13Г2, Э-09Х19Н10Г2М2Б, Э-08Х20Н9Г2Б мають практично однакові температурні залежності тиску насичених парів над поверхнею розплаву. З отриманих даних можемо сказати, що питомі виділення ЗА при зварюванні електродами тупу Э-10Х20Н9Г6С будуть більші ніж при зварюванні іншими видами. Це можна пояснити найбільшим вмістом марганцю в розплаві (див. табл. 2) в порівнянні з іншими електродами.

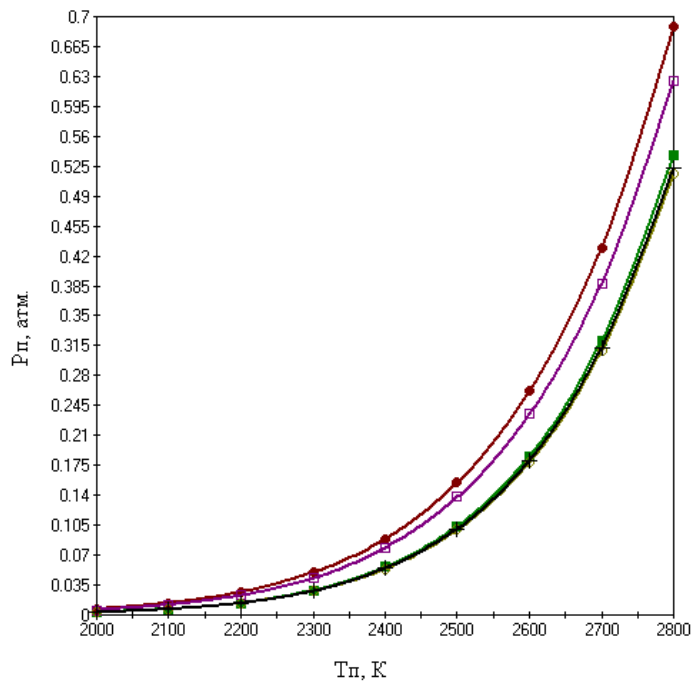


Рис. 3. Температурні залежності тиску насичених парів над поверхнею сплавів:
 ■ – Э-10X25N13Г2, ● – Э-10X20N9Г6С, □ – Э-02X19N18Г5АМЗ,
 ○ – Э-09X19N10Г2М2Б, + – Э-08X20N9Г2Б

Дані розрахунки є лише початком пошуку математичної моделі, яка б прогнозувала хімічний склад зварювального аерозолі. Оскільки активна хімічна взаємодія і-того елемента може протікати в наступних зонах зварювання: – на границі контакту розплавленого стрижня електроду; – на границі контакту розплавленого флюсу електрода; – на поверхні капель металу, коли відбулася взаємодія покриття зі стрижнем металу; – об'ємі газу (випаровування, дисоціація компонентів шлаку, конденсація пару); – на поверхні рідкий шлак-металічна ванна (стадія ванни). Роль кожного вказаного процесу на кінцевий вміст елементів у ЗА залежать від складу електродного та основного металу, параметрів режиму зварювання та багато інших факторів.

Список літератури

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. – М.: Наука, 1976. – Т. V. Статистическая физика, Ч.1. – 584 с.
2. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
3. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. – М.: АН СССР, 1961. – 396 с.
4. Левченко О. Г., Ковтун І. М. Порівняльна гігієнічна оцінка зварювальних матеріалів і способів зварювання // Проблеми охорони праці в Україні: Зб. наук. пр. – К.: ННДІОП, 2002. – Вип. 5. – С. 103–110.
5. Кох Б. А. Основы термодинамики металлургических процессов сварки – Л. : Судостроение, 1975. – 240 с.