

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ РЕЗКЕ СУДОКОРПУСНЫХ СТАЛЕЙ

С. И. СЕРБИН, д-р техн. наук, **В. В. КВАСНИЦКИЙ**, канд. техн. наук, **Ж. Г. ГОЛОБОРОДЬКО**, **М. В. МАТВИЕНКО**,
А. В. БУРЯКОВ, инженеры (Нац. ун-т кораблестроения имени адмирала Макарова, г. Николаев)

Рассмотрены две плазмохимические системы — воздушная низкотемпературная и воздушно-паровая плазма. В соответствии с кинетической схемой, включающей 258 реакций, расчетным методом определен состав газовой фазы в массовых долях компонентов.

Ключевые слова: воздушно-плазменная резка, плазмообразующая среда, воздушно-паровая плазма, компоненты плазмы, насыщение азотом, порообразование

Воздушно-плазменная резка является основным способом изготовления судокорпусных деталей толщиной 5...30 мм. По производительности она существенно превосходит газокислородную резку, однако при сварке под флюсом наблюдается повышенная склонность к образованию пор в сварных швах. Наибольшее влияние на порообразование в сварных швах оказывает воздушно-плазменная резка при толщине разрезаемого металла до 14 мм [1].

Установлено, что основной причиной образования пор при сварке является азот, растворенный в кромках реза и находящийся в состоянии перенасыщенного раствора [2–4]. Экспериментально установлено, что добавка воды к плазмообразующему воздуху предотвращает образование пор.

Целью настоящей работы являлось изучение с использованием моделирования состава газовой фазы при плазменной резке с добавлением воды к плазмообразующему воздуху.

В работе [5] установлено, что вблизи границы дуги температура равняется приблизительно 5000 К. Из работ [6, 7] следует, что температура вблизи границы дуги (по различным методикам расчетов) составляет от 3600 до 6000 К. Исходя из этих данных температуру реагирующего с металлом газа принимали равной 5000 К, а объем дуги — постоянным, что позволяет процессы, происходящие в дуге при плазменной резке, сравнивать с процессами в плазмохимическом реакторе [8].

Для условий плазмохимического реактора разработана математическая модель химических превращений, которая описывает химические процессы в камере смешивания и основной зоне горения дуги. Математическое описание процессов основывается на том, что перемешивание происходит настолько интенсивно, что температура и концентрация компонентов в самом реакторе равны температуре и концентрации продуктов, которые выходят из него, а массовый расход рабочего тела при этом постоянный [9].

В работе состав газовой фазы определяли расчетным путем, используя кинетическую схему, включающую 58 реакций с 58 возможными ком-

понентами [10]. Рассмотрены два вида плазмохимических систем — воздушная низкотемпературная и воздушно-паровая плазма, моделирующая случай подвода воды в канал сопла плазмотрона.

Уравнения сохранения компонентов и энергии имеют вид [11, 12]

$$G(Y_k - Y_k^{\text{in}}) - \omega_k M_k V = 0; \quad (1)$$

$$G \sum_{k=1}^K (Y_k h_k - Y_k^{\text{in}} h_k^{\text{in}}) - Q = 0, \quad (2)$$

где G — массовый расход компонента газовой смеси; Y_k — массовая доля компонента k на выходе; ω_k — скорость образования компонента k в единице объема в результате химического реагирования; M_k — молекулярная масса k -го компонента; V — объем реактора; K — общее количество компонентов; h_k — энтальпия веществ; Q — тепловой поток в реактор; индекс in соответствует условиям на входе.

Условное время пребывания компонента в реакторе определяется из выражения

$$\tau_r = \rho V / G.$$

Плотность смеси ρ вычисляется из уравнения состояния идеального газа

$$\rho = pM / (RT),$$

где p — давление смеси; M — молекулярная масса смеси; R — универсальная газовая постоянная; T — температура смеси.

При определении скорости образования компонента принималось во внимание, что коэффициент скорости произвольной элементарной реакции выражается уравнением Аррениуса.

Рассмотренные элементарные реакции можно представить в общем виде

$$\sum_{k=1}^k V'_{k,i} X_k = \sum_{k=1}^k V''_{k,i} X_k,$$

где $i = 1, \dots, I$; $V'_{k,i}$, $V''_{k,i}$ — стехиометрический коэффициент соответственно k -го исходного ком-

понента и k -го продукта в i -й реакции; X_k — мольная доля k -го компонента.

Скорость образования k -го компонента в единице объема в результате химического реагирования составляет

$$W_k = \sum_{i=1}^I V_{k,i} q_i,$$

где $k = 1, \dots, K$; $V_{k,i} = V'_{k,i} - V''_{k,i}$ — стехиометрический коэффициент k -й реакции; q_i — скорость прохождения i -й реакции, которая определяется уравнением

$$q_i = K_{f,i} \prod_{k=1}^K [X_k]^{V'_{k,i}} - K_{r,i} \prod_{k=1}^K [X_k]^{V''_{k,i}},$$

где $[X_k]$ — мольная концентрация k -го вещества; $K_{f,i}, K_{r,i}$ — константы скорости прохождения соответственно прямой и обратной i -й реакции.

Константа скорости прямой реакции выражается формулой

$$K_{f,i} = A_i T^{B_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right),$$

где A_i — предэкспоненциальный множитель, моль/(см·К); B_i — показатель степени при температуре T , К; E_i — энергия активации, кал/моль; R — универсальная газовая постоянная, кал/(моль·К).

Константу скорости обратной реакции находим по формуле

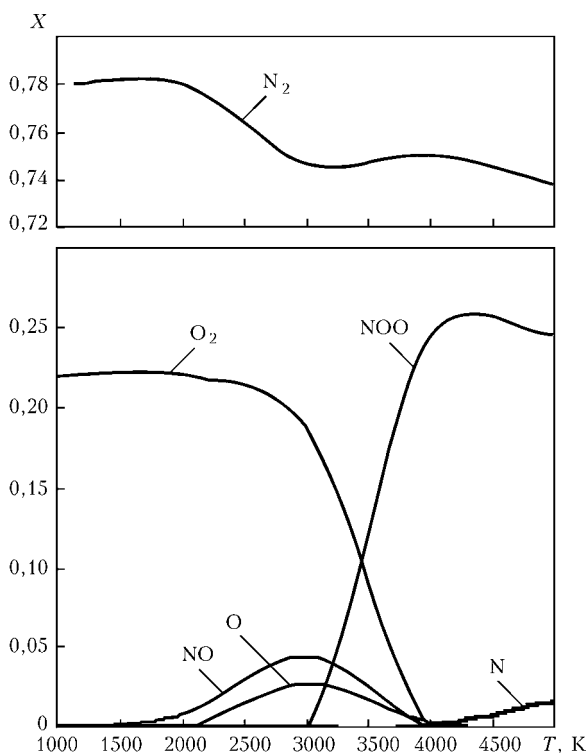


Рис. 1. Состав газовой фазы при воздушно-плазменной резке

$$K_{r,i} = \frac{K_{f,i}}{K_{c,i}},$$

где $K_{c,i}$ — константа равновесия, выраженная через концентрации.

Значение $K_{c,i}$ легче определить по термодинамическим свойствам через давление

$$K_{c,i} = K_{p,i} \left(\frac{P_{\text{атм}}}{RT}\right)^{\sum_{k=1}^K V_{k,i}},$$

где $K_{p,i}$ — константа равновесия, выраженная через парциальное давление компонентов; $P_{\text{атм}}$ — атмосферное давление, равное 100 кПа.

Константу равновесия $K_{p,i}$ получаем из выражения

$$K_{p,i} = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R} - \frac{\Delta H_i}{RT}\right),$$

где значения Δ указывают на возможные изменения при переходе исходных веществ в продукты реакций:

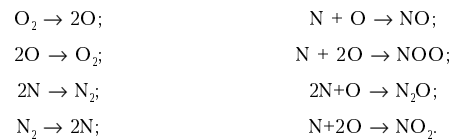
$$\Delta S_i^0 = \sum_{k=1}^K V_{k,i} \Delta S_k^0,$$

$$\Delta H_i^0 = \sum_{k=1}^K V_{k,i} \Delta H_k^0,$$

где $\Delta S_k^0, \Delta H_k^0$ — стандартные изменения соответственно энтропии и энтальпии k -го вещества.

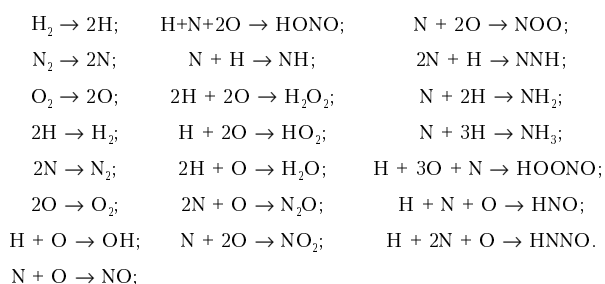
Решением системы $k + 1$ нелинейных алгебраических уравнений (1) и (2) являются температура и массовые доли компонентов.

Сначала получены зависимости мольных долей компонентов X системы без добавок водяного пара (рис. 1). Химическое взаимодействие в этом случае рассматривали в виде реакций:



С повышением температуры от 1000 до 3000 К возрастают мольные доли оксида азота NO и атомарного кислорода. Изменение температуры от 3000 до 5000 К приводит к резкому увеличению содержания N и NOO при термическом разложении молекулярного азота. Содержание соединений NO₂ и N₂O незначительно. Мольные доли молекулярного и атомарного кислорода при температуре 5000 К практически равняются нулю.

Моделирование поведения воды, попадающей в сопло плазмотрона, сводится к газофазным реакциям ионизированного воздуха с водяным паром. Химическое взаимодействие в системе, моделирующей случай воздушно-паровой плазмы, можно представить в виде следующих реакций [8, 10]:



Термодинамические свойства компонентов применимы до температур 5000...6000 К [8, 10]. Исследованы зависимости мольных долей стабильных продуктов и промежуточных соединений от температуры в условиях воздушно-паровой плазмы при мольных долях водяного пара в смеси с воздушной плазмой, равных 0,10; 0,17; 0,25; 0,35 и 0,50.

На рис. 2 показана зависимость степени конверсии молекулярного азота F_{N_2} от температуры при различных добавках водяного пара. Под степенью конверсии понимается соотношение

$$F_{\text{N}_2} = 1 - \frac{X_{\text{N}_2}}{X_{\text{N}_2}^0},$$

где X_{N_2} — равновесная доля молекулярного азота в плазмохимической системе; $X_{\text{N}_2}^0$ — мольная доля молекулярного азота в начальной смеси, которая подается в плазменный резак.

Таким образом, степень конверсии аналогична степени термического разложения и связывания азота в плазменной струе. При степени конверсии $X_{\text{N}_2} = 1$ весь молекулярный азот находится в виде связанных соединений или в атомарном виде.

Как видно из рис. 2, с повышением температуры происходит значительный рост степени конверсии в плазмохимической системе с добавками водяного пара. Так, при температуре 5000 К степень конверсии азота составляет 0,21, 0,31, 0,39, 0,41 и 0,66 при мольной доле водяного пара соответственно 0,10, 0,17, 0,25, 0,35 и 0,50 (для сравнения $F_{\text{N}_2} = 0,06$ для воздушной плазмы при указанной температуре). При этом важно то, что во всем

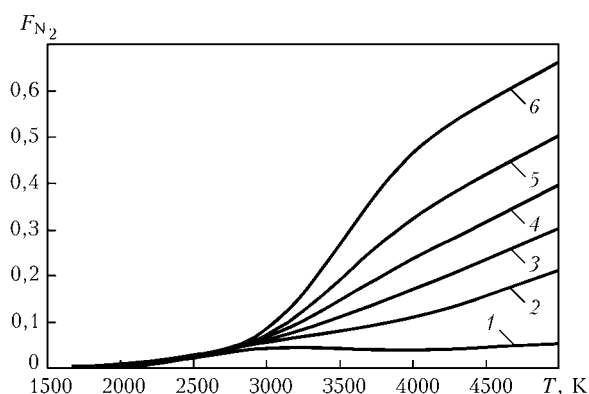


Рис. 2. Изменение степени конверсии молекулярного азота F_{N_2} в воздушной плазме в зависимости от мольных долей водяного пара: 1 — $\text{H}_2\text{O} = 0$; 2 — 0,10; 3 — 0,17; 4 — 0,25; 5 — 0,35; 6 — 0,50

температурном интервале при добавлении воды мольная доля атомарного азота уменьшается (рис. 3). Это свидетельствует о том, что конверсия молекулярного азота идет с образованием не атомарного азота, а сложных соединений, не растворимых в металле. Согласно расчетам, таковыми являются NOO , NO , NNH , HNNO и другие соединения, интенсивность образования и распада которых изменяется вместе с температурой. Наименее прочное из них — NO . При температуре 3000 К его доля в смеси наибольшая, а при 5000 К практически равна нулю.

Зависимость мольных долей атомарного и молекулярного водорода от количества водяного пара в плазме показана на рис. 4. При температурах до 4000 К с увеличением расхода водяного пара мольная доля молекулярного водорода возрастает. Концентрация атомарного водорода при температуре 5000 К возрастает по мере увеличения добавок водяного пара и равняется 0,185, 0,290, 0,380, 0,475 и 0,600 при мольных долях водяного пара соответственно 0,10, 0,17, 0,25, 0,35 и 0,50, а мольная доля молекулярного водорода резко уменьшается ($2,56 \cdot 10^{-3}$ и $2,62 \cdot 10^{-2}$ при добавлении воды соответственно 0,10 и 0,50). Результаты расчетов показали, что добавки водяного пара к воздуху снижают парциальное давление молекулярного и атомарного азота в плазме. Следует иметь в виду, что наличие водорода в среде уменьшает содержание азота в стали [13]. Металлографические исследования кромок реза подтвердили отсутствие азотированного слоя при добавках водяного пара, в отличие от резки с использованием чистой воздушной плазмы. В последнем случае на кромке реза наблюдается сплошной белый слой металла, имеющий микротвердость до 7000 МПа.

Результаты расчетов состава газовой фазы практически совпадают с экспериментальными и расчетными данными, приведенными в работе [8]. Кроме того, для оценки полученных результатов нами использован метод закалки плазмы [8, 14]. Для моделирования процессов закалки предполагалось наличие быстрого линейного уменьшения температуры плазмохимической смеси от равновесной до температуры 300 К за промежуток времени около 5 мс и разбавление равновесных плазмохимических продуктов водяным паром в объемном отношении

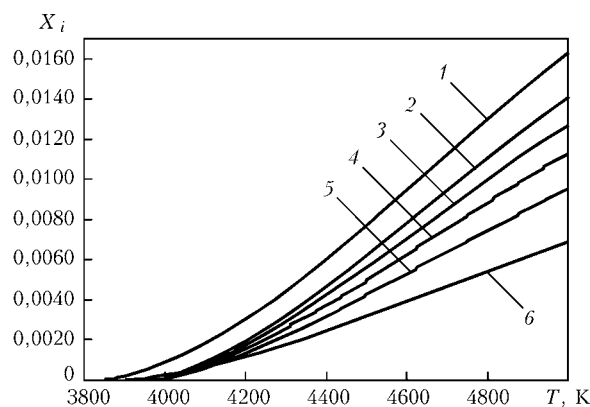


Рис. 3. Изменение мольной доли атомарного азота X_i в условиях плазмы в зависимости от мольных долей водяного пара (1–6 — см. рис. 2)

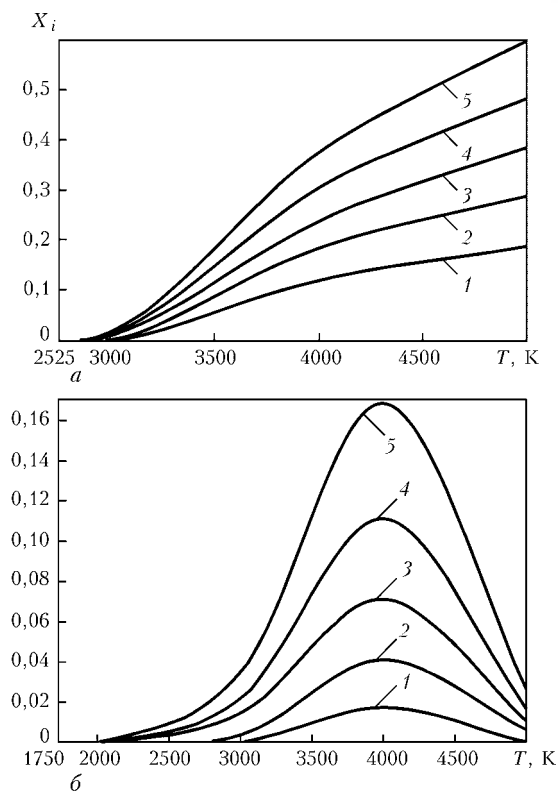


Рис. 4. Изменение мольной доли атомарного (а) и молекулярного (б) водорода в условиях плазмы в зависимости от мольных долей водяного пара: 1 — $\text{H}_2\text{O} = 0,10$; 2 — 0,17; 3 — 0,25; 4 — 0,35; 5 — 0,50

1:100. Кинетическая схема оставалась прежней [10] и в общем случае включала 58 компонентов.

Рассчитано изменение относительного массового содержания ряда плазмохимических продуктов в пробе, охлажденной до температуры 300 К, при добавках в плазменный резак водяного пара. Относительное содержание плазмохимических продуктов представляет собой отношение концентрации продуктов по массе в охлажденной пробе, приведенной к стандартным атмосферным условиям, к их концентрации по массе в охлажденной пробе воздушной плазмы (без добавок водяного пара), также приведенной к стандартным атмосферным условиям.

Установлено, что выход водород-азотистых соединений NH_3 , HNO по массе при изменении мольных долей водяного пара в исходной смеси от 0,17360 до 0,3866 в сопоставлении с воздушной плазмой увеличивается соответственно в 1,585... 2,614 и 1,714... 3,535 раза. Полученные теоретические данные хорошо согласуются с экспериментальными, показывающими, что при добавлении воды в струю плазмы концентрация аммиака и нитратов в закалочной воде увеличивается в 2,2 раза, нитритов — в 1,7 раза и гидразина — в 2,4 раза. В то же время для этих же параметров выход оксидов азота NO и NO_2 уменьшается соответственно в 1,23... 1,62 и 1,12... 1,17 раза.

Two plasma-chemical systems are considered, namely air low-temperature and air-vapour plasma. In keeping with the kinetic diagram, including 258 reactions, the design method was used to determine the composition of the gas phase in weight fractions of the components.

Благодаря экспериментальным исследованиям процесса порообразования в сварных швах после воздушно-плазменной резки судокорпусных сталей с добавлением в плазму воды определен оптимальный расход воды, который зависит от расхода воздуха. Дальнейшее увеличение расхода воды предотвращает появление пор с матовым цветом поверхности металла, вызванных азотом, но при этом наблюдаются поры, имеющие поверхность металла серебристого цвета, вызванные водородом [14].

Выводы

1. Добавка водяного пара к воздушной плазме увеличивает степень конверсии молекулярного азота. Парциальное давление молекулярного и атомарного азота уменьшаются за счет сложных соединений, интенсивность образования которых зависит от температуры.

2. Оптимальная добавка водяного пара к воздуху является эффективным способом уменьшения содержания азота в плазме, насыщения кромок реза азотом и повышения стойкости сварных швов против образования пор.

3. Полученные теоретические результаты хорошо совпадают с экспериментальными данными.

1. Голобородько Ж. Г., Квасницкий В. В. Влияние плазмообразующей среды при резке на образование пор при сварке судокорпусных сталей // 36. науч. праць УДМУ. — 2002. — № 3. — С. 25–31.
2. Голоченко В. С., Доброленский В. П., Мисуров И. П. Тепловая резка металлов в судостроении. — Л.: Судостроение, 1975. — 272 с.
3. Кохлякян Л. О. Исследования характера пористости швов после воздушно-плазменной резки сталей // Термическая резка и газопламенная обработка металлов: Тр. ВНИИавтогенмаш. — Воронеж, 1976. — С. 24–37.
4. Морозов А. Н. Водород и азот в стали. — М.: Металлургия, 1968. — 282 с.
5. Фишельбург В., Меккер Г. Электрические дуги и термическая плазма. — М.: Изд-во иностр. лит., 1961. — 261 с.
6. Энгельшт Ю. С., Урюков Б. А. Низкотемпературная плазма. Т. 1: Теория столба электрической дуги. — Новосибирск. — 1990. — 589 с.
7. Сварка в машиностроении: Справочник. В 4 т. / Под ред. Н. А. Ольшанского. — М.: Машиностроение, 1978. — 504 с.
8. Ганз С. Н., Пархоменко В. Д. Получение связанного азота в плазме. — Киев: Вища шк., 1976. — 192 с.
9. A fortran program for modeling well-stirred reactors / P. Glarborg, R. J. Kee, J. F. Grcar, J. A. Miller: (Sandia Rapp.) / Sandia Nat. Lab. — SAND86-8209. — 1989. — 54 p.
10. Романовский Г. Ф., Сербин С. И. Плазмохимические системы судовой энергетики: Учеб. пособие. — Николаев: УГМТУ, 1998. — 246 с.
11. Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A. Chemkin-II: A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics: (Sandia Rapp.) / Sandia Nat. Lab. — SAND89-8009. — 1989. — 127 p.
12. Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A. The Chemkin thermodynamic data base: (Sandia Rapp.) / Sandia Nat. Lab. — SAND87-8215B. — 1993. — 155 p.
13. Підгасцький В. В. Пори, включення і тріщини в зварних швах. — Київ: Техніка, 1970. — 236 с.
14. Голобородько Ж. Г., Квасницкий В. В. Исследование плазменной резки в плазмообразующих средах с добавлением воды // 36. науч. праць УДМУ. — 2002. — № 5. — С. 37–46.

Поступила в редакцию 01.06.2004