

УДК 621.791.75

Жданов Л.А., Богач А.О

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». Україна, м. Київ

ВПЛИВ КОМПОНЕНТІВ ГАЗОВОЇ ФАЗИ НА ПРОЦЕСИ УТВОРЕННЯ ФТОРИСТОГО ВОДНЮ ПРИ ЗВАРЮВАННІ

На основі аналізу літературних даних показано, що процес зв'язування водню у нерозчинне у металі шва з'єднання HF, який розглядається за класичним механізмом не може пояснити наявні експериментальні данні по впливу компонентів зварювальних матеріалів на вміст дифузійного водню у металі шва. Причина, цього полягає у спрощеному підході до аналізу процесів у газовій фазі та ігноруванні зворотних реакцій. В результаті термодинамічного аналізу великої кількості реакцій між водневмістними сполуками та газоподібними компонентами зварювальних матеріалів розроблений оригінальний термодинамічний підхід до створення локальних моделей впливу певних компонентів, які є складовими зварювальних матеріалів на імовірність утворення HF. Отримані розрахункові результати дозволяють прогнозувати та оцінити вплив окремих елементів та їх з'єднань на процес зв'язування водню.

Ключові слова: фтористий водень; зварювання; реакційна зона; газова фаза; хімічні реакції; термодинамічне моделювання; константа рівноваги.

Вступ

Вплив водню у реакційній зоні зварювання на службові характеристики металу шва при електродуговому зварюванні є однозначно негативним та призводить до появи пор, холодних тріщин, появи крихкості, та різкого, часто непередбаченого зниження механічних властивостей зварних з'єднань.

Постановка задачі

Існує велика кількість моделей, що присвячені процесам адсорбції водню розплавленим металом, серед яких треба відзначити моделі у яких процес поглинання водню розглядається за законом Сівертса, що передбачає взаємодію розплавленого металу з молекулярним воднем [1, 2]. Ці моделі



застосовуються при аналізі розчинності водню у сплавах на основі заліза та мають вигляд рівнянь типу $\lg[H] = A + B/T$ і відрізняються коефіцієнтами A та B . Розчинність водню у рідкому залізі при 1600°C (1873 K) визначена різними дослідниками коливається у межах від $2,19 \cdot 10^{-4}$ до $2,76 \cdot 10^{-4}\%$. За найбільш достовірне приймають значення розчинності, що дорівнює $2,45 \cdot 10^{-4}\%$ ($27,4\text{ см}^3\text{ H}_2/100\text{ г}$ металла) [1, 3].

В умовах електродугового зварювання отримані експериментальні значення вмісту у металі шва суттєво відрізняються від наведених значень [4]. Спроба пояснити ці значення за допомогою закону Сівертса дають явно завищені температури металу, що перевищують температуру кипіння [5]. Для вирішення цієї проблеми запропоновані різноманітні фізико-термодинамічні моделі, які враховують двостадійність процесу адсорбції водню [5], поглинання (адсорбцію) водню з одночасним його видаленням (десорбцію) [6], та вплив процесів випаровування на абсорбцію водню металом [7]. Остання вважається найбільш вдалою. У цій моделі на основі вирішення системи рівнянь, де враховується газодинамічний рух часток у плазмі з застосуванням положень газової динаміки, їх молекулярної взаємодії у приповерхневому шарі Кнудсена на основі кінетичної теорії газів та перерозподілу домішок у металі показано, що на результат абсорбції і розчинення водню великий вплив має не тільки температура газу, що пояснюється зміною ступені його дисоціації, а і процеси випаровування металу під дією високих температур. Причому існує максимум, який для умови розчинення водню у залізі під впливом аргонової плазми знаходиться у інтервалі температур $2700\text{--}2800\text{ K}$. Після цього кількість розчиненого водню різко знижується. Розрахункові дані добре співпадають з експериментальними.

В результаті можна констатувати, що розроблені моделі в основному присвячені спробам пояснити фізику процесів адсорбції та абсорбції розплавленим металом зварювальної ванни водню і повністю ігнорують вплив зварювальних матеріалів на ці процеси. В частості, не враховуються термодинамічні умови на міжфазній границі газ-метал, а точніше у приповерхневому шарі Кнудсена, склад газової фази, яка виникає внаслідок випаровування та термічної дисоціації газоплакових компонентів зварювальних матеріалів і процеси зв'язування водню у нерозчинні у металі шва газоподібні з'єднання. Останнє визначає концентрацію вільного водню у газовій фазі і як наслідок є вхідною величиною для будь-яких фізичних моделей прогнозування розчинення водню у металі шва.

Метою даної роботи було створення теоретичної термодинамічної моделі оцінки впливу окремих сполук та компонентів газової фази, що є складовими газо- та шлако- утворюючих компонентів зварю-

вальних матеріалів, на процеси зв'язування водню у нерозчинні у металі шва з'єднання.

Аналіз впливу зварювальних матеріалів на процеси насичення металу шва воднем

Не викликає сумніву, що на вміст водню у металі шва велике значення має концентрація та співвідношення газоплакових компонентів у зварювальних матеріалах. Існує велика кількість експериментальних даних [4, 5, 6], які показують, що збільшення вмісту флюориту (CaF_2) у покритті електродів для висококременистих електродів знижує вміст водню у металі шва. Необхідно відмітити, що одночасно знижується вміст кисню [4]. Залежність вмісту водню у металі шва від концентрації CaF_2 у зварювальних матеріалах пов'язують з утворенням нерозчинного у металі шва фториду водню. За думкою В.В. Подгаецкого, І.І. Фруміна, І.В. Кірдо це напряму пов'язано з утворенням тетрафториду кремнію (SiF_4). У той же час, аналіз наведених експериментальних даних [4] показує, що пряма залежність між вмістом CaF_2 у покритті та $[H]$ у металі шва спостерігається для порівняно низької концентрації CaF_2 (до 5%), після чого залежність стає експоненціальною з дуже низькою кореляцією. Відмічається також вплив збільшення магnezиту у покритті електродів на вміст водню у металі шва [4]. Детальне дослідження впливу складу флюсу на водневу пористість металу шва та вміст газів у атмосфері шлакового куполу при зварюванні під флюсом, проведене за спеціальною методикою [8] показало, що розбавлення газової фази не грає визначальної ролі у зниженні водневої пористості. Крім того, було експериментально встановлено, що при введенні різноманітних фторидів у склад флюсу, тільки CaF_2 та MgF_2 суттєво впливають на водневу пористість, яка викликана іржею. Між складом флюсу та пористістю також не вдалось встановити однозначної залежності впливу [8]. У той же час, в роботі [9] показано, що при малих концентраціях CaF_2 інтенсивність утворення SiF_4 зростає. У роботі [10] встановлено, що на вміст водню у металі шва поряд з фторидом кремнію мають вплив інші фториди, а саме фторид заліза. Показано, що зміна концентрації кремнезему у покритті електродів, зв'язана з вмістом CaF_2 та призводить до неоднозначного його впливу по відношенню

У роботі J. du Plessis [11] наведені експериментальні дані, які свідчать, що регулюючи вміст співвідношення основних шлакоутворюючих компонентів у флюсах можна отримати певні мінімуми рівню дифузійного водню у металі шва, подальше підвищення вмісту компоненту призводить до підвищення концентрації водню у металі шва. Фізико-термодинамічний механізм появи таких мінімумів

на отриманих експериментальних концентраційних кривих в роботі не розглядаються [11].

У роботі І.К. Походні та ін. [12] відмічається, що у шлаку протікають обміни реакції між SiO_2 та CaF_2 з утворенням газоподібного SiF_4 , який у подальшому дисоціює на SiF_3 , SiF_2 , SiF , F . Крім того, частина CaF_2 випаровується у газову фазу з наступною дисоціацією на CaF та F . За звичай, для спрощення у термодинамічних моделях реакції за участю цих компонентів газової фази не розглядаються. На нашу думку, саме ігнорування реакцій між продуктами розкладу SiF_4 та CaF_2 , а також іншими похідними газової фази призводить до неможливості пояснити неоднозначний вплив CaF_2 на вміст водню у металі шва та водневу пористість. У цій же роботі наведені результати термодинамічного аналізу поглинання водню рідким металом у системі газ-шлак-метал. В результаті розрахунків встановлено, що для різних шлакових систем існують оптимальні концентрації елементів, при яких досягається мінімальний вміст водню у металі шва. На жаль у роботі відсутня методологія проведення термодинамічних розрахунків та реакції, але постулюється той факт, що фізична задача знаходження рівноважного складу системи зводилась до математичної задачі визначення мінімуму енергії Гіббса. Вказується також, що при розрахунках рівноважного складу системи враховуються хімічні реакції між речовинами, що є складовими системи, а також масообмін між фазами (випаровування, конденсація, розчинність газів і т.д.). Вільний кисень при цьому не враховувався. Температурний інтервал у якому розглядається процес утворення фтористого водню — від 2000 до 2500 К. Підсумовуючи розгляд даної термодинамічної моделі можна стверджувати, що безперечним досягненням її є визначення неоднозначно впливу CaF_2 при наявності розглянутих компонентів шлакових систем (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO) на вміст водню у металі шва. У той же час відсутність опису даної моделі робить утрудненим її використання при подальшому аналізі реакційної зони зварювання. Крім того, враховуючи, що основні процеси по зв'язування водню відбуваються у газовій фазі, викликають суттєві питання по температурному інтервалу, який використовується у розглянутій моделі.

Існуючи погляди на процеси утворення фтористого водню у газовій фазі

Основні реакції по зв'язуванню водню у нерозчинній в металі шва з'єднання відбуваються у газовій фазі реакційної зони зварювання. Саме процеси у газовій фазі визначають вміст газоподібного водню на міжфазній границі газ-метал, який в подальшому завдяки процесам абсорбції потрапляє у розплавлений метал. Зрозуміло, що між вмістом

атомарного і молекулярного газоподібного водню та його залишковою концентрацією є пряма залежність [5]. Тому доцільно проаналізувати вплив процесів зв'язування водню у нерозчинні сполуки, які можуть утворитися безпосередньо у газовій фазі.

Основною сполукою, що повинна утворитися в газовій фазі для зниження концентрації (парціального тиску) вільного газоподібного водню є фтористий водень (HF).

За класичним механізмом [13], який був розвинутий у роботі [4], утворення HF визначається реакціями між конденсованими фторидом кальцію (CaF_2) та оксидом кремнію (SiO_2) з утворенням газоподібного тетрафториду кремнію (SiF_4), який в подальшому і взаємодіє з молекулою води та продуктами її термічної дисоціації. Інші можливі реакції, а також реакції між газоподібними учасниками реакцій практично не розглядаються. В результаті отримані спрощені термодинамічні моделі утворення HF у реакційній зоні зварювання, які можуть тільки якісно характеризувати вплив CaF_2 та SiO_2 на цей процес. Можливістю розкладу HF та зворотних обмінних реакцій з утворенням водню нехтують.

Спрощений механізм утворення HF , обмеження кількості реагуючих компонентів, та супутніх і паралельних реакцій, ігнорування зворотних процесів та інших реакцій у газовій фазі призводить до неможливості прогнозування впливу компонентів зварювальних матеріалів на зв'язування водню та, як наслідок на його вміст у металі шва.

На першому етапі теоретичних досліджень для формування загальної моделі впливу компонентів зварювальних матеріалів та їх співвідношення на вміст водню у металі шва доцільно провести термодинамічний аналіз впливу окремих шлакоутворюючих сполук зварювальних флюсів на процес утворення HF безпосередньо у газовій фазі і визначити рівні їх впливу на основі локальних моделей, які характеризують кожний елемент та його з'єднання.

Термодинамічні принципи покладені в основу локальних моделей

Найбільш розповсюдженим при проведенні термодинамічних розрахунків високотемпературних реакцій в умовах зварювання є використання емпіричних залежностей констант рівноваги таких реакцій. Ці залежності отримані для температурних умов, що відповідають температурі плавлення сталі та мають вид логарифмічної кривої. Тому використання їх для температур, які набагато перевищують температуру плавлення сталі (температури кипіння сталі та газової фази) некоректно. Нами, для проведення термодинамічних розрахунків, використовувався метод Уліха, який передбачає врахування впливу залежності теплоємності від

температури за допомогою функції Уліха. Це дозволяє суттєво зменшити похибку результатів розрахунку константи рівноваги, що надзвичайно важливо в області високих температур, де вклад саме теплоємності у значенні зміни енергії Гіббса може досягати 25–30 відсотків. Застосування спрощених методів з використанням попереднього табулювання всіх температурних характеристичних функцій, наприклад методу Темкіна-Шварцамана [14], методу Владімірова [15], у сучасних умовах розвитку комп'ютерної техніки недоцільно. Зрозуміло, що для проведення розрахунків повинні бути відомі значення термодинамічних характеристичних функцій всіх учасників реакцій, Тільки у цьому випадку можливо отримати результат найбільш близький до точних розрахунків.

При створенні моделі нами були прийняті наступні припущення:

- 1) В якості реагуючих компонентів хімічних реакцій необхідно приймати не тільки компоненти зварювальних матеріалів, а й їх продукти термічної дисоціації;
- 2) Газова фаза вважається ідеальним газом у якому передбачається досягнення термодинамічної рівноваги у мікрооб'ємах;
- 3) Основним з'єднанням яке сприяє видаленню водню з реакційної зони зварювання є фтористий водень (HF);
- 4) Зміна розподілу температур по довжині та ширині газової фази є рівномірною (наявність плазових потоків, пульсацій ванни та інші збурення не враховуються) і може бути умовно поділена на певні зони;
- 5) Можливістю виникнення іонної складової газової фази нехтуємо.

Загальний методичний підхід до створення локальних термодинамічних моделей утворення HF у газовій фазі

На першому етапі, для створення термодинамічної моделі впливу певного компонента зварювальних матеріалів на зв'язування водню в HF необхідно:

- визначити максимальну температуру існування HF;
- розділити реакційну зону зварювання на певні зони в яких доцільно розглядати комплекс реакцій, який визначає процес утворення HF;
- визначити домінуючі реакції, які протікають у кожній зоні відповідно до елемента та його з'єднань, що розглядаються у моделі.

Термодинамічний аналіз розкладу фтористого водню показав, що граничною межею його існування є температура у 4000 К. Початком розкладу HF є температура 3350 К. Нижня межа температурного інтервалу нами була прийнята ≈ 1700 К (температура плавлення низьковуглецевої сталі). Нами були проаналі-

зовані можливі реакції між газоподібними компонентами, які виникають в результаті термічної дисоціації оксидів та фторидів і молекулою води та її похідними в діапазоні температур від 1700 до 4000 К.

Основною проблемою створення термодинамічних моделей поведінки певних елементів у реакційній зоні зварювання є велика кількість одночасних реакцій. Навіть, якщо розглядати тільки реакції у газовій фазі та обмежитися взаємодією водневмісних сполук з фторидами, оксидами та металами то кількість таких реакцій наближується до 1000 штук. Крім того врахування реакцій, імовірність яких наближується до нескінченності, тобто реакції які при наявності вхідних продуктів протікають миттєво, або реакцій, що протікають уповільнено дуже ускладнює розрахункову термодинамічну модель, або взагалі може привести до помилкових результатів. Пов'язано, це з тим, що поява у моделі значень констант рівноваги реакції імовірність яких наближується до нескінченності, нівелює результат вплив інших реакцій. Тому при створенні будь якої термодинамічної моделі взаємодії компонентів у реакційній зоні зварювання необхідно визначити перелік реакцій, які протікають у певній температурній зоні та ввести обмеження по значенню констант рівноваги реакцій (K_p), які у подальшому будуть закладені у моделі. Нами у якості такого критерію було прийнято значення $K_p = 1000$ (рис. 1). Зрозуміло, що константи рівноваги реакції є безрозмірною величиною та у першому наближенні характеризує швидкість проходження реакції. Крім того, з розгляду виключалися реакції імовірність яких наближується до нуля, тобто для K_p – одиниці. Швидкість таких реакцій дуже мала тому імовірність їх протікання при наявності інших реакцій можна знехтувати.

В результаті встановлено, що газову фазу реакційної зони зварювання доцільно поділити на чотири температурні зони: 1700–2150 К, 2150–2600 К, 2600–3350 К та 3350–4000 К (рис. 1). Різні реакції, що розглядаються у цих зонах, є складовими локальних термодинамічних моделей та відображають процеси взаємодії водневмісних сполук з компонентами газової фази, що є похідними від складу шлакоутворюючих зварювальних матеріалів. Критерієм відбору таких реакцій, є імовірність їх проходження, яка визначається виходячи з кута нахилу прямої зміни енергії Гіббса (ΔG) в залежності від температури, або кута нахилу прямої на графіку $K_p = f(T)$, реакцій що розглядаються. Ця пряма проводиться через точки початку проходження реакції, та точки у якій парціальний тиск вихідних компонентів перевищує у 10^3 разів парціальний тиск вхідних компонентів (рис. 2).

В результаті, для кожної температурної зони ми отримуємо різні комплекси та системи рівнянь реакцій, з яких подальшому і складаються локальні

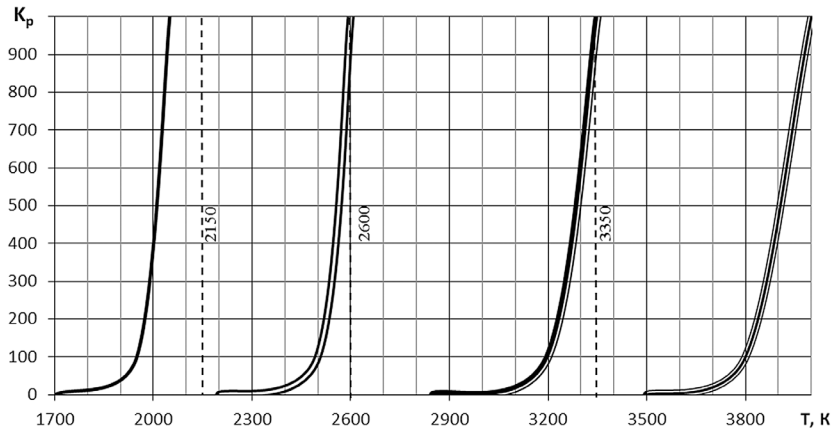


Рис. 1. Ілюстрація принципу розділення реакцій по температурним зонам

термодинамічні моделі, що характеризують вплив окремих елементів та їх з'єднань на процеси утворення HF та зворотні реакції результатом яких є поява водню.

Нами були проаналізовані всі можливі реакції між металами, їх фторидами і оксидами (Me , MeF_m , Me_nO_m , де $n = 1...2$, $m = 1...4$) у газоподібному стані, що є похідними композицій зварювальних матеріалів та

воденьвмісними сполуками (H_2O , OH , H_2 , H) з точки зору термодинамічної імовірності їх проходження. Загальна кількість реакцій, яка була проаналізована склала біля 950 шт. В результаті встановлені домінуючі реакції, які відповідають умовам існування даного елемента та з'єднання в певній температурній зоні і мають найбільший градієнт зростання константи рівноваги (табл. 1).

Таблиця 1

Реакції по зв'язуванню водню, що протікають на різних температурних інтервалах і використовуються у локальних моделях

1700–2150 K	2150–2600 K	2600–3350 K	3350–4000 K
$SiF_4 + 2H \rightleftharpoons SiF_2 + 2HF$ (1)	$SiF_4 + OH \rightleftharpoons SiO + HF + 3F$ (16)	реакції (20, 26, 27)	$SiF_4 + H_2 \rightleftharpoons SiF_2 + 2HF$ (44)
$SiF_4 + 2H_2 + O \rightleftharpoons SiO + 4HF$ (2)	$SiF_4 + 3H_2O \rightleftharpoons SiF + 3HF + 3OH$ (17)	$SiF_4 + H_2 \rightleftharpoons SiF_2 + 2HF$ (30)	$SiF_4 + 2OH \rightleftharpoons SiF_2 + 2HF + 2O$ (45)
$CaF + OH \rightleftharpoons CaO + HF$ (3)	$SiF_4 + OH \rightleftharpoons SiO + HF + 3F$ (18)	$SiF_4 + 4OH \rightleftharpoons SiO_2 + 4HF + 2O$ (31)	$SiF_3 + 1,5H_2 \rightleftharpoons Si + 3HF$ (46)
$TiF_4 + OH \rightleftharpoons TiO + H + 4F$ (4)	$SiO_2 + HF \rightleftharpoons SiF + H + O_2$ (19)	$SiF_4 + 2H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 4HF$ (32)	$SiF_2 + 2OH \rightleftharpoons SiO + 2HF + O$ (47)
$TiF_4 + 2H_2O \rightleftharpoons TiO + 4HF + O$ (5)	$CaF_2 + 2OH \rightleftharpoons CaO + 2HF + 2O$ (20)	$SiF_2 + H_2O \rightleftharpoons SiO + 2HF$ (33)	$SiO + HF \rightleftharpoons SiF + H + O$ (48)
$TiF_4 + 3H_2O \rightleftharpoons TiO + 4HF + 2OH$ (6)	$TiF_4 + 2OH \rightleftharpoons TiO_2 + 2HF + 2F$ (21)	$SiO + HF \rightleftharpoons SiF + H + O$ (34)	$TiF_4 + 2OH \rightleftharpoons TiF_2 + 2HF + 2O$ (49)
$TiF_2 + 2HF + 2O \rightleftharpoons TiF_4 + 2OH$ (7)	$TiF_4 + 3H_2O + O \rightleftharpoons TiO_2 + 4HF + 2OH$ (22)	$SiO_2 + HF \rightleftharpoons SiF + H + 2O$ (35)	$AlF_3 + 3OH \rightleftharpoons Al + 3HF + 3O$ (50)
$MgF + \frac{1}{2}H \rightleftharpoons MgF + HF + \frac{1}{2}O$ (8)	$Ti + 2HF \rightleftharpoons TiF_2 + 2H$ (23)	$TiF_4 + 3OH \rightleftharpoons TiF + 3HF + 3O$ (36)	$Al_2O_3 + 2HF \rightleftharpoons 2AlF + 2H + 3O$ (51)
$AlF_3 + 2H \rightleftharpoons AlF + 2HF$ (9)	$TiF_3 + OH \rightleftharpoons TiO + HF + 2F$ (24)	$TiF_4 + \frac{3}{2}H_2O + O \rightleftharpoons TiF + 3HF + \frac{3}{2}O$ (37)	
$Al + HF \rightleftharpoons AlF + H$ (10)	$TiO_2 + 2HF + F \rightleftharpoons TiF_3 + 2OH$ (25)	$TiF_2 + OH \rightleftharpoons TiO + HF + F$ (38)	
$Al_2O_3 + 4HF \rightleftharpoons 2AlF_2 + 2H_2O + O$ (11)	$MgF_2 + 2OH \rightleftharpoons MgO + 2HF + 2O$ (26)	$TiO_2 + HF \rightleftharpoons TiF + H + O_2$ (39)	
$AlO + HF + F \rightleftharpoons AlF_2 + OH$ (12)	$MnF_2 + H_2 \rightleftharpoons Mn + 2HF$ (27)	$MgF_2 + 2H + O \rightleftharpoons MgO + 2HF$ (40)	
$TiF_4 + 2H_2O \rightleftharpoons TiO + 4HF + O$ (13)	$\frac{1}{2}Al_2O_3 + 3HF + \frac{3}{2}O \rightleftharpoons AlF_3 + 3OH$ (28)	$AlO + 3HF + 2O \rightleftharpoons AlF_3 + 3OH$ (41)	
$TiF_4 + 2H_2O \rightleftharpoons TiO + 4HF + O$ (14)	$AlO + HF + F \rightleftharpoons AlF_2 + OH$ (29)	$AlO + 3HF + OH \rightleftharpoons AlF_3 + 2H_2O$ (42)	
$MnF_2 + H_2O \rightleftharpoons MnO + 2HF$ (15)		$AlO + HF + H \rightleftharpoons AlF + H_2O$ (43)	

Для загальної оцінки впливу елементів газової фази на зв'язування водню нами був запропонований комплексний коефіцієнт, який враховує всю множину реакцій за участю HF, що відбуваються у визначеному температурному інтервалі. Причому для прямих реакцій HF є продуктом, а для зворотних вхідним компонентом. Для визначення рівня переваги одних процесів над іншими нами і було запропоновано застосувати комплексний коефіцієнт, який представляє собою відношення прямих реакцій до зворотних. Сумарний вплив прямих та зворотних реакцій визначався як добуток реакцій, що розглядаються за принципом комбінування рівноваг [16].

$$K_e = \frac{\prod_{i=1}^n K_i^{\text{прям}}}{\prod_{j=1}^m K_j^{\text{звор}}}, \quad (1)$$

де n – кількість прямих реакцій, m – кількість зворотних реакцій, $K^{\text{прям}}$ – реакції, що призводять до зв'язування водню у HF, $K^{\text{звор}}$ – реакції, що призводять до розкладання HF.

Характеристикою впливу певного з'єднання на процес утворення HF був прийнятий кут нахилу отриманого комплексного коефіцієнту (рис. 2). Цей кут нахилу відповідає градієнту зростання комплексного коефіцієнту (K_k град), по відношенню до зміни температури, який визначається як пряма проведена через точки початку проходження реакції, та точку в якій парціальний тиск вихідних компонентів перевищує у 10^3 разів парціальний тиск вхідних, відповідно вхідні продукти зникають і реакція припиняється. В цих точках значення константи рівноваги становить 1 та 1000 відповідно.

Розрахункова оцінка впливу компонентів газової фази на процеси утворення фтористого водню

Для більш повного розуміння процесів, які супроводжують можливість утворення HF у реакційній зоні зварювання при наявності фтористих з'єднань різних елементів, що можуть входити до складу зварювальних матеріалів розглянемо окремо прямі та зворотні реакції за участю HF. В результаті розрахунку встановлено, що на процес зв'язування водню в HF негативно впливають реакції, які умовно можна поділити на певні підгрупи:

а) реакції HF з вільними металами (10, 23), які протікають при температурах 1700...2600 К

б) реакції HF з оксидами (11, 12, 19, 25, 28, 34, 35, 39, 41, 42, 43, 48, 51)

в) реакції HF з фторидами (7), які починають інтенсифікуватися вище 2150К.

В результаті наведених реакцій з фтористим воднем, знову утворюється вільний водень, що очевидно буде збільшувати вміст водню у металі шва. Звертає на себе увагу велика кількість реакцій другої групи, тобто реакцій між газоподібними оксидами та HF. Особливо треба відмітити, що HF руйнує, навіть таке міцне з'єднання, як SiO. Очевидно, що різноманітність таких реакцій та можливість їх протікання у різних температурних зонах накладають негативний відбиток на процес зв'язування водню у газовій фазі.

Наступним етапом було створення локальних термодинамічних моделей впливу кожного елемента, що є складовою газової фази (Si, Ti, Al, Mn, Ca, Mg) та (або) їх з'єднань у вигляді оксидів та фторидів. Реакції для кожної локальної моделі визначались на основі таблиці 1, тобто кожному температурному інтервалу відповідала своя сукупність (система) реакцій. Результати розрахунків за формулою (1) для $K^{\text{прям}}$, $K^{\text{звор}}$ та K_e представлені, відповідно, на

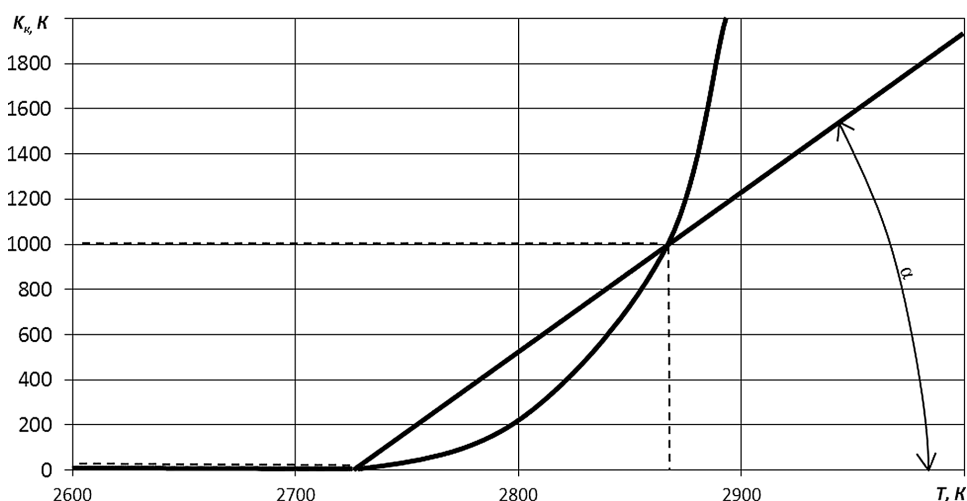


Рис. 2. Методика оцінки рівнів впливу реагентів на зв'язування водню у HF

рис. 3 та 4. При цьому, інтегрований вплив елементу та (або) їх з'єднань у моделях оцінювався за методикою визначення кута нахилу прямої (рис. 2).

В результаті розрахунку встановлено, що прямі реакції за участю кремнію та титану, тобто утворення HF, проходять у всьому інтервалі температур (1700–4000 K). Наявність деяких, незначних перегинів на цих кривих викликано переходом від однієї локальної моделі до іншої при зміні температурного інтервалу. Причому імовірність їх найбільша. Цим процесам перешкоджають зворотні реакції за участю алюмінію та його з'єднань — реакції утворення вільного водню з фтористим воднем. Імовірність участі алюмінію та його з'єднань у процесі утворення водню дуже мала. На ці процеси накладаються зворотні реакції з кремнієм, титаном та (або) їх з'єднань, причому імовірність реакцій з кремнієм досягає максимуму при температурі ≈ 3000 K, реакції з титаном відбуваються до температури ≈ 2500 K (рис. 3).

Наступним етапом було визначення комплексного впливу елементів та їх з'єднань, що враховує прямі та зворотні реакції, тобто утворення фтористого водню та вільного водню (рис. 4). В результаті встановлено, що у всіх температурних зонах найбільший вплив мають реакції з кремнієм та титаном. Реакції за участю алюмінію набувають впливу після ≈ 2000 K, а після ≈ 3200 K їх імовірність дещо знижується. Для марганцю та (або) його з'єднань, розрахунки показують можливість зв'язування водню у HF до температур ≈ 3000 K. Причому, їх імовірність приблизно на 45% менша ніж реакцій з кремнієм та титаном. Вплив з'єднань кальцію та магнію подібна та нівелюється після 3200 K. Основна різниця між ними полягає у тому, що для температурного інтервалу 1700...2200 K, для магнію залежність практично постійна, після чого збільшується на 20%, а для кальцію це збільшення спостерігається у всьому температурному інтервалі (рис. 4).

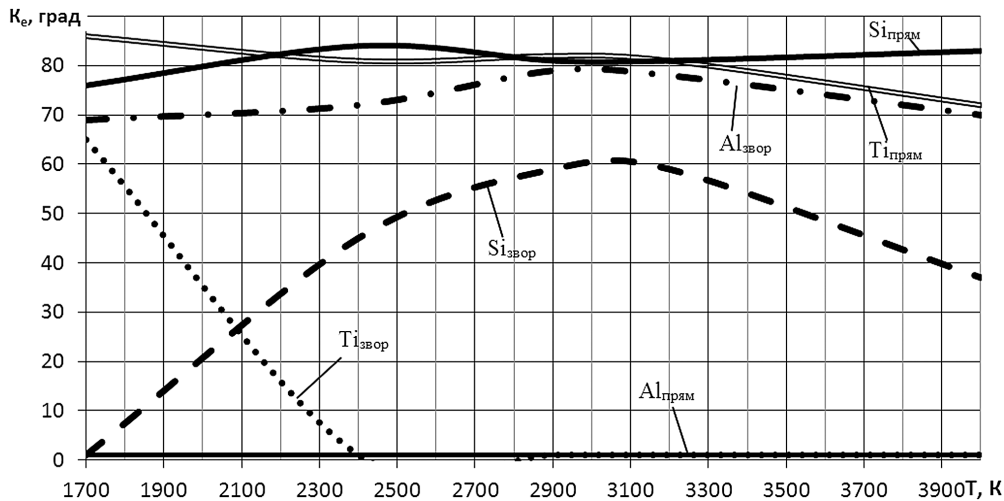


Рис. 3. Імовірність впливу елементів та їх сполук на процеси зв'язування водню (прямі реакції) та руйнування HF з утворенням вільного водню (зворотні реакції) у газовій фазі.

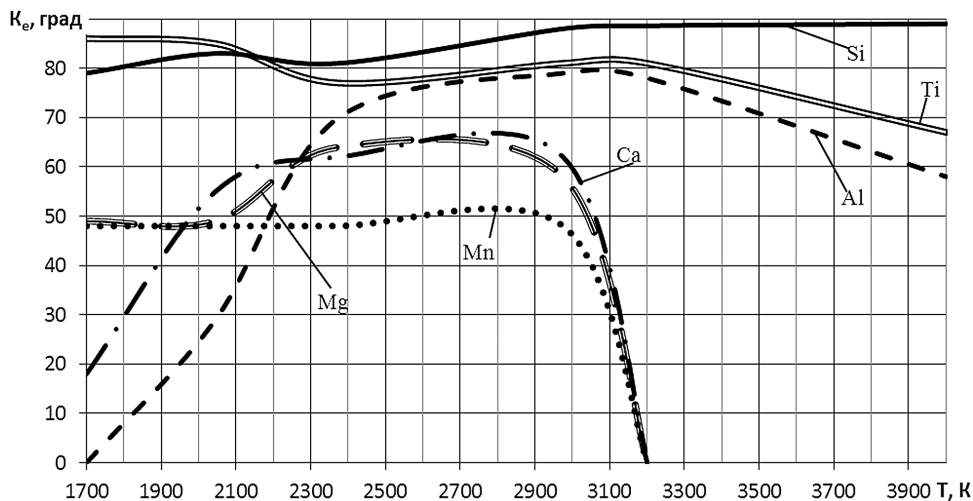


Рис. 4. Імовірність впливу елементів та їх сполук на утворення HF у газовій фазі



В результаті розрахунків за створеними локальними моделями впливу елементів та (або) їх з'єднань, що є складовими газової фази при зварюванні можна очікувати, що найбільший вплив на процеси зв'язування водню у HF будуть мати зварювальні матеріали, які в результаті термічної дисоціації насичують газову фазу кремнієм і титаном та їх з'єднаннями. На вплив з'єднань алюмінію суттєву роль будуть мати концентраційні умови, а для з'єднань марганцю, кальцію та магнію, ще і фізичні умови формування реакційної зони зварювання. Пояснюється це тим, що ці компоненти можуть впливати тільки у певному температурному інтервалі, приблизно до 3000 К. Отримані розрахункові дані, загалом співпадають з наявними експериментальними даними по впливу компонентів зварювальних матеріалів на вміст водню у металі шва.

Висновки

1. Проведений аналіз існуючих моделей пов'язаних з поведінкою водню у реакційній зоні зварювання показав, що більша частина цих моделей відноситься до процесів адсорбції та абсорбції водню металом шва. Що до моделей зв'язування водню у нерозчинні у металі з'єднання, то вони є спрощеними і, за звичай, характеризуються обмеженою кількістю хімічних реакцій. Крім того у більшості моделей використовується емпіричні температурні залежності констант рівноваги реакцій запозичені з металургії виплавлення сталі. При цьому, розглядаються реакції на міжфазних границях метал-газ та газ-шлак. Термодинамічних якісних та кількісних моделей зв'язування водню в HF у газовій фазі у теперішній час не існує.

2. Встановлено, що температурний інтервал у якому доцільно розглядати процес зв'язування водню у фтористий водень в умовах зварювання складає 1700...4000 К. Після цього фтористий водень повністю дисоціює.

3. В результаті аналізу процесів взаємодії газоподібних елементів та їх сполук, що виникають внаслідок термічної дисоціації оксидів і фторидів з молекулою води та її похідними (H_2O , OH , H_2 , H) визначено, що для подальшого температурного термодинамічного аналізу необхідно поділити газову фазу на чотири температурні зони: 1700...2150 К, 2150...2600 К, 2600...3350 К та 3350...4000 К, які відрізняються вхідними реагентами хімічних процесів. На основі найбільшого градієнта зростання константи рівноваги встановлені домінуючі реакції для кожного температурного інтервалу.

4. Оцінка впливу елементів та їх з'єднань на утворення фтористого водню проводилась за створеними локальними термодинамічним моделями. Реакції, які враховуються у моделі, для кожного інтервалу температури, визначаються на основі найбільшого градієнта

зростання константи рівноваги та поєднуються у загальну систему за принципом комбінування рівноваг. Розрахунок впливу компонента проводиться на основі запропонованого комплексного коефіцієнту, який визначається співвідношенням процесів зв'язування водню та відновлення фториду водню. Для чисельного визначення значення коефіцієнту запропоновано використовувати кут нахилу критерію (градієнту температурного зростання), що визначається термодинамічними можливостями існування реагентів та проходження реакції.

5. В результаті проведених розрахунків встановлено, що за ваговим впливом на процес утворення фтористого водню елементи можуть бути розташовані у наступній послідовності: Si, Ti, Al, Mg, Mn, Ca. Встановлені особливості впливу компонентів газової фази, які включають ці елементи.

6. Розрахункова оцінка комплексного впливу сполук цих елементів показала, що наявність тільки CaF_2 , або збільшення вмісту SiO_2 , тобто реакції за класичною схемою утворення HF, недостатньо для гарантованого зв'язування водню та його сполук у нерозчинне з'єднання.

Література

- [1] Морозов А.Н. Водород и азот в стали. — М.: Металлургия, 1968. — 283с.
- [2] Меджиборский М.Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. Киев; Донецк «Вища школа» 1986. — 280 с.,
- [3] Приходько Э.В., Мороз В.Ф., Ворона Е.Н., Ходотова Н.Е. Растворимость водорода в сплавах на основе железа // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр. — Днепропетровськ.: ІСМ НАН України, 2006. — Вип. 13. — С. 188-195.
- [4] Походня И.К. Газы в сварных швах. М. Машиностроение, 1972. 256 с.
- [5] Gedeon. S. A. and Eagar T. W. Thermochemical Analysis of Hydrogen Absorption in Welding.// Weld. J. Res. Supply 1990, 69, (7)264-271 s.
- [6] Hooijmans By J. W. and Den Ouden G. A model of hydrogen absorption during GTA Welding. Weld. J. Res. Supply 1997, № 7 264-268 s.
- [7] Походня И.К., Портнов О.М. Математическое моделирование абсорбции газов каплей электродного металла// Автомат. сварка. 2003. №6 — С.5-8.
- [8] Подгаецкий В.В., Люборец И.И. Сварочные флюсы. — К.: Техніка, 1984. — 166 с.
- [9] Кузменко В.Г. Особенности реакции взаимодействия фтористого кальция и кремнезема при 800-19000 С// Автомат. сварка. — 1989. — № 6 — С.33-35
- [10] Походня И.К., Юрлов Б.В., Швачко В.И., Явдошин И.Р. Влияние газообразных фторидов на содержание водорода в швах при сварке высокопроизводительными электродами с покрытием основного типа. Автомат. сварка. — 1990. — № 11 — С.1-6.

- [11] J. du Plessis. Control of diffusible weld metal hydrogen through arc chemistry modifications. Submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of master of science. University of Pretoria. 2006.
- [12] Походня И.К., Цыбулько И.И., Орлов Л.Н. Влияние состава шлака на содержание водорода в жидком металле при сварке в CO₂ Автомат. сварка. — 1993. — № 11 — С.3-5.
- [13] Підгаєцький В. В. Флюси для механізованого електрозварювання. — К.: Державне видавництво технічної літератури УРСР, 1961. — 134 с.
- [14] Темкин М.И., Шварцман Л.А. Вспомогательная таблица для расчетов по химической термодинамики. «Успехи химии», вып. 2, 1948.
- [15] Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. — М.: Металлургия, 1970.—528 с.
- [16] Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В., Лебедев В.П., Панченков Г.М. Курс физической химии. т.1. «Химия». Москва. 1964.

Zhdanov L. Bogach A.

National Technical University of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute». Ukraine, Kyiv

INFLUENTS OF GASEOUS PHASE COMPOUNDS ON PROCESS OF FORMATION OF HYDROGEN FLUORIDE DURING WELDING

It is shown on the basis of analysis of literary data, that a process of hydrogen combining into HF, which is insoluble in the weld metal, that is examined after a classic mechanism cannot explain present experimental data on influence of compounds of welding materials on content of diffusive hydrogen in the weld metal. Reason, it consists in the simplified going near the analysis of processes in a gas phase and ignoring of retroactions. As a result, thermodynamics analysis of plenty of reactions between hydrogen-included compounds and gaseous compounds of welding material the original thermodynamics going is worked out near creation of local models influence of certain compounds that are the constituents of welding material on probability of formation HF. The got calculation results allow to forecast and estimate influence of separate elements and their compounds on the process of fastening hydrogen.

Keywords: hydrogen fluoride; welding; reaction zone; gaseous phase; chemical reactions; thermodynamic modeling; thermodynamic equilibrium constant.

References

- [1] Morozov A.N. Vodorod i azot v stali — М.: Metallurgiya, 1968. — 283 p.
- [2] Mejiborskiy M.Y. Osnovi termodynamiki i kinetiki staleplavil' nih processov. Kiev; Donetsk «Vischa shkola» 1986. — 280 p.
- [3] Pryhod'ko E.V., Moroz V.F., Vorona E.N., Hodotova N.E. Rastvorimost' vodoroda v splavah na osnove zheleza // Fundamental'nye i prikladnye prikladnye problem chernoy metallurgiyi: Sb. nauch. tr. — Dnipropetrovsk.: ICHM NAN Ukrainy, 2006. — Вып. 13. — P. 188-195.
- [4] Pohodniya I.K. Gasy v svarnykh shvah. M. Mashinostroenie, 1972. 256 p.
- [5] Gedeon. S. A. and Eagar T. W. Thermochemical Analysis of Hydrogen Absorption in Welding.// Weld. J. Res. Supply 1990, 69, (7)264-271 p.
- [6] Hooijmans By J. W. and Den Ouden G. A model of hydrogen absorption during GTA Welding. Weld. J. Res. Supply 1997, № 7 264-268 p.
- [7] Pohodniya I.K., Portnov O.M. Matematicheskoe modelirovanie absorptsii gasov kapley elektrodnoho metalla// Avtomat. svarka. 2003. №6 — P. 5-8.
- [8] Podgaetskiy V.V., Luborets I.I. Svarochniye flusi. — К.: Tehnika, 1984. — 166 p.
- [9] Kuz'menko V.G. Osobennosti reaktzii vzaimodeystviya ftoristogo kal'tsiya i kremnezema pri 800-19000 Ts// Avtomat. svarka. — 1989. — № 6 — P. 33-35
- [10] Pohodnja I.K., Jurlov B.V., Shvachko V.I., Javdoshhin I.R. Vlijanie gazoobraznykh ftoridov na sodержanie vodoroda v shvah pri svarke vysokoproizvoditel'nymi jelektrodami s pokrytiem osnovnogo tipa. Avtomat. svarka. — 1990. — № 11 — P. 1-6.



- [11] J. du Plessis. Control of diffusible weld metal hydrogen through arc chemistry modifications. Submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of master of science. University of Pretoria. 2006.
- [12] Pohodnyak E.K., Tsybulko I.I., Orlov L.N. Vliyanie sostava shlaka na sodержanie vodoroda v zhidkom metalle pri svarke v CO_2 . *Avtomat. svarka.* – 1993. – № 11 – P. 3-5.
- [13] Pidgaetsky V.V. Flysu dlya mehanizovanogo elektrozvaryvaniya – K.: Derzhavne vidavnitstvo tehnicnoi literatury URSR, 1961. – 134 p.
- [14] Temkin M.I. Shvartsman L.A. Vspomagatel'naya tablitsa dlya rastcheta po himicheskoy termodinamike. «Uspehi himii», vip. 2, 1948.
- [15] Vladimirov L.P. Termodinamicheskie ruschety ravnovesiya metallurgicheskikh reaktsiy. – M.: Metallurgiya, 1970.–528 p.
- [16] Gerasimov Y.I., Dreving V.P., Eremin E.N., Kisilev A.V., Lebedev V.P., Panchenkov G.M. Kurs fizicheskoy himii. t.1. «Himiya». Moskva. 1964.