



УДК 621.791.75(204.1)

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АБСОРБЦИИ ГАЗОВ НАПЛАВЛЕННЫМ МЕТАЛЛОМ ПРИ ПОДВОДНОЙ МОКРОЙ СВАРКЕ

О. М. ПОРТНОВ, инж., С. Ю. МАКСИМОВ, канд. техн. наук
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Представлены результаты численного моделирования состава атмосферы парогазового пузыря и содержание водорода и кислорода в металле сварного шва в зависимости от основности шлака при мокрой подводной сварке. Математическая модель основана на расчете термодинамического равновесия в изолированной трехфазной системе газ–шлак–металл. Определено, что в диапазоне температур 2000...2500 К атмосфера парогазового канала состоит из водяного пара и молекулярного водорода.

Ключевые слова: дуговая сварка под водой, парогазовый пузырь, изобарно-изотермический потенциал, система газ–шлак–металл, водород, кислород, водяной пар, основность шлака

Дуга в условиях сварки под водой зарождается в атмосфере водяного пара, образующегося за счет нагрева воды при закорачивании электродов, и функционирует в парогазовом пузыре, состав и температура которого определяют содержание газов в металле сварного шва. Атмосфера пузыря является продуктом взаимодействия водяного пара с жидким металлом и шлаковым расплавом. Поскольку водяной пар состоит из 11,11 % H_2 и 88,89 % CO_2 , то естественно ожидать, что именно эти газы составляют основу атмосферы парогазового пузыря. Однако анализ его атмосферы и отходящих газов показал, что здесь в основном преобладает водород и фактически полностью отсутствует кислород [1–3].

Цель данной работы — оценка на основе расчета термодинамического равновесия системы газ–шлак–металл состава атмосферы парогазового пузыря и влияния основности шлака на остаточное содержание газов в наплавленном металле.

На рис. 1 представлена схема процесса мокрой подводной сварки. Примем, что атмосфера парогазового пузыря состоит из водяного пара и продуктов его диссоциации. Капли электродного металла, проходя через дуговой промежуток, насыщаются газами и попадают в сварочную ванну. Расплавленный шлак, покрывающий поверхность капля электродного металла и сварочной ванны, является промежуточной фазой, участвующей в процессах взаимодействия газовой фазы с металлом. Шлаковый расплав сам может поглощать и растворять газообразные компоненты атмосферы пузыря и оказывать существенное влияние на их перенос к поверхности металла. Проводить ис-

следования процессов взаимодействия в системе газ–шлак–металл весьма сложно, поскольку на абсорбцию газов одновременно влияют многие параметры режима сварочного процесса и это не всегда удается контролировать. В такой ситуации применение методов математического моделирования упрощает поиск оптимального состава шлаковой фазы. К тому же, результаты расчетов позволяют оценить влияние каждого параметра режима сварки в отдельности.

Математическая модель. Для прогнозирования результатов процессов взаимодействия в системе газ–шлак–металл с помощью расчетного метода [4] по методике, описанной в работе [5], проведен их термодинамический анализ. В основу математической модели положен поиск термодинамического равновесия системы, которому соответствует минимум суммарного изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса). При этом газовую фазу представляли как смесь идеальных газов, а шлаковый и металлический расплавы — как идеальные растворы.

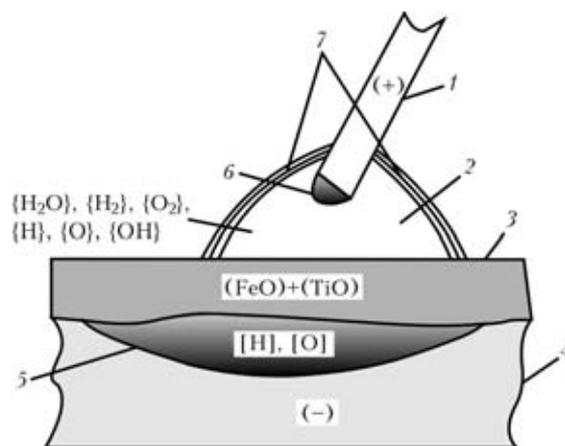
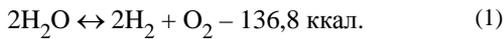


Рис. 1. Схема процесса мокрой подводной сварки: 1 — электрод; 2 — парогазовый пузырь; 3 — шлак; 4 — основной металл; 5 — наплавленный металл; 6 — капля; 7 — дуга



Основная объемная доля газов поступает в металл, когда он находится в расплавленном состоянии [6]. Физическая модель абсорбции газов металлами подробно представлена в работах [7, 8]. При отсутствии в металле дефектов газы в нем растворяются в атомарном состоянии. Основным источником поступления атомарных водорода и кислорода в слой у поверхности металла является диссоциация молекул воды в атмосфере дуги. Если скорость химических реакций в атмосфере достаточно велика, то между их компонентами имеет место состояние равновесия.

Как известно, молекулы воды характеризуются высокой устойчивостью при нагреве. И только при температуре свыше 1000 °С водяной пар начинает диссоциировать на водород и кислород с поглощением теплоты:



Практический интерес представляют факторы, определяющие полноту протекания реакции (1) и конечный состав газовой фазы. Качественную оценку состава атмосферы можно выполнить на основании принципа смещения равновесия в направлении, обратном оказываемому воздействию. Так, повышение температуры по мере приближения к столбу дуги вызывает дополнительную эндотермическую реакцию и смещение равновесия в сторону состава атмосферы пузыря, обогащенной водородом и кислородом. Повышение гидростатического давления при постоянной температуре неизбежно сопровождается увеличением количества частиц газа в единице объема и приводит к изменению направления протекания реакции (1) на противоположное. Таким образом, повышение давления в определенной степени нивелирует влияние температуры. Оценим, насколько существенно влияние, которое оказывает давление на степень диссоциации α водяного пара. Для этого в выражении константы равновесия реакции (1)

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2}} \quad (2)$$

заменяем парциальные давления P_i числом молей реагирующих компонентов n_i , общим числом молей N и общим давлением P

$$P_i = \frac{n_i}{N} P.$$

При расчете на 1 моль реагирующей H_2O , учитывая стехиометрические коэффициенты уравнения реакции, получаем $(1 - \alpha)$ молей H_2O , $0,5\alpha$ молей O_2 и α молей H_2 . Суммированием находим число образующихся молей $N = 1 + 0,5\alpha$. Выразив

через количество молей парциальное давление компонентов реакции и подставив их значения в выражение (2), получим количественное выражение функциональной связи равновесного состава газовой фазы и общего давления

$$K_p = \frac{(1 - \alpha)^2(1 + 0,5\alpha)}{0,5\alpha^3 P} = \frac{(1 - \alpha)^2(2 + \alpha)}{\alpha^3 P}. \quad (3)$$

Решив уравнение при заданных значениях температуры, давления и константы равновесия, можно определить степень диссоциации, а затем и состав равновесной газовой фазы. В области сравнительно небольших (до 2000 К) температур термическая диссоциация водяного пара, как уже упоминалось выше, имеет небольшое значение. Поэтому с некоторым приближением ее значением в числителе выражения (3) можно пренебречь по сравнению с целыми числами. Тогда

$$K_p \approx \frac{2}{\alpha^3 P},$$

т. е. значение степени диссоциации изменяется в зависимости от давления в газовой фазе пропорционально его корню кубическому. Иными словами, в этом диапазоне температур давление оказывает относительно слабое влияние на степень диссоциации водяного пара и изменение состава равновесной газовой фазы.

Приведенные выше расчеты позволили при выполнении численных исследований ограничиться одним фиксированным значением давления. В качестве исходных заданы температура 2000...2500 К, давление $1 \cdot 10^5$ Па, начальный состав газовой фазы — водяной пар, металлическая фаза — чистое расплавленное железо, шлаковая фаза — смесь FeO и TiO_2 . При этом с целью варьирования основности шлака соотношение FeO:TiO₂ изменяли от 0,2 до 0,8.

Общая энергия Гиббса системы равна сумме энергии Гиббса каждой из фаз:

$$G = G^{\text{gas}} + G^{\text{shl}} + G^{\text{met}},$$

где G^{gas} , G^{shl} , G^{met} — энергия Гиббса соответственно газовой, шлаковой и металлической фазы.

Общая энергия Гиббса каждой из фаз равна сумме энергий Гиббса каждого из компонентов фазы. Для i -го компонента газовой фазы энергия Гиббса составляет

$$G_i^{\text{gas}} = \left(G_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right) \right) M_i,$$

где G_i^0 — стандартное значение энергии Гиббса i -го компонента газовой фазы; P_0 — стандартное давление (обычно $1 \cdot 10^5$ Па); M_i — количество мо-



лей i -го компонента газовой фазы; T — температура; R — универсальная газовая постоянная.

Если принять, что шлаковая и металлическая фазы представляют собой идеальные растворы, то выражения, полученные для энергии Гиббса компонентов в конденсированных фазах, выглядят следующим образом:

$$G_j^{\text{shl}} = \left(G_j^0 + RT \ln \left(\frac{M_j}{M_{\text{shl}}} \right) \right) M_j,$$

где G_j^0 — стандартное значение энергии Гиббса j -го компонента шлаковой фазы; M_j — количество молей j -го компонента шлаковой фазы; M_{shl} — количество молей всех компонентов в шлаковой фазе;

$$G_k^{\text{met}} = \left(G_k^0 + RT \ln \left(\frac{M_k}{M_{\text{met}}} \right) \right) M_k,$$

где G_k^0 — стандартное значение энергии Гиббса k -го компонента металлической фазы; M_k — количество молей k -го компонента металлической фазы; M_{met} — количество молей всех компонентов в металлической фазе.

Однако, поскольку в таблицах термодинамических величин индивидуальных веществ, как правило, содержатся значения для приведенного изобарно-изотермического потенциала на 1 моль вещества F^0

$$F^0 = S^0 - \frac{H^0 - H_0^0}{T},$$

где S^0 — приведенная энтропия; $H^0 - H_0^0$ — стандартное изменение энтальпии (H^0 — удельная энтальпия; H_0^0 — удельная стандартная энтальпия), то следует найти экстремум приведенного изобарно-изотермического потенциала G^* , взятого с обратным знаком

$$G^* = -\frac{G}{T}.$$

Между G^* и F существует зависимость

$$G^* = F - \frac{\Delta H_{f,0}^0}{T},$$

где F — изобарно-изотермический потенциал; $\Delta H_{f,0}^0$ — стандартная энтальпия образования соединения.

Общее выражение для приведенного изобарно-изотермического потенциала выглядит следующим образом:

$$G^* = \sum_{i=1}^{n_g} \left[G_i^{*0} + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right) \right] M_i + \sum_{j=1}^{n_{\text{shl}}} \left[G_j^{*0} + RT \ln \left(\frac{M_j}{M_{\text{shl}}} \right) \right] M_j + \sum_{k=1}^{n_{\text{met}}} \left[G_k^{*0} + RT \ln \left(\frac{M_k}{M_{\text{met}}} \right) \right] M_k, \quad (4)$$

где n_g , n_{shl} , n_{met} — количество компонентов соответственно газовой, шлаковой и металлической фазы; G_i^{*0} , G_j^{*0} , G_k^{*0} — удельный приведенный изобарно-изотермический потенциал одного моля соответственно i , j и k -го вещества.

При нахождении экстремума G^* следует учитывать, что для данной термодинамической системы должны выполняться также следующие условия:

для газовой фазы уравнение состояния газа

$$PV = RT \sum_{i=1}^{n_g} M_i; \quad (5)$$

для шлаковой и металлической фаз, учитывая их жидкое состояние, уравнение состояния растворов

$$\sum_{j=1}^{n_{\text{shl}}} M_j = M_{\text{shl}}; \quad (6)$$

$$\sum_{k=1}^{n_{\text{met}}} M_k = M_{\text{met}}; \quad (7)$$

для каждого элемента сохраняется его масса в системе

$$[EL]_q = \sum_{i=1}^{n_g} n_{qi} M_i + \sum_{j=1}^{n_{\text{shl}}} n_{qj} M_j + \sum_{k=1}^{n_{\text{met}}} n_{qk} M_k, \quad (8)$$

где $q = 1, \dots, N$; $[EL]_q$ — количество молей q -го элемента в системе; n_{qi} , n_{qj} , n_{qk} — стехиометрические коэффициенты, т. е. число атомов в составе молекулы; N — число элементов в системе.

Таким образом, нахождение равновесного состава системы сводится к нахождению экстремума функции (4) с выполнением условий (5)–(8), т. е. к нахождению условного экстремума. Одним из общих методов поиска условного экстремума является метод Лагранжа, в соответствии с которым условному экстремуму функции $G^*(x_1, x_2, x_n)$ соответствует безусловный экстремум вспомогательной функции Лагранжа

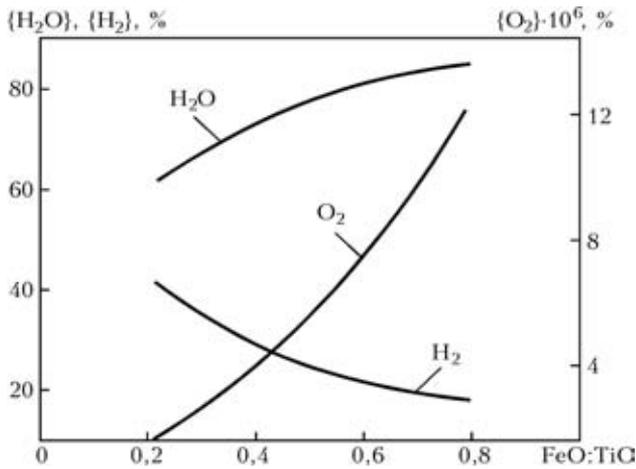


Рис. 2. Влияние состава шлака на парциальное давление молекулярных газов $\{H_2O\}$, $\{H_2\}$, $\{O_2\}$ в атмосфере парогазового пузыря при 2000 К

$$L(x_1, x_2, \dots, x_n, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_m) = G^*(x_1, x_2, \dots, x_n) + \sum_m \lambda_m \varphi(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (9)$$

Здесь x_1, x_2, x_n — переменные задачи, от которых зависит функция (4); $G^*(x_1, x_2, \dots, x_n)$; $\varphi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ — уравнения связи (5)–(8); λ_m — неопределенные множители Лагранжа. Условием экстремума функции Лагранжа является равенство нулю всех ее частных производных по всем переменным. Продифференцировав выражение (9) по всем переменным, получим систему уравнений, состоящую из $n_g + n_{shl} + n_{met} + N + 3$ уравнений, решив которую можно определить содержание элементов в соответствующих фазах.

Результаты и обсуждение. Выполненные расчеты позволяют оценить состав атмосферы парогазового пузыря, влияние на него соотношения компонентов шлака и содержания газов, растворенных в металле. Установлено, что при постоянной температуре (2000 К) основу атмосферы па-

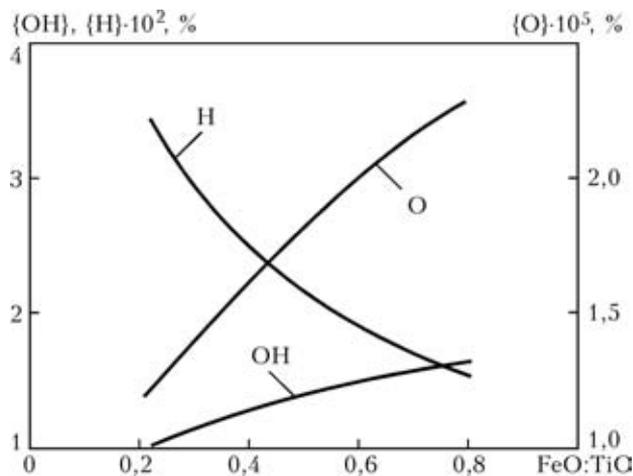


Рис. 3. Влияние состава шлака на содержание гидроксидов, а также атомарных водорода и кислорода в атмосфере парогазового пузыря

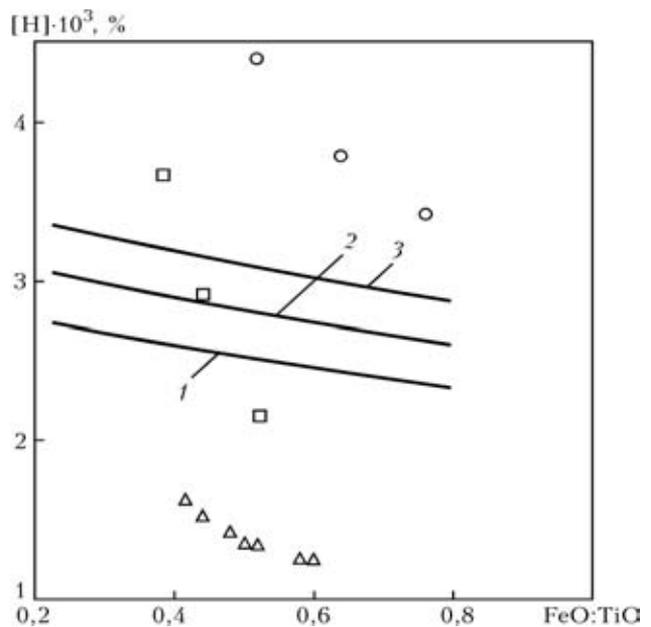


Рис. 4. Влияние состава шлака на концентрацию водорода, растворенного в металле сварного шва, при температуре 2000 (1), 2100 (2) и 2200 К (3): Δ , \circ , \square — экспериментальные данные, взятые соответственно из работ [10–12]

рогазового пузыря составляют водяной пар и молекулярный водород, при этом содержание атомарного и молекулярного кислорода в атмосфере парогазового пузыря не превышает десятитысячных долей процента (рис. 2 и 3). Увеличение соотношения в шлаке FeO:TiO, т. е. его основности с 0,2 до 0,8 приводит к увеличению содержания водяного пара с 60 до 85 % за счет снижения содержания молекулярного водорода с 40 до 15 %, содержание кислорода при этом изменяется в несколько раз. В работе [9] показано, что содержание газов в металле определяется степенью их диссоциации в приповерхностном кнудсеновском слое. Поэтому характер изменения содержания атомарных газов в атмосфере парогазового пузыря и металле имеет аналогичный характер (рис. 3–5). Тенденция изменения измеренного содержания водорода (рис. 4) во всех случаях аналогична расчетной, однако отличается значением. Объяснением этого может быть наличие десорбции газа из металла, происходящей при охлаждении, а также более сложный состав шлаковой фазы реальных электродных материалов. На рис. 5 показано изменение содержания кислорода в наплавленном металле (экспериментальные и расчетные данные) в зависимости от композиции шлака. Из рисунка видно, что наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных данных, полученных для кислорода, наблюдается при температуре металла 2100 К.

Интересно проследить за влиянием температуры поверхности металла, а следовательно, и всей системы газ–шлак–металл на состав газовой фазы и содержание растворенных в металле газов.

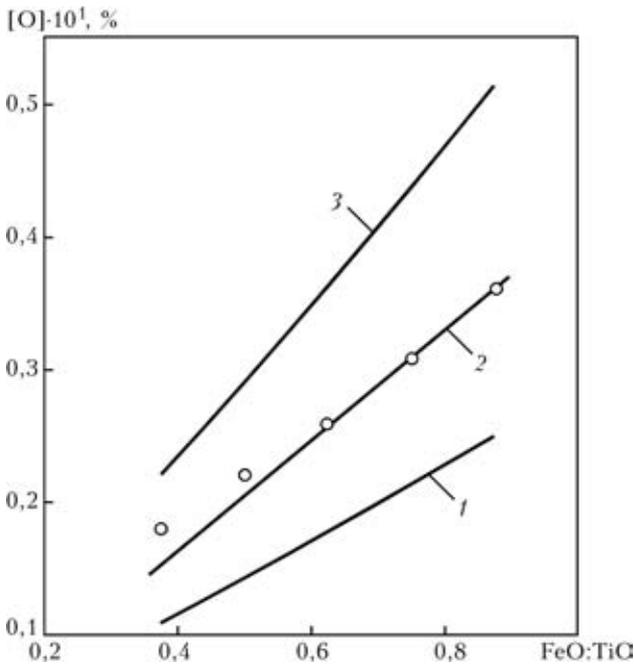
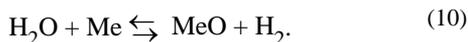


Рис. 5. Зависимость содержания кислорода, растворенного в металле шва, от температуры в системе газ–шлак–металл: 1–3 — см. рис. 4; ○ — экспериментальные данные

Полученные результаты показали (рис. 6), что с возрастанием температуры степень разложения воды увеличивается (рис. 6, а). Это вызывает соответствующее повышение давления молекулярных и атомарных составляющих кислорода и водорода (рис. 6, б). Хотя увеличение концентрации продуктов диссоциации водяного пара оказалось сравнительно небольшим, такие изменения в составе атмосферы парогазового пузыря привели к довольно существенному увеличению степени насыщенности газами расплавленного металла (рис. 7). Расчеты температурных зависимостей, выполненные при соотношении FeO:TiO = 1:1, показали, что в исследованном диапазоне температур (2000...2500 К) содержание водорода увеличивается с $(2,5 \text{ до } 4,0) \cdot 10^{-3}$ %, а содержание кислорода — с 0,18 до 0,86 %.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в указанном температурном интервале основными компонентами парогазового пузыря являются молекулярный водород и водяной пар. Поскольку последний характеризуется значительной окислительной способностью, то при высоких температурах возможно протекание реакции



Это позволяет утверждать, что в условиях подводной сварки окисление металла происходит главным образом за счет непосредственного контакта с водяным паром (10). Образующийся в результате этой реакции водород частично растворяется в металле. Наличие элементов-восстановителей в сварочной ванне способствует его более

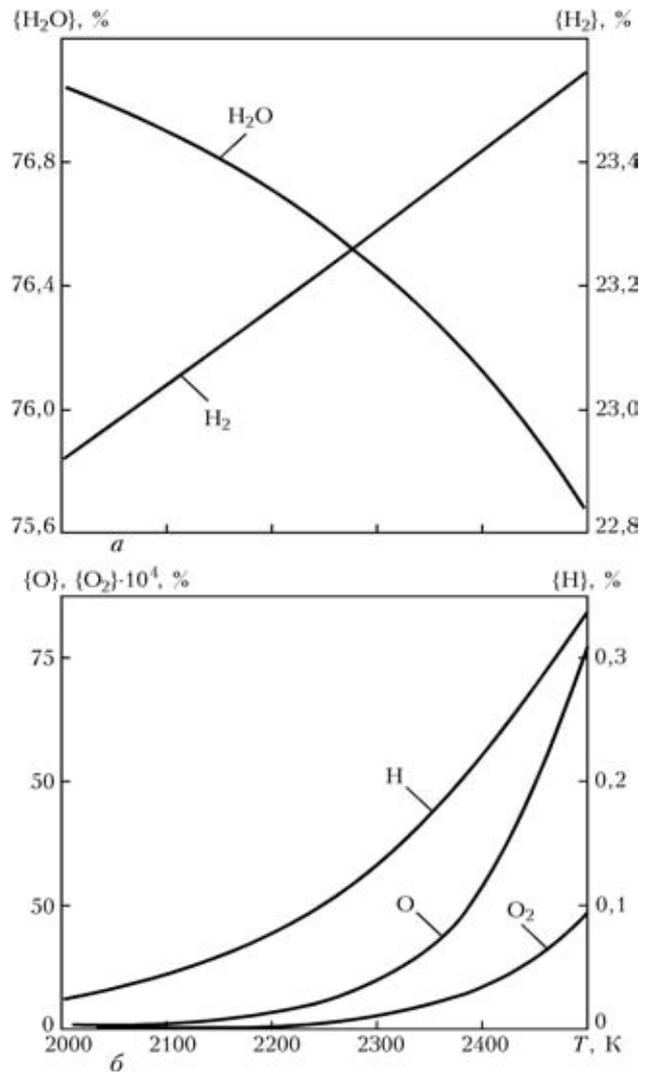


Рис. 6. Зависимость содержания водяного пара и молекулярного водорода (а), а также атомарного и молекулярного кислорода и атомарного водорода (б) от температуры

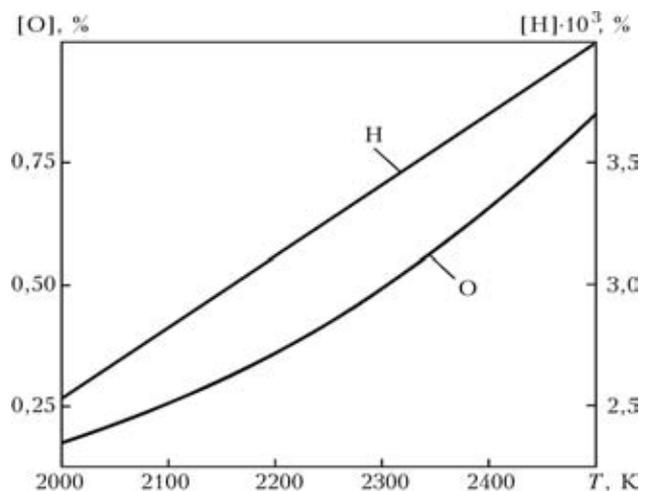


Рис. 7. Зависимость содержания газов, растворенных в металле шва, от температуры

полному усвоению. Вследствие большого химического сродства с элементами шлака и железа кислород почти полностью расходуется на их



окисление и при охлаждении становится химически связанным с металлом. Водород меньше вступает в химические реакции, поэтому его содержание во многом определяется температурной зависимостью диссоциации молекул водяного пара. С ростом основности шлака и температуры окислительная способность атмосферы пузыря возрастает, что приводит к увеличению выгорания легирующих элементов и насыщению металла шва кислородом в виде неметаллических включений.

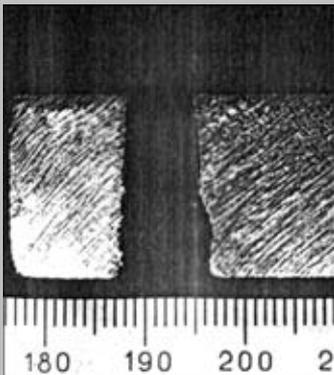
Выводы

1. При температуре 2000...2500 К парогазовый пузырь в основном состоит из водяного пара и молекулярного водорода. Из-за высокой химической активности кислорода его содержание в атмосфере парогазового пузыря весьма незначительно.
2. Сравнение экспериментальных и расчетных данных показало, что расчет термодинамического равновесия в системе газ–шлак–металл позволяет оценить влияние композиции шлака на содержание газов, растворенных в металле шва.
3. С помощью методов математического моделирования подтверждена возможность регулировать содержание кислорода и водорода в металле шва за счет изменения основности шлака.
4. Варьирование соотношения FeO:TiO оказывает большее влияние на содержание в металле сварного шва кислорода, чем водорода.

Results of mathematical modelling of composition of vapour-gas bubble and content of hydrogen and oxygen in the weld metal as a function of basicity of slag in wet underwater welding are given. The mathematical model is based on calculation of thermodynamic equilibrium in an isolated three-phase gas–slag–metal system. It is shown that atmosphere of the vapour-gas channel in a temperature range of 2000...2500 K consists of water vapour and molecular hydrogen.

Поступила в редакцию 22.09.2005

ПОРОШКОВАЯ ПРОВОЛОКА ППР-АНЗ ДЛЯ ПОДВОДНОЙ РЕЗКИ



Предназначена для механизированной подводной резки без подачи кислорода в зону горения дуги углеродистых и легированных сталей, алюминия, титана и их сплавов толщиной до 40 мм на глубине до 60 м. Скорость резки малоуглеродистой стали толщиной 20 мм составляет 15 м/ч при расходе проволоки 0,6 кг/пог. м реза.

Контакты: 03680, Украина, Киев-150, ул. Боженко, 11
Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины,
отд. № 18

Тел./факс: (38044) 287 31 84
E-mail: maksimov@paton.kiev.ua