

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Віктор Коперсак

Фізико-хімічні та металургійні процеси при зварюванні

Навчальний посібник

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра
за спеціальністю G9 Прикладна механіка

Електронне мережеве навчальне видання

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2025

УДК 621.791+669+536.7(075)
В19

Автор *Коперсак Віктор Миколайович*, старший викладач

Рецензент *Гетманець С. М.*, канд. техн. наук, доцент, Головний зварник ВАТ
«Меридіан» ім. С. П. Корольова

Відповідальний
редактор *Коваленко В. Л.*, канд. техн. наук доцент

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 3 від 12.12. 2025 р.)
за поданням вченої ради Навчально-наукового інституту
матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона
(протокол № 15/25 від 28.11.2025 р.)*

В19 Коперсак В. М. Фізико-хімічні та металургійні процеси при зварюванні [Електронний ресурс] : навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра за спеціальністю G9 Прикладна механіка / В. М. Коперсак; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електрон. текст. дані (1 файл). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2025. – 539 с.

Навчальний посібник створено на підґрунті лекцій з навчальних дисциплін «Термодинаміка і теплові процеси при зварюванні», «Теорія процесів зварювання», «Фізико-хімічні та металургійні процеси при зварюванні» та інших, які в різних варіаціях викладалися автором протягом останніх тридцяти років студентам/здобувачам зварювальних і споріднених освітніх програм. У Посібнику викладено основні теоретичні засади фізико-хімічних та металургійних процесів у реакційній зоні зварювання з точки зору термодинамічного аналізу їх, як феноменологічних явищ. Посібник містить головні усталені апробовані теоретичні досягнення зварювальної науки в галузі металургії зварювальної ванни, коректне застосування яких на практиці дасть змогу підготовленому спеціалісту прогнозувати хімічний склад, властивості, якісні показники металу зварного шва, його технологічну міцність та майбутню працездатність. Посібник призначений для здобувачів ступеню бакалавра зварювальних та споріднених навчальних програм, може бути також корисним спеціалістам в галузі зварювання та споріднених технологій.

Табл. 26, рис. 111, прикл. 20, бібл. 271

УДК 621.791+669+536.7(075)

Реєстр. № НП 25/26-133. Обсяг 20,25 авт. арк.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Берестейський, 37, м. Київ, 03056
<https://kpi.ua>

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів
і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

© В. М. Коперсак, 2025
© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2025

ЗМІСТ

ВСТУП.....	9
ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН.....	11
РОЗДІЛ 1. РЕАКЦІЙНА ЗОНА ЗВАРЮВАННЯ – СПЕЦИФІЧНА ОБЛАСТЬ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ВЗАЄМОДІЙ.....	13
1.1. Зварювання як приклад комплексу фізико-хімічних явищ і процесів.....	13
1.2. Поняття про реакційну зону зварювання.....	14
1.2.1. Реакційна зона зварювання.....	14
1.2.2. Складові реакційної зони зварювання.....	15
1.3. Про фізико-хімічні процеси і взаємодії у реакційній зоні зварювання.....	16
Питання для самоперевірки до розділу 1.....	20
Список посилань до розділу 1.....	21
РОЗДІЛ 2. ПОНЯТТЯ ПРО ТЕРМОДИНАМІКУ, ЯК УНІВЕРСАЛЬНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ ПРИРОДНИХ ПРОЦЕСІВ.....	22
2.1. Загальні положення термодинаміки, історико-теоретичний екскурс.....	22
2.1.1. Термодинамічне визначення зварювального процесу.....	22
2.1.2. Виникнення і розвиток термодинаміки, як теорії перетворення теплоти в роботу. Закони (Начала) термодинаміки.....	23
2.1.3. Термодинаміка, як феноменологічна наука.....	29
2.2. Основні поняття і визначення термодинаміки.....	33
2.3. Перше начало термодинаміки та тепловий ефект хімічної реакції.....	40
2.3.1. Визначення Першого начала термодинаміки.....	40
2.3.2. Наслідок Першого начала термодинаміки (основна властивість внутрішньої енергії).....	44
2.3.3. Про термодинамічні характеристичні функції (функції стану).....	46
2.3.4. Робота термодинамічних процесів.....	49
2.3.5. Тепловий ефект хімічної реакції.....	59
2.3.6. Закон Гесса (основний закон термохімії).....	61
2.3.7. Наслідки закону Гесса.....	62
2.3.8. Закон Кірхгофа. Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури.....	65

2.4. Теплоємність речовин і форми її виразу.....	70
2.4.1. Фізичний зміст поняття теплоємності.....	70
2.4.2. Поняття теплоємності в ідеальних термодинамічних процесах.....	72
2.4.3. Теплоємність реальних речовин.....	75
2.5. Друге начало термодинаміки. Ентропія та термодинамічні потенціали.....	88
2.5.1. Друге начало термодинаміки як світоглядна концепція і, в той же час, струнка математична теорія.....	88
2.5.2. Цикл Карно. Поняття ентропії.....	91
2.5.3. Математичний запис Другого начала термодинаміки. Теплова смерть термодинамічної системи.....	98
2.5.4. Сумісний математичний запис Першого і Другого начал термодинаміки.....	100
2.5.5. Обчислення ентропії. Теплова теорема Нернста (Третє начало термодинаміки).....	101
2.5.6. Термодинамічні потенціали, або про максимальну роботу термодинамічних процесів.....	105
2.6. Хімічна спорідненість речовин та хімічний потенціал.....	112
2.6.1. Про хімічну спорідненість речовин.....	112
2.6.2. Розрахунки приросту ізобарного потенціалу. Формула Уліха.....	115
2.6.3. Узагальнене рівняння Гіббса.....	124
2.6.4. Про хімічний потенціал речовин.....	127
2.6.5. Обчислення хімічного потенціалу.....	129
Питання для самоперевірки до розділу 2.....	133
Список посилань до розділу 2.....	136
РОЗДІЛ 3. ТЕРМОДИНАМІЧНІ СИСТЕМИ І ЇХ ФАЗИ, ПРО БУДОВУ ФАЗ РЕАКЦІЙНОЇ ЗОНИ ЗВАРЮВАННЯ І ВЗАЄМОДІЮ МІЖ НИМИ.....	138
3.1. Термодинамічні аспекти хімічної рівноваги.....	138
3.1.1. Про рівновагу хімічних реакцій.....	138
3.1.2. Рівняння ізотерми хімічної реакції ван'т-Гоффа.....	142
3.1.3. Фази та їх взаємодії в реакційній зоні зварювання.....	145
3.1.4. Про дисоціацію карбонатів та про оптимальний склад газоутворюючих компонентів порошкового дроту.....	152
3.1.5. Дисоціація газів, як приклад рівноважного термодинамічного процесу в гомогенній системі.....	159

3.2. Основи термодинаміки розчинів.....	169
3.2.1. Головні поняття і визначення.....	169
3.2.2. Фізико-хімічна суть розчинення.....	171
3.2.3. Про розчини, які можуть приймати участь у взаємодіях в реакційній зоні зварювання.....	172
3.2.4. Про способи вираження концентрації розчинів.....	175
3.2.5. Про перерахунки концентрацій розчинених речовин.....	177
3.2.6. Класифікація розчинів.....	180
3.3. Випаровування. Пружність пари розчинника. Закон Рауля.....	181
3.3.1. Випаровування чистих металів.....	182
3.3.2. Випаровування з розчину. Закон Рауля.....	186
3.4. Ідеальні розчини.....	188
3.4.1. Нескінченно розведений розчин. Закон Генрі.....	188
3.4.2. Досконалий розчин.....	190
3.4.3. Реальні розчини, поняття активності.....	193
3.5. Взаємодія двох розчинів. Закон розподілу Нернста-Шилова.....	201
3.6. Розчинність газів в металах.....	204
3.6.1. Розчинення одноатомного газу в металі.....	205
3.6.2. Розчинення двоатомного газу в металі. Закон Сівертса.....	208
Питання для самоперевірки до розділу 3.....	214
Список посилань до розділу 3.....	217
РОЗДІЛ 4. ВЗАЄМОДІЇ РОЗПЛАВЛЕНОГО МЕТАЛУ ЗВАРЮВАЛЬНОЇ ВАННИ З ОСНОВНИМИ КОМПОНЕНТАМИ ГАЗОВОЇ ФАЗИ.....	219
4.1. Про основні компоненти газової фази реакційної зони зварювання.....	219
4.2. Практичні аспекти взаємодії головних учасників газової фази реакційної зони з металом зварювальної ванни.....	221
4.2.1. Взаємодія азоту з металом зварювальної ванни при зварюванні низьковуглецевих сталей.....	221
4.2.2. Способи захисту металу зварного шва від надмірного розчинення в ньому азоту і спричиненого цим шкідливого впливу.....	227
4.3. Взаємодія водню з металом зварювальної ванни при зварюванні низьковуглецевих сталей.....	229
4.3.1. Причини і наслідки наявності водню в металі зварного шва.....	229

4.3.2. Про шкідливий вплив водню, розчиненого в металі, на властивості зварних швів і способи боротьби з таким впливом.....	253
Питання для самоперевірки до розділу 4.....	263
Список посилань до розділу 4.....	266
РОЗДІЛ 5. РОЗКИСЛЕННЯ МЕТАЛУ ЗВАРЮВАЛЬНОЇ ВАННИ.....	269
5.1. Окислення металевих розплавів, загальні положення.....	269
5.1.1. Окислення металу, як приклад рівноважного процесу в ізольованій термодинамічній системі.....	269
5.1.2. Поняття про пружність дисоціації оксиду.....	272
5.2. Взаємодія кисню з металом зварювальної ванни при зварюванні низьковуглецевих сталей.....	282
5.2.1. Про шляхи потрапляння кисню до реакційної зони зварювання.....	282
5.2.2. Розчинення кисню в залізі (сталі) з газової фази.....	285
5.2.3. Насичення металу зварювальної ванни поверхневими оксидами.....	294
5.2.4. Насичення металу зварювальної ванни оксидом зі шлакової фази.....	295
5.2.5. Насичення металу зварювальної ванни киснем за рахунок окислювально-відновлювальних реакцій.....	297
5.2.6. Вплив кисню і його сполук на властивості металу зварних швів низьковуглецевих сталей.....	299
5.3. Процеси розкислення при зварюванні.....	302
5.3.1. Про розкислення металу в реакційній зоні зварювання.....	302
5.3.2. Про розкислення вуглецем і розкислення вуглецю.....	312
Питання для самоперевірки до розділу 5.....	316
Список посилань до розділу 5.....	319
РОЗДІЛ 6. ЗАХИСТ РЕАКЦІЙНОЇ ЗОНИ ЗВАРЮВАННЯ ВІД ПОВІТРЯ.....	320
6.1. Про способи захисту реакційної зони зварювання від повітря.....	320
6.2. Газовий захист реакційної зони.....	321
6.3. Газошлаковий захист реакційної зони.....	326
6.3.1. Застосування покритих електродів для організації газо-шлакового захисту.....	326
6.3.2. Класифікація зварювальних електродів.....	331
6.3.3. Застосування порошкового дроту для організації газошлакового захисту.....	338
6.4. Шлаковий захист реакційної зони.....	347
Питання для самоперевірки до розділу 6.....	352

Список посилань до розділу 6.....	354
РОЗДІЛ 7. ШЛАКОВИЙ ЗАХИСТ МЕТАЛУ ЗВАРЮВАЛЬНОЇ ВАННИ. ОСНОВИ ТЕОРІЙ ВЗАЄМОДІЇ ШЛАК-МЕТАЛ.....	355
7.1. Зварювальні флюси. Характеристики і класифікації.....	355
7.1.1. Флюси і шлаки. Загальні характеристики.....	355
7.1.2. Класифікації зварювальних флюсів.....	357
7.2. Про структуру шлаків.....	360
7.2.1. Про типи хімічного зв'язку між часткам.....	361
7.2.2. Молекулярна та іонна теорії будови шлаків.....	369
7.3. Фізико-хімічні властивості зварювальних шлаків.....	374
7.3.1. Густина шлаків.....	375
7.3.2. В'язкість шлаків.....	379
7.3.3. Поверхневий натяг шлаків.....	382
7.3.4. Міжфазний натяг шлаків на границях шлак-метал.....	385
7.3.5. Електропровідність шлаків.....	389
7.4. Основи теорій взаємодії шлак – метал.....	391
Питання для самоперевірки до розділу 7.....	399
Список посилань до розділу 7.....	403
РОЗДІЛ 8. ЛЕГУВАННЯ І РАФІНУВАННЯ МЕТАЛУ ЗВАРЮВАЛЬНОЇ ВАННИ.....	404
8.1. Легування металу при зварюванні.....	404
8.1.1. Легування металів – основні поняття і визначення.....	404
8.1.2. Легування металу зварного шва з металевої фази.....	406
8.1.3. Легування з шлакової фази.....	414
8.1.4. Легування з газової фази.....	416
8.2. Рафінування металу при зварюванні.....	417
8.2.1. Про сірку в металі зварного шва.....	418
8.2.2. Про фосфор в металі зварного шва.....	423
Питання для самоперевірки до розділу 8.....	428
Список посилань до розділу 8.....	432
РОЗДІЛ 9. КРИСТАЛІЗАЦІЯ МЕТАЛУ ПРИ ЗВАРЮВАННІ.....	432
9.1. Основи теорій кристалізації.....	432
9.1.1. Загальні положення теорій кристалізації.....	432

9.1.2. Гомогенна кристалізація.....	435
9.1.3. Гетерогенна кристалізація.....	442
9.1.4. Поняття про концентраційне переохолодження.....	443
9.2. Особливості кристалізації металу зварювальної ванни.....	444
9.3. Методи управління первинною кристалізацією металу зварювальної ванни.....	447
Питання для самоперевірки до розділу 9.....	453
Список посилань до розділу 9.....	456
РОЗДІЛ 10. ПОРИ І НЕМЕТАЛЕВІ ВКЛЮЧЕННЯ В ЗВАРНИХ ШВАХ.....	456
10.1. Про пори в зварних швах.....	456
10.2. Про неметалеві включення у зварних швах.....	465
Питання для самоперевірки до розділу 10.....	473
Список посилань до розділу 10.....	475
РОЗДІЛ 11. ОСНОВИ ТЕОРІЙ УТВОРЕННЯ ТРІЩИН. ПОНЯТТЯ ПРО ЗВАРЮВАНІСТЬ МАТЕРІАЛІВ, ТЕХНОЛОГІЧНУ МІЦНІСТЬ.....	476
11.1. Загальна класифікація тріщин при зварюванні.....	476
11.2. Гарячі тріщини в зварних з'єднаннях.....	478
11.2.1. Про температурний інтервал крихкості.....	479
11.2.2. Про кристалізаційні тріщини.....	481
11.2.3. Про підсолідусні (полігонізаційні) тріщини.....	482
11.2.4. Способи і методи запобігання появі гарячих тріщин при зварюванні.....	486
11.2.5. Про оцінку схильності матеріалів до утворення гарячих тріщин при зварюванні.....	491
11.3. Холодні тріщини в зварних швах і навколошовній зоні.....	492
11.3.1. Про гартівну гіпотезу утворення холодних тріщин.....	493
11.3.2. Про водневу гіпотезу утворення холодних тріщин.....	497
11.3.3. Шляхи і способи запобігання появі холодних тріщин.....	504
11.3.4. Еквівалентний вуглець і температура попереднього підігрівання.....	507
11.3.5. Узагальнена схема утворення холодних тріщин (Схема К. Зінера (C. Zener)).....	517
Питання для самоперевірки до розділу 11.....	520
Список посилань до розділу 11.....	524
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	525
ДОДАТКИ.....	527

ВСТУП

Якісна підготовка достойних фахівців галузі зварювального виробництва та споріднених напрямів передбачає на стадії базової вищої освіти бакалавра формування початків наукового аналізу процесів, які призводять до створення зварного з'єднання, та розуміння причинно-наслідкових зв'язків таких процесів з кінцевим результатом – утворенням якісного, відповідного стандартам, зварного шва. Тому навчальна дисципліна «Фізико-хімічні та металургійні процеси при зварюванні» пропонується серед вибіркових дисциплін у циклі професійної підготовки за освітньо-професійною програмою «Інжиніринг зварювання, лазерних та споріднених технологій».

Навчальна дисципліна «Фізико-хімічні та металургійні процеси при зварюванні» формує у здобувачів вищої освіти основи наукових знань фізичних, фізико-хімічних, металургійних процесів, які протікають при виконанні зварювальних та споріднених технологічних процесів різання, паяння, нанесення покриття, лазерної обробки матеріалів, тощо. Основи теоретичних знань таких явищ і процесів, обґрунтовані новітніми досягненнями зварювальної науки і техніки, сприяють формуванню у здобувачів вищої освіти уявлення про утворення зварного з'єднання, як єдиного комплексу різноманітних взаємопов'язаних різнопланових і різнонаправлених процесів, результатом яких має відбутись якісне нероз'ємне з'єднання конструкційних матеріалів.

Опанування здобувачем вищої освіти представленою тут навчальною дисципліною «Фізико-хімічні та металургійні процеси при зварюванні» ставить за мету вивести його на шлях ретельного, логічного, науково обґрунтованого аналізу прогнозованих в реакційній зоні зварювання взаємодій, меж їх протікання, фінальних очікуваних результатів. А також впливу на такі взаємодії висококонцентрованих потоків теплоти, електрики, які мають місце при зварюванні, високих швидкостей зварювального нагрівання і охолодження, випаровування, конденсації, міжфазних взаємодій речовин.

Пропонована навчальною дисципліною «Фізико-хімічні та металургійні процеси при зварюванні», в разі її якісного засвоєння, сума теоретичних знань і практичних навичок надає змогу підготовленому належним чином фахівцю успішно передбачати кінцевий результат подій і результатів у реакційній зоні зварювання шляхом аналітичних викладок, комп'ютерного моделювання, без необхідності постановки натурних дослідів, що дає змогу суттєво економити час і ресурси. А також сприяє набуттю навичок теоретичного та експериментального дослідження перелічених процесів, оволодіння методами аналізу й розрахунку закономірностей та кінетики їх протікання, знання основних шляхів керування ними для отримання якісних бездефектних довговічних працездатних зварних з'єднань при розробці технологічних процесів зварювання, наплавлення і споріднених, особливо, стосовно нових конструкційних матеріалів, або нових зварювальних матеріалів і їх комбінацій.

Явлений у цьому творі посібник, за задумом автора відображає виклад навчальної дисципліни у традиціях і фактах, які склалися на кафедрі зварювального виробництва КПІ ім. Ігоря Сікорського, заснованої 90 років тому, з них впродовж 52 років за участю автора. Тому в посібнику широко відображені історичні аспекти розвитку теорій, в тому числі відображено вклад знаних представників кафедри, проблеми теорій металургійних процесів при зварюванні, перспективи їх розвитку.

Посібник може бути корисним, як студентам відповідного напрямку підготовки, так і пошукувачам наукових ступенів, інженерам, науковцям зварювальної галузі та дотичних сфер наукових інтересів і виробничих проблем.

Широкий спектр посилань, наявних в посібнику, з акцентом на першооснови дасть змогу допитливим виявити коріння тих чи інших проблем зварювальних процесів, опанувати послідовностями їх вирішення, намітити раціональні шляхи подальшого розвитку зварювальної науки і техніки та споріднених технологій.

РОЗДІЛ 1. РЕАКЦІЙНА ЗОНА ЗВАРЮВАННЯ – СПЕЦИФІЧНА ОБЛАСТЬ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ВЗАЄМОДІЙ

1.1. Зварювання як приклад комплексу фізико-хімічних явищ і процесів

Домінуючу роль в формуванні якісного зварного шва, як і всього зварного з'єднання в цілому, відіграють процеси хімічні та фізико-хімічні. Історично склалося так, що до хімічних процесів відносять взаємодію речовин на рівні їх найменших складових частин, які ще зберігають властивості цих речовини: атомів або молекул.

Фізико-хімічні процеси це хімічні процеси, але з врахуванням фізичних впливів на перебіг взаємодій: стану речовин, які взаємодіють, температури, при якій відбувається взаємодія, тиску, наявності в зоні реагентів електричного та магнітного полів, тощо.

Окремо виділяють фізико-хімічні взаємодії за участю металів, які мають свою специфіку. Для них існує спеціальний термін – *металургія*.

Зварювання металів (також і неметалевих матеріалів) завжди являє собою комплекс хімічних і фізичних процесів у їх неперервній взаємодії, такими, як наприклад: фазові перетворення; розчинення речовин, або їх виділення з розчинів; дисоціація сполук та утворення хімічних з'єднань; дифузія, адсорбція, десорбція; обмінні реакції між контактуючими фазами, і подібні складні явища. Вид і кількість фізико-хімічних процесів, які йдуть одночасно, залежить від способу і режиму зварювання, індивідуальних властивостей зварюваного матеріалу та допоміжних матеріалів. Результати розвитку цих процесів в значній мірі визначають потім технологічні та експлуатаційні властивості зварного з'єднання.

При зварюванні процес отримання нероз'ємного з'єднання супроводжується, зазвичай, значним місцевим нагріванням металу. Речовини – учасники процесу, будучи нагріті до температур, які перевищують температури плавлен-

ня (а іноді й кипіння), змінюють свої властивості, тому закономірності, справедливі при кімнатній температурі, перестають діяти: хімічні реакції, можливі при низьких температурах, стають неможливими і навпаки. Крім того, при високих температурах значно інтенсифікуються процеси взаємного розчинення речовин, а також випаровування, адсорбції, дифузії, тощо. Тому для теоретичного аналізу хімічних (металургійних) взаємодій при зварюванні застосовуються саме принципи фізичної хімії, які враховують як фізичний стан речовин, так і фізичні умови їх взаємодій.

Фізична хімія – особлива наука, яка розглядає хімічні взаємодії у їх взаємозв'язку з впливами фізичних явищ, таких як теплові ефекти (температура), тиск та інші, ґрунтуючись на відомих законах фізики. При цьому застосовуються термодинамічні методи, засновані на Началах термодинаміки, як такі, що є найбільш загальними, універсальними і, головне, незалежними від рівня знань внутрішньої суті процесів, які розглядаються [1].

1.2. Поняття про реакційну зону зварювання

1.2.1. Реакційна зона зварювання

Для позначення особливого місця з екстремальними умовами, в якому при зварюванні, власне, й утворюється те, що потім стає зварним швом і забезпечує працездатність зварної конструкції, корисно застосовувати поняття *реакційної зони зварювання*.

Реакційною зоною зварювання (або просто, реакційною зоною) називають область, в якій відбуваються фізичні, хімічні, фізико-хімічні та інші явища, процеси та взаємодії, які приводять до утворення нероз'ємного зварного з'єднання.

Тобто, це є саме те місце, де під дією зварювального нагрівання, або інших потужних чинників, з окремих деталей формується моноліт (без поверхонь розділу), перетворюючи ці деталі на одну суцільну працездатну зварну конструкцію [2].

1.2.2. Складові реакційної зони зварювання

Як приклад типової, розглянемо реакційну зону, яка утворюється при ручному дуговому зварюванні плавким покритим електродом – вона містить практично всі компоненти, які можна зустріти в зварювальних реакційних зонах. Схематичний вигляд такої зони наведено на рисунку 1.1.

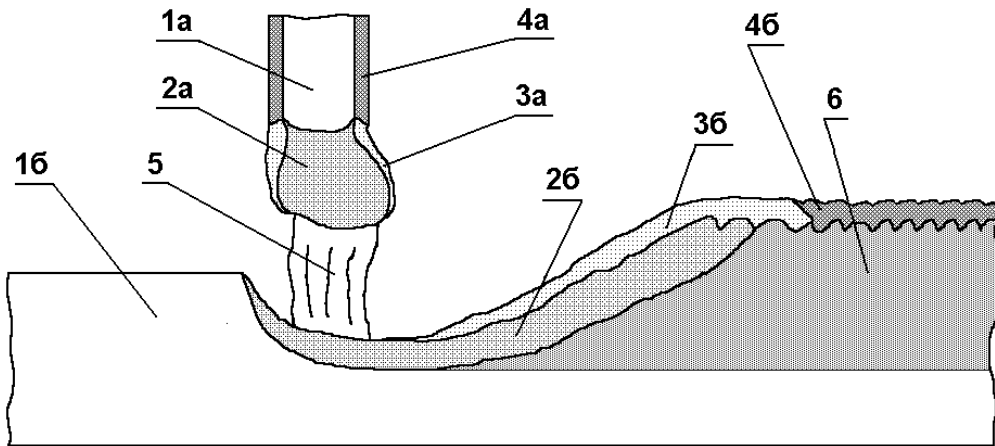


Рис. 1.1. Реакційна зона при ручному дуговому зварюванні покритим електродом (схематично)

Складовими реакційної зони є такі елементи:

1. Твердий метал:

1а – електродний метал (його називають ще присадковим металом);

1б – основний метал.

2. Рідкий метал:

2а – електродний (крапля);

2б – основний (зварювальна ванна).

3. Рідкий шлак – розплав оксидів і солей на поверхні рідкого металу:

3а – електродного (крапля);

3б – основного (зварювальна ванна).

4. Твердий шлак:

4а – електродне покриття (до взаємодії);

4б – шлакова корка (після взаємодії).

5. Електрична дуга (гази дугового проміжку).

6. Зварний шов (після кристалізації).

В реакційній зоні зварювання прийнято виділяти окремі області (у відповідності з термодинамічними визначеннями їх називають фазами¹), які класифікують за станом, в якому знаходяться в них речовини.

Це такі області (фази):

а) тверда фаза; б) рідка фаза; в) газова фаза.

Тверду фазу складають основний метал та електродний метал і також неметалеві тверді учасники реакційної зони: електродне покриття, флюс (якщо він використовується), шлак, який затвердів після взаємодії;

Рідку фазу складають розплавлені неметалеві (шлак) та металеві учасники реакційної зони. Рідкий метал – електродний та основний, знаходяться в різних умовах, при різних температурах і в них відбуваються різні фізико-хімічні процеси. Через це прийнято розрізняти і розглядати окремо метал на стадії краплі (електродний) і метал на стадії ванни (основний). При цьому у ванні виділяють окремо головну частину ($T \approx 2300...3000$ К) і хвостову частину ($T \approx 1700...2300$ К) [3], [4];

Газову фазу складають гази дугового проміжку, серед яких крім газів захисного або оточуючого середовища можуть бути випари металів, які зварюються, випари інших компонентів (наприклад, електродного покриття, шлаків) газоподібні продукти хімічних реакцій і т.п.

1.3. Про фізико-хімічні процеси і взаємодії у реакційній зоні зварювання

Процеси взаємодії можуть протікати як всередині кожної фази, так і між фазами. Це можуть бути, наприклад:

- в твердій фазі: хімічні реакції, розчинення, дифузія, фазові перетворення, структурні перетворення;
- в рідкій фазі (як в металевій, так і в шлаковій): хімічні реакції, кипіння, дисоціація складних молекул, розчинення;

¹ Кожну ділянку (область) термодинамічної системи, відокремлену від інших поверхнями розділу, у фізичній хімії, в термодинаміці і в металургії прийнято називати спеціальним терміном «фаза».

- в газовій фазі: хімічні реакції, дисоціація, іонізація;
- між твердими і рідкими фазами: змочування, дифузія, хімічні реакції;
- між рідкими фазами: хімічні реакції (окислювально-відновлювальні, іонообмінні), дифузія, розчинення;
- між рідкими та твердими фазами і газовою фазою: адсорбція, розчинення, хімічні реакції;

Всі ці процеси відбуваються на фоні інших складних явищ, які мають місце в реакційній зоні. Це такі як: електричні та електромагнітні явища, електрокапілярні явища, магнітогідроелектричні явища, інтенсивні конвекційні потоки в рідкій і в газовій фазі, концентровані потоки заряджених часток – електронів та іонів, тощо [5].

Теорії, яка б описувала всі процеси в реакційній зоні зварювання у повній їх взаємодії поки що не існує. Тому для розгляду і аналізу виділяють окремо групи явищ, споріднені за своєю природою. Також окремо розглядають різні складові частини реакційної зони (фази) і процеси всередині них. І ще в окремий кл також взаємодію фаз між собою.

Складні та різноманітні фізико-хімічні взаємодії, які відбуваються при зварюванні плавленням між металом, захисним середовищем і оточуючим середовищем протікають в досить специфічних умовах. Головні специфічні особливості цих умов такі:

- високі температури в реакційній зоні;
- великі перепади (градієнти) температур і надзвичайно високі швидкості нагрівання та охолодження (до 600 K/c);
- короткочасність взаємодій (час існування окремих складових реакційної зони складає від одиниць до десятків секунд);
- велика поверхня взаємодії реагентів (загальна поверхня електродних крапель, зварювальної ванни, шлаку, всіх можливих пухирців і неметалевих включень може сягати кількох десятків квадратних дециметрів).

Аналіз процесів у реакційній зоні зварювання зводиться до теоретичного обґрунтування відповідей на комплекс запитань, які можуть поставати перед теоретиками і практиками зварювального виробництва в зв'язку з необхідністю отримання якісного зварного з'єднання з регульованими (прогнозованими), або наперед заданими властивостями.

Це насамперед такі питання:

- які взаємодії можливі в реакційній зоні?
- які взаємодії відбуваються в реакційній зоні?
- якими є межі протікання тих взаємодій, що відбуваються?
- якими є залежності інтенсивності і напрямку протікання взаємодій від температури, концентрації та інших умов?
- якою є стійкість речовин при високих температурах та при дії різноманітних розчинників?
- як і з якою інтенсивністю відбувається взаємодія різних фаз (твердої, рідкої, газової)?
- як і з якою інтенсивністю відбувається взаємодія компонентів, які складають фази (тверду, рідку, газоподібну) реакційної зони?

Відповіді на ці та інші можливі в цьому напрямку питання якраз і дає особлива наука: фізична хімія.

Фізична хімія – ґрунтуючись на відомих законах *фізики*, пояснює процеси, які відбуваються при *хімічних взаємодіях*. Фізика вивчає взаємодію тіл, хімія – взаємодію часток, які складають тіла – атомів та молекул. Але стан тіла залежить від виду молекул (чи атомів), з яких воно складається, а взаємодія молекул (чи атомів) залежить від стану тіла. Фізична хімія якраз опікується такими впливами, причому, одним із напрямків цієї науки є дослідження впливу стану тіл на тип і границі протікання хімічних реакцій між молекулами або атомами цих тіл.

Комплекс питань, наведених вище, фізична хімія розв'язує з залученням методів термодинаміки, особливо одного з її розділів – хімічної термодинаміки [6].

Комплекс аксіом, теорем, аналітичних та емпіричних викладок, які об'єднуються під загальною назвою «Термодинаміка» ґрунтується на найбільш загальних законах природи, справедливих у світі макрооб'єктів для будь-яких тіл в будь-яких умовах при будь-яких взаємодіях. Тому, по логіці речей, термодинамічний аналіз мусить бути першою стадією досліджень, або роздумів, в яких визначається принципова можливість розвитку (чи не розвитку) процесу, який досліджується [7]. Самочинний перебіг можливий лише для таких процесів, розвиток яких не суперечить законам термодинаміки.

З іншого боку, термодинамічні розрахунки дають змогу отримати вичерпну інформацію про фазовий і хімічний склад різноманітних фізико-хімічних систем в рівноважному стані, тобто в стані, який є границею, до якої прямують в своєму розвитку всі хімічні та фізичні процеси.

Правильне застосування термодинамічних методів можливе лише тоді, коли відомі і зрозумілі умови: як ті, для яких отримані термодинамічні рівняння, так і ті, при яких відбуваються досліджувані процеси. Тому подальший виклад присвячено детальному розгляду термодинаміки (в її хімічній іпостасі), щоб нагадати читачу предмет, закони, методи, а також наслідки, які витікають з такого розгляду, для реакційної зони зварювання.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Що називають фізико-хімічними процесами?
2. Який вид фізико-хімічних взаємодій називають металургійними?
3. Які явища розглядає наука фізична-хімія?
4. Що називають реакційною зоною зварювання?
5. Назвіть основні складові типової реакційної зони зварювання.
6. Які області (фази) прийнято виділяти окремо в реакційній зоні зварювання?
7. Які компоненти складають тверду фазу реакційної зони зварювання?
8. Які компоненти складають рідку фазу реакційної зони зварювання?
9. Які компоненти складають газову фазу реакційної зони зварювання?
10. Які температури характерні для головної частини зварювальної ванни при ручному дуговому зварюванні низьковуглецевих сталей?
11. Які температури характерні для хвостової частини зварювальної ванни при ручному дуговому зварюванні низьковуглецевих сталей?
12. Чому температура головної частини зварювальної ванни більша за температуру її хвостової частини?
13. Якими є головні специфічні особливості умов протікання взаємодій у реакційній зоні зварювання?
14. Які головні питання може висвітлити фізико-хімічний аналіз процесів у реакційній зоні зварювання?

СПИСОК ПОСИЛАНЬ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Яцимирський В. К. Фізична хімія : підручник для вищих навчальних закладів. Ірпінь : Перун, 2007. 512 с.
2. Messler R. W. Principles of Welding: Processes, Physics, Chemistry, and Metallurgy. Weinheim : WILEYVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. 662 p.
<https://rexresearch1.com/WeldingLibrary/PrinciplesWeldingProcessesPhysicsChemistryMetallurgyMessler.pdf>. (дата звернення: 05.06.2025).
3. Дятлов В. И. Особенности металлургических процессов при сварке под флюсом. Юбилейный сборник, посвященный Е. О. Патону. Київ : АН УРСР, 1951. с. 261-268
4. Фрумін І. І., Походня І. К. Исследование средней температуры сварочной ванны // Автоматическая сварка, 1955, №4
5. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / под ред. Патона Б. Е. М. : Машиностроение, 1974. 768 с.
6. Підгорний А. В., Назарова Т. М. Хімія : Хімічна термодинаміка : навчальний посібник для студентів технічних спеціальностей. Київ : НТУУ КПІ, 2016. 81 с.
7. Robert T. Balmer. Modern Engineering Thermodynamics. © 2011 Elsevier Inc.
URL: <https://www.ama.org.au/wp-content/uploads/2017/03/Modern-EngineeringThermodynamics.pdf>. (дата звернення: 05.06.2025).

РОЗДІЛ 2. ПОНЯТТЯ ПРО ТЕРМОДИНАМІКУ, ЯК УНІВЕРСАЛЬНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ ПРИРОДНИХ ПРОЦЕСІВ

2.1. Загальні положення термодинаміки, історико-теоретичний екскурс

2.1.1. Термодинамічне визначення зварювального процесу

Зварювальні процеси відзначаються інтенсивним тепловим впливом на фізичні та хімічні взаємодії, через це основним методом дослідження фізико-хімічних явищ (процесів) є метод *термодинаміки*. Отже, відповідь на поставлені вище (див. розділ 1) питання може дати наука фізична хімія, а користується вона при цьому термодинамічними методами.

Якщо узагальнити найбільшим чином термодинамічний підхід до розгляду зварювальних процесів, то виявиться, що в цьому випадку важливі теплота і робота, необхідні для реалізації нероз'ємного з'єднання. Або простіше: звідки, скільки і куди передати теплоти (енергії), або яку з якими тілами чи об'єктами виконати роботу, в тому числі й роботу хімічних взаємодій (бо ніякий корисний процес без цього неможливий), щоб процес нероз'ємного з'єднання відбувся.

Реалістичну відповідь на такі питання якраз і дає наука, яку тепер називають термодинамікою.

З точки зору термодинаміки в сучасному науковому розумінні:

зварювання – це процес одержання нероз'ємного з'єднання шляхом введення і термодинамічно незворотного перетворення енергії і речовини в місці з'єднання таким чином, що між з'єднуваними деталями зникають поверхні розділу – утворюється моноліт.

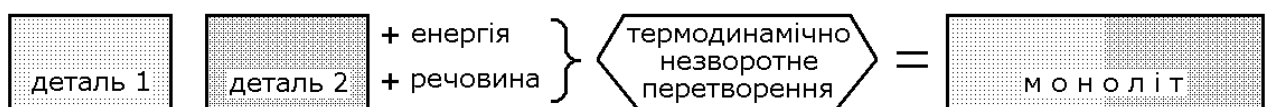


Рис. 2.1. Термодинамічна схема утворення нероз'ємного зварного з'єднання

Науковий термін «термодинаміка» винайшов і ввів у користування (приблизно у 1854 році) англійський фізик Вільям Томсон, більше відомий за своїм дворянським титулом – барон Кельвін¹. Термін «термодинаміка» складений з двох грецьких слів «*thermos*» (теплота) і «*dynamikos*» (сила), тобто, може бути перекладений як «сила теплоти».

2.1.2. Виникнення і розвиток термодинаміки, як теорії перетворення теплоти в роботу. Закони (Начала) термодинаміки

Наукова галузь, знана тепер як термодинаміка, була започаткована колись, як теорія перетворень теплоти і роботи для теоретичного аналізу роботи теплових машин. Але її аксіоматична база та логіка доведень, заснована на простих принципах здорового глузду, виявились настільки універсальними, що зараз вона є однією з найбільш загальних фізичних теорій. Термодинамічні методи дослідження, закони і закономірності використовуються в самих різноманітних галузях науки, таких як теоретична фізика, статистична фізика, фізика твердого тіла, фізична хімія, металургія, металознавство, теорія теплових машин, біологія, іноді навіть суспільствознавство, політологія, тощо.

Універсальність термодинаміки визначають її фундаментальні принципи. Це два найбільш загальних і достовірних закони природи, які через свою всеохоплюючу узагальненість прийнято називати Началами [1]:

ЗАКОН ЗБЕРЕЖЕННЯ, його ще називають Перше начало термодинаміки;

ЗАКОН ОДНОСТОРОННЬОГО РОЗВИТКУ самочинних процесів, його ще називають Друге начало термодинаміки.

З огляду на універсальність, всеосяжність і величезну роль у науково-технічному розвитку людства, назви Законів термодинаміки прийнято писати з великої літери.

Слід зазначити, що обидва закони спостерігаються незаперечно тільки в макрооб'ємах речовин – це той випадок, коли у взаємодіях беруть участь спо-

¹ Sir William Thomson, 1st Baron Kelvin, 1824-1907, видатний британський вчений, академік 11 Академій наук, Президент Лондонського королівського товариства – це саме він придумав шкалу абсолютних температур, пізніше названу його іменем.

стережувані (грубо кажучи – помітні неозброєним оком) об'єкти. Ці об'єкти (тіла), які у спостережуваному світі вступають у взаємодії, з огляду на їх атомну (молекулярну) будову, називають статистичними тілами.

Статистичними тілами називають такі, які складаються з великої кількості однотипних часток (атомів, або молекул). Термін «велика кількість» в даному випадку означає число часток, сумірне з числом Авогадро (N_0), назване так на честь благородного італійського дворянина (успадкував від батька титул графа) *Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e Cerret*, 1776-1786). Відповідно до Закону Авогадро в одному молі² речовини при однакових умовах (тиск, температура) міститься однакова кількість часток.

При температурі $T = 25^\circ\text{C}$ (298 K) і тиску $P = 1,0$ атм. (101325 Па) число Авогадро³ складає: $N_0 \approx 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Об'єкти взаємодій, які складаються приблизно з такої кількості однотипних часток, якраз і являють собою статистичні тіла, взаємодію яких вивчає, аналізує термодинаміка.

Перше і Друге начала термодинаміки не доводяться, але приймаються незаперечно всіма розумними істотами, які погоджуються (домовляються між собою) ставати на позицію об'єктивного реалізму. Позиція об'єктивного реалізму полягає в тому, що розглядаються події, предмети і явища видимого (спостережуваного) світу, причому явище (подія) може бути відокремлене від спостерігача, причина може бути відокремлена від наслідку, а наслідок настає після причини.

З позиції об'єктивного реалізму Закон збереження не має випадків порушень у спостережуваному світі статистичних тіл, а Закон одностороннього розвитку самочинних процесів підтверджується такими відомими з повсякденної практики явищами як самочинний перехід теплоти від нагрітого тіла до холод-

² Моль – міра кількості речовини, в якій кількість одиниць маси речовини відповідає номеру хімічного елементу цієї речовини в Таблиці Менделєєва, див. Додаток Ж (для атомів, для складних молекул керується Законом адитивності)

³ У листопаді 2018 року, на 26-й Генеральній конференції мір і ваг, числу Авогадро присвоєно точне значення $N_A = 6,02214076$ моль⁻¹ і введено в дію з 20 травня 2019 року

ного (а не навпаки), самочинне перетікання газу з посудини з більшим тиском в посудину з меншим тиском (а не навпаки), і інше, подібне.

Закони (Начала) термодинаміки несправедливі у мікросвіті – там де взаємодіють окремі частки: атоми, молекули, або елементарні частинки і у мегасвіті (зорі, зоряні системи), бо і у першому і в другому випадку взаємодіють не статистичні тіла, і часто неможливо чітко і однозначно відділити явище (подію) від спостерігача, а причину від наслідку.

Тут потрібно відзначити, що, як і у будь-якої іншої науки про реальний світ, в термодинаміці вибір аксіоматичної бази (початкових понять і постулатів) приводить до обмеженості застосування цієї науки при дослідженні оточуючого світу.

Одержані за допомогою термодинамічних методів висновки можна застосовувати лише до матеріальних систем з великою масою, які мають статистичну природу, тобто тіла в них складаються з надвеликої кількості (число Авогадро) надмілких одноманітних (однотипних) часток.

Висновки термодинаміки справедливі лише для макроскопічних явищ, тому термодинаміка не розглядає мега-великі процеси і мікро-мілкі процеси.

Крім того, класичному термодинамічному аналізу підлягають лише такі явища, які можна віднести до рівноважних, або такі, які можна звести до неперервної послідовності рівноважних станів, іноді їх ще називають: нескінченно повільні процеси [2].

Термодинаміка в сучасному її розумінні не розглядає рух (плин) часу, або кривизну простору, багатомірність часів і просторів та інші теоретично можливі, може, навіть реальні, але не спостережувані у макросвіті явища.

На основі наведених фундаментальних законів, або, як їх прийнято називати, «Начал» (Першого і Другого), в термодинаміці методами розумових логічних побудов (методом дедукції – ним користувався славнозвісний на всі часи нишпорка Шерлок Холмс) встановлюються закони розвитку окремих явищ і процесів.

Історично склалося так, що сучасна термодинаміка створювалась при вивченні взаємного перетворювання теплоти і механічної роботи. Причому, на перших порах дослідники таких процесів не мали скільки-небудь достовірних відомостей про їх внутрішню суть і змушені були обмежуватись вивченням лише початкових і кінцевих параметрів.

Вперше наукові принципи, які пізніше оформились в науку термодинаміки висловив французький військовий інженер Саді (Сааді) Карно⁴.

В науковій праці «Роздуми про рушійну силу вогню і про машини, здатні розвивати цю силу» (1824 р.) ним були сформульовані загальні закони перетворення теплоти в роботу [3].

Пізніше (1834 р.) французький учений Е. Клапейрон⁵ надав роздумам С. Карно графічну і математичну форму, відому в теперішній час як класичний цикл Карно. Рівняння коефіцієнта корисної дії ідеалізованої теплової машини, виведені С. Карно, були першим математичним записом закону одностороннього розвитку природних самочинних теплових процесів.

Закон збереження, з огляду на його самоочевидну для кожної мислячої істоти і, в той же час, невловиму розумом для словесного формулювання суть, в його різних проявах привертав увагу мислителів та природознавців на протязі всього розвитку нинішньої цивілізації людства і в різних формулюваннях наводився неодноразово, наприклад:

Демокрит Абдерський⁶, давньогрецький філософ, за переказами сучасників ще в ті часи проповідував таке [4]:

«З нічого не відбувається нічого. Ніщо суще не може бути знищене. Всі зміни в світі відбуваються завдячуючи єднанню і розкладу частин».

Винахідник термодинаміки в її сучасному викладі Саді Карно писав 1832 року у щоденнику (опублікованому після його смерті): *«Тепло: не що інше, як рушійна сила, або, вірніше, рух, який змінив свій вид – це рух частинок тіл; всюди, де відбувається знищення рушійної сили, виникає одночасно теплота в*

⁴ Nicolas-Léonard-Sadi Carnot, 1796-1832

⁵ Benoît Paul Émile Clapeyron, 1799-1864

⁶ Δημόκριτος, приблизно 460-370 роки до н. е.

кількості, точно пропорційній кількості зниклої рушійної сили. Зворотно: завжди при зникненні тепла виникає рушійна сила. Таким чином, можна висловити загальне положення: рушійна сила існує в природі в незмінній кількості; вона, власне кажучи, ніколи не створюється, ніколи не знищується; в дійсності вона міняє форму, тобто викликає то один вид руху, то інший, але ніколи не зникає».

Поступово, після наукових робіт швейцарського хіміка Генрі Гесса⁷ (1840) в галузі теплових ефектів хімічних реакцій, англійського вченого Джеймса Джоуля⁸ (1842), які визначили механічний та електричний еквівалент теплоти, німецького фізика і хіміка Германа Гельмгольца⁹ (1847) про вільну і зв'язану енергію, та ряду інших дослідників, *гіпотеза про збереження теплоти та роботи (закон збереження енергії)* була визнана законом природи Французькою Академією наук в 1847 році.

Звернімо увагу ще раз на те, що не існує (не зафіксовано) першовідкривача Закону збереження. Виходячи із сукупності наукових досліджень різних учених різних часів, Академія наук Франції (заснована 1635-го року кардиналом Рішельє¹⁰) своїм вольовим рішенням постулювала Закон збереження, як закон природи без доказів, аксіоматично. Тією ж Постановою Академія зобов'язалась негайно відмінити це своє рішення, як тільки будь-хто, в будь-який день і час доставить до Академії стабільно працюючий вічний двигун.

Пройшло 180 років, кількість звернень подібного роду перевищила 2000, але жодного разу черговий «винахідник» не зміг забезпечити роботу свого винаходу без зовнішніх впливів як завгодно довгий час.

Таким чином, доводиться змиритись з реальністю – Закон збереження все ще являє собою закон природи і незаперечно діє у спостережуваному світі.

⁷ Hess, Germain Henri – за походженням – з Швейцарії (1802-1850). Дослідним шляхом відкрив основний закон термохімії, пізніше названий його іменем.

⁸ James Prescott Joule, 1818-1889

⁹ Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, 1821-1894

¹⁰ Armand-Jean du Plessis, duc de Richelieu, 1585-1642, Герцог Рішельє, Кардинал Франції – так-так, той самий, з «Трьох мушкетерів»

Спираючись на роботи перелічених вище учених, інші роботи, а також на праці С. Карно, англійський фізик Вільям Томсон (барон Кельвін) (1854) і німецький фізик Р. Клаузіус¹¹ (1858) заклали основи сучасної термодинаміки як теорії теплових машин.

Математичний запис Першого і Другого начал термодинаміки, який зберігся в незмінному вигляді дотепер, вперше подав Рудольф Клаузіус в роботі «Механічна теорія теплоти» [5] в 1860 році.

Сама термодинаміка по змісту і по суті – це наука про теплові (або пов'язані з тепловими) процеси, які йдуть в умовах рівноваги всіх сил. Пізніше зміст слова «динаміка» став тяжіти до позначення дії, а не сили (порівняйте, як в теоретичній механіці: статика – динаміка), але сам термін «термодинаміка» не змінився.

З розвитком науки і техніки положення і методи дослідження, прийняті в термодинаміці рівноважних (нескінченно повільних) процесів, почали застосовувати також і до вивчення нерівноважних процесів. Цей напрямок називається термодинаміка нерівноважних процесів, або нерівноважна термодинаміка, або термокінетика.

В зв'язку з цим наука Карно – Клаузіуса – Томсона (Кельвіна) називається тепер термодинамікою рівноважних процесів, термостатикою, або просто: класичною термодинамікою.

Подальший розвиток термодинаміки показав, що вона охоплює набагато більш широке коло явищ та процесів, ніж перетворення теплоти в механічну роботу. Тому поступово склалось таке уявлення про предмет класичної термодинаміки:

Термодинаміка – це вчення про закони взаємного перетворення різноманітних форм руху матерії в умовах рівноваги всіх сил.

При термодинамічному аналізі реальних процесів досліджуються фізичні величини, які характеризують властивості тіл з макроскопічними кількостями речовини, а також енергетичні ефекти, якими супроводжуються процеси взає-

¹¹ Rudolf Julius Emanuel Clausius, 1822-1888

модій між тілами. Це такі як: температура, тиск, об'єм, маса, теплоємність, тепловий ефект, механічна робота, електрична робота та інші.

2.1.3. Термодинаміка, як феноменологічна наука

Становлення та розвиток термодинаміки прийшлися на такі часи, коли дослідники мали досить неясні уявлення про природу теплоти, атомістичну будову тіл, кінетичну суть енергетичних ефектів¹². Тому їм доводилось абстрагуватися від внутрішньої суті процесів. І це абстрагування зайшло настільки далеко, що справжня суть процесів, які відбуваються в термодинамічній системі, перестала бути важливою. Натомість фіксувалися лише зміни початкових і кінцевих параметрів. Така тенденція, коли внутрішні механізми аналізованих процесів, їх рушійні сили термодинамікою не розглядалися, існувала досить довгий час і частково збереглася й донині. Тому так склалось історично, що класична термодинаміка є феноменологічною наукою (грецькою мовою *phainomenon* – той, що являється, явлений нам у спостереженні).

Такий абстрагований підхід одержав в термодинаміці найбільший розвиток і за ознакою своєї специфічності часто називається *термодинамічний метод*. Суть термодинамічного методу полягає в тому, щоб якнайбільше відволіктися від внутрішньої суті процесу, який розглядається, особливо в тих випадках, коли ця суть не є зовсім ясною, і зосередитись виключно на початкових і кінцевих параметрах системи взаємодіючих об'єктів. Така методологія називається іноді системою «чорного ящика» (див. рис. 2.2):

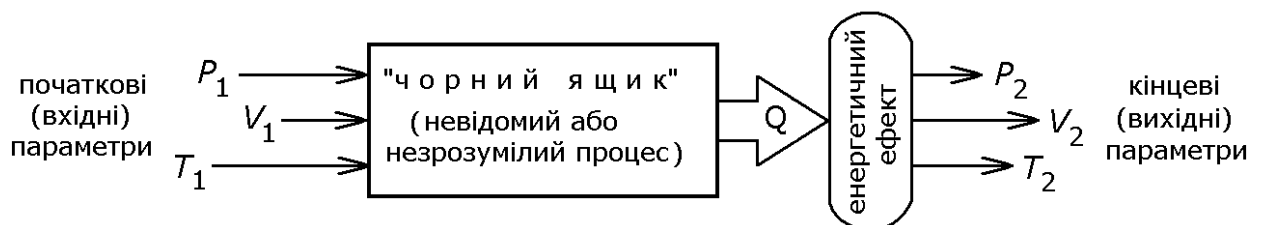


Рис. 2.2. Схема застосування термодинамічного методу

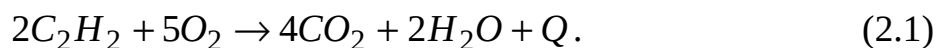
P – тиск, V – об'єм, T – температура, Q – теплота

¹² Аж до другої половини XIX ст. була розповсюджена думка, що теплоту переносить особлива рідина без ваги, кольору і запаху: «флогістон», або інакше: теплорід.

Завдячуючи всезагальності і достовірності (звичайно, у вказаних вище межах) вихідних, початкових законів, рівняння і рішення феноменологічної термодинаміки не залежать від рівня знань внутрішнього механізму процесу, який вивчається. Крім того, порівняно нескладний математичний апарат робить термодинаміку найбільш доступним інженерним методом дослідження будь-яких процесів, не задумуючись над їх принциповою суттю, будь то хімічна реакція, падаючий камінь, паровоз, космічний корабель, землетрус, будь-що інше, але пов'язане зі змінами в стані статистичних тіл.

Це особливо цінна якість в галузі зварювальних процесів, оскільки формування зварного шва відбувається в реакційній зоні зварювання впродовж кількох секунд і умови всередині реакційної зони (температура, магнітні, електричні поля, конфігурація елементів (наприклад, зварювання під шаром флюсу, або електрошлакове зварювання)) такі, що там неможливо, зазвичай, виконати прямі виміри будь-яких поточних (в режимі реального часу) параметрів.

Розглянемо, для прикладу, процес горіння ацетилену в кисні (використовується при газовому зварюванні), який виражає термохімічна реакція:



При використанні термодинамічного методу реакція (2.1) може бути представлена таким чином:

$$P_1, V_1, T_1 \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 2C_2H_2 + 5O_2 = \\ = 4CO_2 + 2H_2O + Q \end{array} \right\} \rightarrow P_2, V_2, T_2, \quad (2.2)$$

де P_1, V_1, T_1 – початкові параметри, відповідно, тиску, об'єму і температури реагентів;

P_2, V_2, T_2 – кінцеві параметри, відповідно, тиску, об'єму і температури реагентів;

Q – тепловий ефект реакції.

Утворення нових речовин (в даному випадку вуглекислого газу і води) враховується при термодинамічному аналізі лише настільки, наскільки це впли-

ває на зміну параметрів стану (P, V, T) до і після проходження реакції. При цьому для термодинамічного методу абсолютно байдуже, яка саме реакція записана в фігурних дужках виразу (2.2). Головне, як зазначалося вище, це значення початкових і кінцевих параметрів та енергетичні характеристики самого процесу.

З іншого боку, класична феноменологічна термодинаміка дозволяє вичерпно аналізувати тільки об'єкти, які знаходяться в стані стійкої рівноваги. Найбільше, що можна визначити для нерівноважних систем, залишаючись в межах класичної термодинаміки, це підтвердити наявність нерівноважного стану, узнати напрямок, в якому може розвиватись процес, оцінити віддаленість стану досліджуваного об'єкта від рівноважного.

Швидкість процесу і навіть сам факт його існування з допомогою феноменологічної термодинаміки встановити неможливо. Справді, швидкість розвитку процесу залежить не тільки від сил, які його викликають, але й від дії сил опору цьому процесу, врахування яких вимагає знання внутрішніх механізмів самого процесу. Механізми взаємодій, їх рушійні сили, і дійсна швидкість протікання хімічних реакцій та фізичних процесів є предметом особливого розділу фізичної хімії – хімічної кінетики, розгляд якої виходить за межі даного посібника.

Намагання довести (або спростувати) основні положення феноменологічної термодинаміки, не користуючись при цьому постулатом про односторонній розвиток самочинних процесів, а також спроби аналітичних розрахунків основних термодинамічних властивостей речовин (таких як теплоємність, теплопровідність, тощо) і виявлення їх фізичного змісту, привели до створення *статистичної термодинаміки* – особливого розділу теоретичної фізики, головний вклад у розвиток якого внесли всесвітньо відомі дослідники Джеймс Максвелл, Джошуа Гіббс, Людвіг Больцман, Альберт Айнштайн, Енріко Фермі, ін.

Статистична термодинаміка, так само як і феноменологічна, вивчає властивості макроскопічних тіл в стані рівноваги. Відрізняються вони методом дослідження. Статистична термодинаміка дає (або намагається давати) молекулярно-кінетичний аналіз механізму процесів, тобто за відомими властивостями окремих часток, закономірностями їх руху та взаємодій, ґрунтуючись на при-

пущеннях щодо моделі процесу, методами математичної статистики визначати термодинамічні властивості речовин і систем. Для статистичної термодинаміки характерні набагато складніші математичні побудови і сильна залежність отриманого результату від того, наскільки успішно розроблена модель процесу.

В наш час статистична і феноменологічна термодинаміка, розвиваючись паралельно, є тісно пов'язаними і доповнюють одна одну. В статистичній термодинаміці часто використовуються поняття феноменологічної термодинаміки, а в феноменологічній термодинаміці – висновки статистичної термодинаміки.

Специфіка різних галузей знань, в яких застосовують термодинамічні методи, привела до виділення трьох розділів цієї науки:

загальна термодинаміка – розділ теоретичної фізики, в який входять феноменологічна і статистична термодинаміка; загальна термодинаміка займається принципами і закономірностями можливості чи неможливості різних процесів при взаємодії реальних тіл;

технічна термодинаміка – функціонує як розділ теплофізики – це, здебільшого, теорія теплових машин, розглядає процеси перетворення на ланцюгу енергія – робота;

хімічна термодинаміка – основний розділ фізичної хімії – науки про закони спільного розвитку хімічних і фізичних процесів у їх взаємодії [6];

Предметом розгляду хімічної термодинаміки є:

- теплові баланси процесів хімічної взаємодії;
- розрахунки фазової рівноваги;
- розрахунки хімічної рівноваги;

Методами хімічної термодинаміки можна визначити:

- умови, при яких даний процес стає можливий;
- стійкість/нестійкість речовин у визначених умовах;
- шляхи збільшення кількості корисних/бажаних речовин у реакційній зоні і, відповідно, в металі зварного шва;
- шляхи зменшення кількості шкідливих/небажаних речовин у реакційній зоні і, відповідно, в металі зварного шва;

- оптимальний режим (температура, тиск, кількість речовин) для ведення процесу, та інше, подібне.

В подальшому стосовно до процесів у реакційній зоні зварювання ми будемо оперувати в основному принципами хімічної термодинаміки.

Заснована на законах (Началах), які не доводяться, але приймаються незаперечно тими, хто це визнає, термодинаміка є наука домовленостей, тому дуже велике значення в оволодінні термодинамічним методом має чітке та ясне розуміння основних понять і визначень.

2.2. Основні поняття і визначення термодинаміки

Реальні явища, як в реакційній зоні зварювання, так і деінде, часто-густо невідомо як взаємодіють з оточуючими тілами. Вивчення окремих сторін явищ (часток загальної картини) завжди пов'язане з необхідністю подумки (уявно) відділити їх від природних зв'язків. При цьому природні зв'язки можуть ігноруватися зовсім (нехтуватися), або ж їх вплив може замінюватися деякими відомими, або заданими, реакціями. *Такі реакції регулюються поняттями термодинамічної системи, контрольної поверхні та оточуючого середовища.*

- *термодинамічна система* – комплекс фізичних тіл і явищ, які знаходяться у взаємодії і уявно відокремлені від оточуючого середовища;
- *оточуюче середовище* – всі інші тіла і явища, які не ввійшли до складу термодинамічної системи;
- *контрольна поверхня* – уявна границя, яка відділяє термодинамічну систему від оточуючого середовища. Контрольній поверхні надаються властивості, які в тій чи іншій мірі відтворювали б перервані при ізолюванні системи зв'язки.

Залежно від загальних (генеральних) властивостей контрольної поверхні розрізняють три основних види термодинамічних систем:

- *ізолювана система* – термодинамічна система, у якої контрольна поверхня абсолютно непроникна. Система не обмінюється з ото-

чуючим середовищем ні масою, ні енергією;

- *закрита система* – термодинамічна система, у якої контрольна поверхня непроникна для маси, але проникна для енергії;
- *відкрита система* – термодинамічна система, у якої контрольна поверхня допускає обмін і енергією, і масою.

Очевидно, що ізольована система – це граничний вид системи, наукова абстракція. Реальні системи можна вважати ізольованими тільки якщо знехтувати обміном енергією і масою між системою і оточуючим середовищем. Два інші види систем менш абстраговані від дійсності. Закриті системи нерідко зустрічаються в техніці. Ними є, наприклад, процеси, які відбуваються в непроникних для речовини посудинах. В інших випадках, для процесів, які відбуваються у великих об'ємах однорідної речовини (газова суміш, рідкий розчин), обміном масою між кожним сусіднім макрооб'ємом можна знехтувати. Тоді уявно відокремлена невелика кількість речовини буде являти собою закриту термодинамічну систему.

Найбільш наближені до реальності, звичайно ж, відкриті системи, але при їх розгляді досить важко (часто неможливо взагалі) точно і достеменно врахувати енергообмін і масообмін між системою і оточуючим середовищем. Це робить аналіз відкритих систем проблематичним і спонукає шляхом більш-менш вдаливих припущень зводити їх до закритих, або ізольованих систем, або до послідовності таких.

Кожна з перерахованих систем може мати постійну масу (постійний склад) окремих речовин, складових системи, або змінну масу (змінний склад). Зміна складу ізольованої та закритої систем може відбуватись лише в результаті процесів, які відбуваються в самих цих системах. Зміна складу відкритої системи може відбуватись в результаті процесів, які розвиваються як в системі, так і в середовищі, та в результаті обміну речовинами між ними.

Стан тієї чи іншої термодинамічної системи описують її параметри.

Параметром стану називається фізична величина, яка характеризує одну з властивостей макроскопічної кількості речовини (тіла).

Параметри стану ділять на два великі класи: екстенсивні параметри та інтенсивні параметри:

- *екстенсивні параметри* – це такі параметри, значення яких залежать від кількості речовини (наприклад: маса, об'єм);
- *інтенсивні параметри* – це такі параметри, значення яких не залежать від кількості речовини (наприклад: температура, тиск).

Крім того, параметри стану розрізняють на *внутрішні* – це ті які характеризують стан самої системи і *зовнішні* – які характеризують стан оточуючого середовища.

Різноманітною може бути й внутрішня будова термодинамічної системи. В загальному вигляді термодинамічні системи ділять на два великі класи – такі системи, які мають всередині себе частини, відділені одна від одної поверхнями розділу, і такі, які їх не мають – однорідні по своїй будові:

- *гомогенна термодинамічна система* – це однорідна система, всередині якої відсутні поверхні розділу. Такі системи називають ще однофазними.
- *гетерогенна термодинамічна система* – це неоднорідна система, яка містить в собі окремі частини, відділені одна від одної поверхнями розділу. Такі системи називають ще багатofазними.

Окремі частини термодинамічних систем прийнято називати особливим терміном – «фаза».

- *фаза* – це така частина термодинамічної системи, яка має в середині себе однакові властивості і відокремлена від інших частин системи поверхнею розділу.

Відповідно до наведених визначень стає зрозумілим, що в межах однієї фази екстенсивні параметри є незмінними, наприклад, густина речовини, а на границі фази вони різко міняються (як, наприклад, густина).

Інтенсивні параметри (як, наприклад, температура) на границі фаз не міняються. Вони можуть змінюватись в межах однієї фази, але обов'язково моно-

тонно і неперервно. Наприклад, нерівномірно нагрітий шматок металу в газі розглядається як одна фаза, а газ – як інша.

Термодинамічні системи можуть бути *однокомпонентними* і *багатокомпонентними*.

Число компонентів термодинамічної системи визначає не тільки кількість наявних в ній речовин, але й число можливих взаємодій між ними, про що далі буде повідано докладніше.

Слід звернути особливу увагу на точне і однозначне усвідомлення того, що наведені вище терміни «термодинамічна система» та «оточуюче середовище» є в даному випадку абсолютно абстрактні поняття. Їх вибір залежить не тільки і не стільки від реальних умов, в яких протікають ті чи інші процеси, скільки від зручності і потрібної точності вирішення конкретної задачі термодинамічними методами.

При необхідності реальна відкрита неізольована термодинамічна система (як, наприклад, реакційна зона зварювання) може бути розділена контрольними поверхнями на сукупність відкритих і закритих систем, частина з яких може бути оголошена ізольованими, а втрачені зв'язки замінені деякими умовними взаємодіями.

При цьому контрольним поверхням може бути надано заданих властивостей, як от: ізотермічні, ізобаричні, адіабатичні, з вибіркоким масообміном, з контрольованим енергообміном, тощо. Рациональний вибір таких умовностей значно полегшує рішення задач термодинамічними методами. Щоправда, умовність заданих взаємодій погіршує точність рішень, але, що важливо, від вибору того чи іншого типу системи не може змінитись реальний процес.

- *термодинамічним процесом* (або просто – процесом) називається зміна в часі будь-якої ознаки системи (наприклад, зміна температури, зміна тиску, передача теплоти, виконання роботи, випаровування, конденсація, хімічна реакція, тощо).

Все розмаїття можливих термодинамічних процесів класифікують з точки зору їхнього впливу, впродовж певного часу, на стан термодинамічної системи або на параметри стану:

- *круговим* процесом називається процес, який здійснюється таким чином, що після його завершення термодинамічна система приходить у попередній стан. Круговий процес називається *циклічним* (циклом), якщо він повторюється або продовжується періодично, повертаючись всякий раз у початковий стан.
- *самочинним* вважається процес, який відбувається під дією лише внутрішніх, притаманних тільки даній системі, сил.

При наявності термодинамічного процесу (або декількох) система знаходиться в стані розвитку – її параметри змінюються з часом.

- *рівноважним станом*, або *рівновагою* називається такий стан термодинамічної системи, який характеризується сталістю (постійністю в часі) всіх її параметрів.
- *стійкою рівновагою*, або термодинамічною рівновагою, називається такий стан рівноваги, при якому випадкові зміни параметрів стану системи закінчуються поверненням її у початковий стан.

Рівновага, при якій випадкові зміни параметрів стану системи викликають процес, який переводить систему в інший стан називається нестійкою рівновагою.

Положення термодинамічної системи в стані рівноваги зовсім не означає відсутності процесів у такій системі. Протилежні процеси можуть просто врівноважувати один одного. Наприклад, рівновага рідини з парою означає взаємну компенсацію процесів випаровування і конденсації, але не відсутність випаровування.

Процеси, які відбуваються в термодинамічних системах, ділять за своїми наслідками на два великі класи: зворотні і незворотні.

- *зворотний процес* – це такий термодинамічний процес, після проходження якого в прямому і зворотному напрямках ні в системі, ні

в оточуючому середовищі не виникає ніяких змін, які протидіяли б подальшій зміні напрямку процесу.

- *незворотний процес* – це такий, при проходженні якого в системі або в середовищі виникають зміни, які протидіють зміні напрямку процесу, від чого процес можливий тільки в одному напрямку.

Зворотний процес в термодинамічній системі, залежно від умов, може розвиватись як в прямому, так і в зворотному напрямку. Причому, він не викликає зміни параметрів стану системи (не виникає незворотних змін!).

Стосовно до термодинамічних систем поняття «зворотний процес» еквівалентно поняттю «термодинамічна рівновага», тому що зворотному процесу в таких системах відповідає рівність швидкостей процесу в прямому і зворотному напрямках.

Стосовно до нерівноважних термодинамічних систем поняття зворотного процесу застосовується при аналізі, але є наукова абстракція, або тимчасове припущення, яке спрощує термодинамічний аналіз.

Перебіг незворотного процесу безперервно змінює параметри стану системи (при цьому стаються незникаючі зміни!). Незворотній процес має границю свого розвитку – рівновагу, або інакше – зворотний процес.

Відповідно до Закону одностороннього розвитку всі природні самочинні процеси в термодинамічних системах проходять тільки в одному напрямку. Вони супроводжуються зміною параметрів стану і закінчуються рівновагою, тобто є незворотними.

З огляду на викладене, термодинамічний аналіз стану системи полягає у визначенні виду процесу: незворотній він чи зворотній і, відповідно: самочинний чи несамочинний. Визначити вид процесу за його напрямком (односторонній чи напрямок неперервно змінюється) при короточасному спостереженні за системою неможливо, тому що при цьому може спостерігатись односторонній процес, який може виявитись зворотним. Про вид процесу можна судити тільки по тих змінах, які він спричиняє як в системі, так і в середовищі.

Причина незворотності природних самочинних процесів полягає в тому, що вони супроводжуються витратою частини енергії або на збільшення числа варіантів в розташуванні часток в системі і в середовищі (ендотермічний процес), або на збільшення інтенсивності хаотичного руху часток в системі і в середовищі (екзотермічний процес).

Таке витрачання (розсіювання) енергії отримало спеціальну назву – *дисипація* (англ. *Dissipate* – розсіювати).

Віковий/тисячолітній досвід людства показує, що будь-який реальний природний самочинний процес обов'язково супроводжується явищем дисипації – розсіюванням частини енергії/теплоти у оточуючому просторі.

Явище дисипації енергії відсутнє тільки при русі часток речовин в умовах термодинамічної рівноваги, оскільки ми домовились раніше (див. вище), що саме такий рух є безперервним і не викликає зміни параметрів стану систем. Тобто, зворотній процес не супроводжується дисипацією енергії.

Надзвичайно повільні природні (самочинні) процеси можуть супроводжуватись несуттєво малою дисипацією енергії. Такі процеси теж відносять до рівноважних і називають *квазістатичними*. Для них приблизно, з більшим або меншим ступенем наближеності, витримуються термодинамічні співвідношення, знайдені для зворотних процесів.

Таким чином, термодинамічні поняття зворотності і незворотності в застосуванні до хімічних реакцій та фізичних процесів є еквівалентними поняттям рівноваги і розвитку. Аналіз термодинамічного процесу на зворотність чи незворотність означає визначення його стану, тобто чи знаходиться процес в стані рівноваги, чи має тенденцію до розвитку.

Термодинамічний аналіз передбачає використання табличних значень термодинамічних функцій речовин. Зрозуміло, що такі таблиці повинні бути складені для якихось певних, однакових для всіх речовин умов. Крім того, розгляд енергетичних ефектів шляхом диференціального аналізу вимагає, при інтегруванні, деяких початкових умов, прийнятних в усіх випадках. Тому при розгляді термодинамічних систем і процесів необхідно визначити і зафіксувати ці

початкові загальноприйняті умови, яких будуть всі дотримуватись і від яких будуть обчислюватися зміни. *Такі початкові умови називаються стандартними термодинамічними умовами.*

Стандартні термодинамічні умови:

- температура: $+ 25^{\circ}\text{C}$, що відповідає $\sim 298,16\text{ K}$;
- тиск: 1 атмосфера, або 760 мм ртутного стовпа що відповідає 101325 Па.

Важливо зазначити, що у фізико-хімічних розрахунках зварювального напрямку зовнішній тиск приймають, зазвичай, рівним одиниці $P = 1,0$.

2.3. Перше начало термодинаміки та тепловий ефект хімічної реакції

2.3.1. Визначення Першого начала термодинаміки

В термодинамічному аналізі систем і процесів Перше начало термодинаміки визначає енергетичний баланс на контрольній поверхні. Елементами балансу є внутрішня енергія, робота і теплота. Підґрунтям для складання такого балансу служить всезагальний і всеохоплюючий Закон збереження, який в цьому випадку трактується як закон збереження енергії та речовини.

Вживаючи терміни «енергія» та «речовина» потрібно точно і однозначно домовитись про їх тлумачення стосовно до термодинамічних систем.

- *речовина* – це загальна сума всіх часток, які складають статистичне тіло, або кілька тіл в термодинамічній системі.
- *енергія* – це загальна сума всіх видів всіх рухів всіх часток, які складають тіло (тіла) і всіх енергій їх взаємодій.

Відомі різні визначення Першого начала термодинаміки, деякі з них вже наводилися вище. З огляду на область застосувань термодинамічного методу, окреслену в даному матеріалі, наведемо визначення Г. Гельмгольца:

«Енергія в природі не знищується і не виникає знову, а лише переходить з одного виду в інший. Таким чином, якщо в якомусь процесі енергія одного ви-

ду зникає, то замість неї з'являється енергія в іншій формі і в строго еквівалентній кількості».

Виходячи з цих положень, можна стверджувати, що: *різні форми енергії переходять одна в одну в строго еквівалентних, завжди однакових співвідношеннях*. Це не завжди очевидно, але погодившись з правильністю Закону збереження, доведеться погодитись і з цим, неявним, його наслідком.

Найбільш уживаним у наш час є визначення Першого начала термодинаміки, яке запропонував свого часу англійський фізик Джеймс П. Джоуль:

В будь-якій ізольованій термодинамічній системі загальний запас енергії зберігається постійним.

Ця енергія називається внутрішньою енергією.

Перше начало термодинаміки є постулатом і не доводиться. Його справедливність витікає з багатовікових спостережень людства і з безуспішних намагань збудувати «вічний» двигун – такий, який виконував би роботу, не отримуючи енергетичного живлення зовні («вічний» двигун першого роду).

Прийнято вважати, що внутрішня енергія (позначимо її літерою U) – є результат всіх форм руху всіх часток, які складають тіло, і всіх енергій їх взаємодій.

Тому прийнято внутрішню енергію ділити на дві частини, одна з яких залежить від температури (T) ($U = f(T)$) – вона визначається переважно кінетичною енергією хаотичного руху часток, які складають суцільне тіло, а друга – не залежить від температури – вона визначається переважно енергіями взаємодій (в т.ч. і хімічних) часток, які складають тіло. Цю частину внутрішньої енергії називають нульовою (початковою) енергією (U_0).

Таким чином виводять справедливу в контексті таких концепцій рівність, яка визначає запас внутрішньої енергії будь-якого тіла (формула 2.3).

$$U = U(T) + U_0. \quad (2.3)$$

Повна внутрішня енергія речовини завжди невідома і невизначима. Можна стверджувати лише про те, наскільки ця величина відома при певному рівні

знань про будову речовин. Але зміна рівня знань неминуче приведе і до зміни уявлень про величину внутрішньої енергії. Власне, цей процес ми спостерігаємо на протязі всього часу розвитку термодинаміки. Спочатку запасом вільної енергії вважалась кількість особливої рідини – «флогістону», або «теплороду», яка нібито не маючи ваги, кольору і запаху, переносить теплоту. Потім С. Карно ввів поняття «рушійної сили» – в нинішньому розумінні – енергії. Ще пізніше Ю. Майер оперував поняттям «різниць», які збільшуються, або зменшуються при переході теплоти. Потім кінетична теорія теплового руху часток стала домінуючою в поясненнях енергетичних ефектів. Ще пізніше створена А. Айнштайном теорія відносності (1905 р.) утвердила еквівалентність інерційної маси і енергії за співвідношенням:

$$E = m \cdot c^2, \quad (2.4)$$

де E – повна енергія речовини;

m – маса речовини;

c – швидкість світла у вакуумі ($c \approx 3 \cdot 10^8$ м/с).

Згідно з цією теорією один моль, наприклад, заліза (атомна маса $A_{Fe} = 55,85$), яке не рухається (отже, маса спокою $m = 0,05585$ кг) навіть при температурі абсолютного нуля має запас внутрішньої енергії:

$$(E)_{Fe} = 0,5585 \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 5,03 \cdot 10^{15} \text{ Дж.}$$

Звичайно, всю цю неймовірно велику енергію не вдасться використати без того, щоб не зруйнувати дощенту і самі атоми заліза і всі частинки, які їх складають.

З іншого боку, і прості природні явища, такі як, наприклад, нагрівання, розплавлення чи випаровування, теж супроводжуються енергетичними ефектами і відповідними змінами маси. Стосовно того ж заліза, то при випаровуванні 1 моля заліза витрачається 354 кДж теплоти (див. Додаток В), що відповідає 6349 кДж на кілограм. Саме таку енергію (приховану теплоту випаровування) накопичує кожен кілограм випарованого заліза. Тоді, відповідно до закону Ай-

нштайна (рівняння 2.4), це спричинить збільшення маси Δm випаруваного металу на величину:

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} = \frac{6349000}{(3 \cdot 10^8)^2} = 7,05 \cdot 10^{-11} \text{ кг.}$$

Отримане значення зміни маси виходить далеко за межі точності звичайних термодинамічних розрахунків, або дослідів, і тому такого порядку величини на практиці цілком можна знехтувати. Але це не означає, що такого не існує!

З огляду на викладене, в термодинаміці прийнято оперувати не абсолютними величинами внутрішньої енергії, а лише її змінами (приростами ΔU) при переході термодинамічної системи зі стану (положення) 1 з енергетичним запасом U_1 в стан (положення) 2 з енергетичним запасом U_2 :

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (2.5)$$

При цьому обмежуються зміною лише тієї частини внутрішньої енергії, яка залежить від температури. Крім того, за прийнятими в термодинамічних розрахунках правилами різницю зміни внутрішньої енергії обчислюють від кінцевого (U_2) стану тіла, або системи, до початкового (U_1).

Кількість внутрішньої енергії та її зміна (приріст) залежить від природи тіла, маси (кількості речовини), параметрів стану, таких як тиск, об'єм, температура (P, V, T), які визначають термодинамічний стан тіла.

Оскільки запас внутрішньої енергії тіла або системи залежить від кількості речовини, то, зазвичай, всякі зміни внутрішньої енергії обчислюють на одиницю кількості речовини (для хімічної термодинаміки найзручніше мірило кількості речовини – це моль, тому що 1 моль будь-якої речовини містить однакову кількість часток).

Відповідно до наведених формулювань Першого начала термодинаміки, для ізольованої термодинамічної системи запас внутрішньої енергії є величина постійна: $U = \text{const}$.

Відповідно, якщо не відбувається ніякий термодинамічний процес, або має місце рівноважний стан, тоді і приросту внутрішньої енергії не може бути:

$$\Delta U = 0. \quad (2.6)$$

Внутрішня енергія за всіма своїми визначеннями – неперервна функція параметрів стану тіла (або системи). Тому рівність (2.6) справедлива для реальних приростів, є так само справедливою і для нескінченно малих приростів внутрішньої енергії:

$$dU = 0. \quad (2.7)$$

Так легко і непомітно ми переходимо до використання диференціального та інтегрального числення при аналізі термодинамічних процесів і систем. Саме застосування довершеного математичного апарату і визначило колись революційний переворот в застосуванні термодинамічного методу до процесів, від внутрішньої суті яких можна повністю абстрагуватись.

То ж подальший виклад буде ґрунтуватись на формально логічних побудовах та використанні принципів диференціального та інтегрального числення без додаткових особливих посилань і пояснень.

2.3.2. Наслідок Першого начала термодинаміки (основна властивість внутрішньої енергії)

Головний наслідок Першого начала термодинаміки, декларованого як Закон збереження, полягає в тому, що:

Зміна внутрішньої енергії тіла, або термодинамічної системи, не залежить від шляху, яким ця зміна спричинена (див. рис. 2.3)

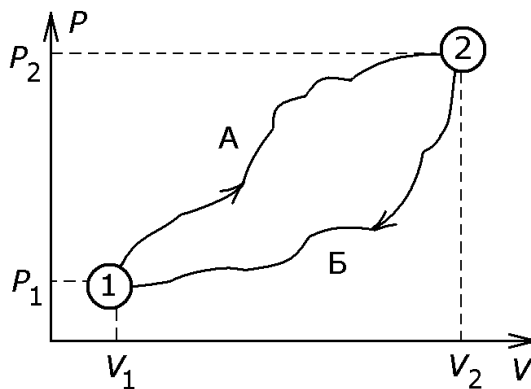


Рис. 2.3. Схема логічно неспростовного доведення наслідку Першого начала термодинаміки

Доведення заявленого принципу виконується методом «від зворотного». Припустимо, що перехід термодинамічної системи з положення (1) в положення (2) шляхом через (А) (рис. 2.3) супроводжується меншим енергетичним ефектом, ніж перехід її з положення (2) в положення (1) шляхом через (Б). Тоді, проводячи процеси послідовно по шляху (А) і потім по шляху (Б), можна було б отримувати постійний прибуток енергії як завгодно довгий час (вічний двигун першого роду), а це суперечить Першому началу, отже не є справедливим. Тому, доводиться погодитись, що різниця у величині запасу внутрішньої енергії системи чи тіла не залежить від шляху, яким досягнуто певного значення параметрів, хоча й визначається абсолютними значеннями цих параметрів.

Внутрішня енергія є неперервна функція параметрів стану системи чи тіла, тому очевидно, що така властивість внутрішньої енергії – не залежати від шляху перетворень – притаманна також будь-яким її змінам – і дискретним (ΔU) і як завгодно малим (dU).

Далі застосуємо формальні математичні прийоми обчислення нескінченно малих величин:

$$\text{Приріст внутрішньої енергії по шляху (А) буде } (\Delta U)_A = \int_1^2 dU .$$

$$\text{Приріст внутрішньої енергії по шляху (Б) буде } (\Delta U)_B = \int_2^1 dU .$$

Відповідно до наслідку Першого начала термодинаміки послідовний перехід системи (чи тіла) з положення 1 в 2 і потім з 2 в 1 не приводить до накопичення (або втрат) внутрішньої енергії, отже дорівнює нулю:

$$(\Delta U)_A + (\Delta U)_B = 0 . \quad (2.8)$$

Але, якщо рівні ліві частини рівнянь, то рівні й праві. Тоді буде справедливим наступне рівняння:

$$\int_1^2 dU + \int_2^1 dU = 0 . \quad (2.9)$$

Ліва частина виразу (2.9) виражає круговий інтеграл (інтеграл по замкненому контуру):

$$\oint dU = 0. \quad (2.10)$$

З Вищої математики відома обернена теорема О.Л. Коші [7], яка стверджує: якщо функція неперервна, а її інтеграл вздовж замкненої кривої (круговий інтеграл) дорівнює нулю, то інтеграл такої функції між будь-якими точками цієї кривої (приріст функції) не залежить від шляху інтегрування.

Диференціал, значення якого не залежить від шляху переходу функції з одного положення в інше в математиці називається повним диференціалом.

Важлива примітка: в термодинаміці повний диференціал позначається значком « d », на відміну від інших випадків, коли не виконується це правило, диференціал не являється повним, тоді він позначається значком « δ » або « d ».

2.3.3. Про термодинамічні характеристичні функції (функції стану)

Термодинамічною характеристичною функцією, або функцією стану термодинамічної системи називається функція, зміна якої не залежить від шляху, яким відбувається термодинамічний процес, а залежить тільки від початкового і кінцевого стану термодинамічної системи (круговий інтеграл по контуру дорівнює нулю).

Таким чином, зміна внутрішньої енергії є характеристичною термодинамічною функцією, або функцією стану термодинамічної системи. Далі ми зустрінемо інші функції з такими властивостями, тому зупинимось на них докладніше.

Загальні властивості термодинамічних функцій стану

Строгі математичні залежності, яким підлягають функції стану (позначимо їх умовно символом Φ), постулюють їх особливі властивості:

Перша властивість функції стану:

Приріст термодинамічної функції стану ($\Delta\Phi$) неізолюваної термодинамічної системи не залежить від шляху процесу, яким цей приріст спричинений, а

визначається тільки кінцевим і початковим її станом (згідно з оберненою теоремою О.Л. Коші):

$$\Delta\Phi = \int_{поч}^{кін} d\Phi = \Phi_{кін} - \Phi_{поч}, \quad (2.11)$$

де $d\Phi$ – повний диференціал функції;

$\Phi_{кін}$ – значення функції в кінцевому стані системи;

$\Phi_{поч}$ – значення функції в початковому стані системи.

Друга властивість функції стану:

Функції стану є екстенсивними величинами і в гомогенній термодинамічній системі мають властивість адитивності. Тобто, загальне значення функції стану гомогенної системи складається з простої суми значень цих же функцій складових частин системи. Для хімічної термодинаміки це має особливе значення в тому сенсі, що якщо в одному молі речовини гомогенної системи функція стану має значення Φ_m , а такої речовини в системі n молів, то загальне значення функції Φ буде рівним простій сумі всіх складових:

$$\Phi = n\Phi_m. \quad (2.12)$$

Третя властивість функції стану:

Правило адитивності функцій стану не виконується для компонентів, які входять до складу хімічних з'єднань і розчинів. Значення функції стану складної речовини буде відрізнятися від простої суми значень цієї функції для окремих компонентів на величину деякого приросту. Для внутрішньої енергії таким приростом є енергія руйнування або утворення хімічних і фізичних зв'язків часток, які складають компоненти.

Отже, якщо все вищенаведене справедливо (а в цьому немає підстав сумніватися, принаймні стосовно макроскопічних об'єктів), то в ізольованій системі в стані спокою буде спостерігатися таке:

- запас внутрішньої енергії зберігається постійним: $U = const$;
- змін внутрішньої енергії не відбувається: $\Delta U = 0$ і, відповідно, $dU = 0$.

В такому випадку змінити внутрішню енергію термодинамічної системи можна лише при взаємодії з оточуючим середовищем. Така взаємодія можлива або передачею теплоти/енергії, або (і) виконанням роботи.

Особливо зазначимо, що межах термодинамічних понять і визначень під теплою розуміють зміни в кінетичній енергії хаотичного теплового руху часток, які складають статистичні тіла, а під роботою – зміни в розташуванні навколишніх тіл (оточуючого систему середовища).

З метою виключення плутанини в термодинаміці прийнято вважати позитивним (зі знаком «+») приріст термодинамічної функції (наприклад, внутрішньої енергії), якщо її величина в термодинамічній системі збільшується. І навпаки: зменшення величини термодинамічної функції в системі означає її негативний (зі знаком «-») приріст.

В таких термінах математичний запис енергетичного обміну термодинамічної системи з оточуючим середовищем буде мати вигляд:

$$\Delta U = q - A. \quad (2.13)$$

Або в нескінченно малих приростах:

$$dU = \delta q - \delta A. \quad (2.14)$$

де q – теплота; A – робота.

В цих судженнях вважається, що:

- теплота передається системі (знак « + » q);
- робота виконується проти зовнішніх сил (знак « - » A).

Значок « δ » замість « d » означає, що теплота q і робота A не є повними диференціалами, але залежать від шляху переходу системи з одного положення (стану) в інше.

В такому вигляді, як це записано у рівнянні (2.14), математичний вираз Першого начала термодинаміки вперше був запропонований Рудольфом Клаузіусом в 1858 році.

Застосування математичних методів (після точного формулювання основних понять і визначень) сильно посприяло подальшому розвитку термодинамі-

ки в науковому плані. Наприклад, з виразу (2.14) легким перетворенням можна вивести ще одне тлумачення Першого начала термодинаміки:

$$\delta q = dU + \delta A. \quad (2.15)$$

Вираз (2.15) в перекладі на звичайну людську мову означає, що:

Теплота, яка передається термодинамічній системі, витрачається на збільшення її внутрішньої енергії та на виконання роботи проти зовнішніх сил.

Теплота і робота, як складові балансу на контрольній поверхні термодинамічної системи, є найбільш простими і найчастіше вживаними фігурантами, які замінюють зв'язки, що втрачаються при оголошенні тієї чи іншої сукупності об'єктів ізольованою або закритою термодинамічною системою.

2.3.4. Робота термодинамічних процесів

Роботою в термодинамічному аналізі, як вказувалось вище, прийнято вважати зміну в стані оточуючого середовища (тіл), яка спричиняється даною системою (або тілом). В абстрагованому, найбільш загальному термодинамічному аналізі робота виступає як енергія, яка переходить від одних тіл до інших в процесі їх взаємодії.

Робота – величина експериментальна. Загалом, число форм роботи таке ж велике, як і число форм руху матерії. Але, обмежуючись тут рамками взаємодій макроскопічних тіл та систем, зазначимо, що аналіз найбільш відомих форм роботи, таких як робота по механічному переміщенню, робота зміни об'єму, електрична робота та подібних, приводить до висновку, що всякий раз робота A є добуток двох величин: фактору сили і фактору зміни:

- фактор сили – є джерелом перебігу процесу, його рушійною силою, або причиною (назвімо його узагальненою силою (Π));
- фактор зміни – виражає змінні, або такі, що переміщуються величини (назвімо його узагальненою координатою (ξ)).

Відповідно до визначення запишемо ці добутки в абсолютних величинах і в кінцевих різницях (приростах):

$$A = \Pi \xi, \text{ або } \Delta A = \Pi \cdot \Delta \xi. \quad (2.16)$$

Для того, щоб наведена абстракція (2.16) була зрозуміліша, нижче (Таблиця 2.1) наведено класифікацію деяких форм роботи, які найчастіше зустрічаються при застосуванні термодинамічного методу. Як бачимо з наведеного, найрізноманітніші фізичні величини можуть виступати в якості як узагальненої сили, так і узагальненої координати, не змінюючи загальну суть самого поняття роботи.

Таблиця 2.1

Найбільш розповсюджені форми роботи, їх узагальнені сили та координати

Форма роботи	Узагальнена сила		Узагальнена координата		Вид рівняння
	Назва	Позн.	Назва	Позн.	
Механічне пересування	Сила	J	Відстань	l	$\Delta A = J \cdot \Delta l$
Об'ємна деформація	Тиск	p	Об'єм	V	$\Delta A = p \cdot \Delta V$
Електрична робота	Електричний потенціал	$E_{ел}$	Електричний заряд	$q_{ел}$	$\Delta A = E_{ел} \cdot \Delta q_{ел}$
Теплова робота	Температура	T	Ентропія	S	$\Delta q = T \cdot \Delta S$
Хімічна робота	Хімічний потенціал	μ	Маса (молярна)	n	$\Delta A = \mu \cdot \Delta n$
Робота утворення поверхні розділу фаз	Поверхневий натяг	σ	Площа поверхні	F	$\Delta A = \sigma \cdot \Delta F$

Властивість узагальненої координати

Узагальнена координата всіх відомих форм роботи є функцією стану термодинамічної системи і підлягає Закону збереження.

Очевидні й не потребують доведення приклади справедливості Закону збереження стосовно відстані $\oint dl = 0$, об'єму $\oint dV = 0$, або площі $\oint dF = 0$.

В закритій системі виконується закон збереження маси $\oint dn = 0$ (n – маса, виражена числом молів речовини), закон збереження заряду $\oint dq_{ел} = 0$.

Наведені тут та й інші приклади [8] створюють підґрунтя для утвердження постулату закону збереження узагальненої координати. А це, в свою чергу, дає змогу вважати узагальнену координату функцією стану для будь-якої форми роботи, тобто, стверджувати, що $\oint d\xi = 0$. А, як зазначалося вище, якщо інтеграл по контуру диференціалу певної функції є рівним нулю, то такий дифе-

ренціал являється повним диференціалом. Отже, диференціал узагальненої координати є повним диференціалом.

Властивість роботи

Робота не є функцією стану термодинамічної системи.

На відміну від узагальненої координати, робота, в загальному випадку, не є функцією стану, тому що її приріст може залежати, і, в більшості випадків термодинамічного аналізу, справді залежить, від шляху процесу. Саме через це в рівняннях перед символом нескінченно малої роботи замість знаку диференціалу « d » завжди вживають інший знак: « δ ». Для нескінченно малого приросту роботи вираз (2.16) записується у вигляді:

$$\delta A = \Pi d\xi. \quad (2.17)$$

Існує принаймні дві причини, внаслідок яких приріст роботи залежить від шляху процесу.

По-перше, узагальнена сила може змінюватися за різними законами на різних ділянках руху системи чи тіла вздовж узагальненої координати. Наприклад, навіть у найпростішому випадку роботи стисненого газу тиск в циліндрі може змінюватись по різному при його стисненні і розширенні.

Друга причина полягає у незворотності реальних природних самочинних процесів. Для взаємодії термодинамічної системи з оточуючим середовищем це еквівалентно різниці значень узагальненої сили зовні системи (в середовищі) Π_{ex} і всередині системи Π_{in} . Різниця в роботах, які виконуються внутрішньою узагальненою силою і зовнішньою, являє собою енергію дисипації (розсіювання). При незворотному процесі частина енергії обов'язково безповоротно розсіюється в навколишній простір.

Робота може бути функцією стану лише у зворотному процесі і при відомому законі зміни узагальненої сили. Тому що тільки в цьому випадку дотримується рівність:

$$\Delta A = \int_{поч}^{кін} \Pi d\xi. \quad (2.18)$$

При постійному значенні узагальненої сили ($P = \text{const}$) залежність (2.18) перетворюється в простішу:

$$\Delta A = P \cdot \Delta \xi. \quad (2.19)$$

Залежності (2.18) і (2.19) іноді виконуються наближено і при незворотних, але дуже повільних (квазістатичних) процесах, в яких різниця узагальнених сил всередині системи P_{in} і зовні системи (в середовищі) P_{ex} прямує до нуля: $P_{in} - P_{ex} \rightarrow 0$. Відповідно, майже рівна нулю в цьому випадку і енергія дисипації: $A_{dis} \rightarrow 0$.

При виконанні теплової роботи роботу дисипації (розсіяну) відділити від загальної роботи неможливо, тому що робота дисипації проявляється у формі теплоти. Через це стосовно до передачі теплоти термін «робота» не вживається. З точки зору термодинаміки робота і теплота є дві єдино можливі форми передачі енергії від одного тіла до іншого. Вони не є функціями стану, це – функції процесу. В тілах і системах міститься тільки внутрішня енергія. Поки немає процесу – немає ні теплоти, ні роботи.

Для зручності вирішення термодинамічних задач, зазвичай, абстрагуються від конкретних умов протікання процесів у реальному світі, замінюючи їх схематичними, кожен з яких фіксує деякі параметри термодинамічної системи незмінними. Таких класичних схеми перебігу термодинамічних процесів є чотири:

- ізохорний (при постійному об'ємі): $V = \text{const}$;
- адіабатичний (при відсутності теплообміну): $q = \text{const}$;
- ізотермічний (при постійній температурі): $T = \text{const}$;
- ізобарний (при постійному тиску): $p = \text{const}$.

Можливі й комбінації таких абстракцій, наприклад, ізобарно-ізохорний процес ($p = \text{const}$ і $V = \text{const}$), або ізобарно-ізотермічний ($p = \text{const}$ і $T = \text{const}$), тощо.

Розглянемо кожну з наведених схем в найбільш загальному вигляді, вважаючи процеси зворотними, нескінченно повільними, а системам та оточуючому середовищу надаючи властивостей ідеального газу¹³.

Ізохорний процес ($V = \text{const}$)

Ізохорну схему термодинамічного процесу зручно застосовувати до систем (або тіл), об'єм яких не змінюється за час перебігу процесу, або змінюється дуже мало і такою зміною можна знехтувати. Це, насамперед, рідини (розчини), крім того тверді тіла, аморфні чи кристалічні, або дисперсні (дисперговані) середовища¹⁴.

Обчислимо роботу ізохорного процесу, спираючись на Перше начало термодинаміки, як спосіб визначення енергетичного балансу контрольної поверхні: (вираз 2. 15): $\delta q = dU + \delta A$.

При умові справедливості всіх наведених вище припущень, фактором сили в цих абстрактних побудовах виступатиме тиск (p), а фактором узагальненої координати – об'єм (V). Тоді, рівняння (2.19), яке пов'язує роботу, узагальнену силу і узагальнену координату конкретизується для цього випадку у наступний вид:

$$\delta A = p \cdot dV. \quad (2.20)$$

Але, згідно з умовою, об'єм системи при ізохорному процесі залишається незмінним: $V = \text{const}$. При цій умові приросту об'єму немає, отже: $dV = 0$.

Але тоді немає й приросту роботи: $\delta A = p \cdot 0$, значить, що: $\delta A = 0$.

В цьому випадку запис першого Начала термодинаміки ($\delta q = dU + \delta A$) для ізохорного ($V = \text{const}$) процесу буде: $\delta q = dU + 0$.

Це означає, що при ізохорному процесі справедливо наступне:

$$\delta q = dU, \text{ або: } \Delta Q = \Delta U. \quad (2.21)$$

З рівностей (2.21) можемо зробити важливий висновок: *в ізохорному процесі теплота, яка передається термодинамічній системі витрачається на*

¹³ Ідеальний газ – фізична та термодинамічна абстракція, яка реальні субстанції заміняє умовним газом, у якого повністю відсутні будь-які зв'язки чи взаємодії між частками (молекулами, атомами)

¹⁴ Маються на увазі порошкоподібні конгломерації

зміну її внутрішньої енергії. І навпаки: якщо термодинамічна система чи тіло втрачає теплоту в ізохорному процесі, то це можливо лише за рахунок внутрішньої енергії системи або тіла.

Адіабатичний процес ($\delta q = 0$)

Якщо залишатися в умовностях ідеального газу, то при відсутності теплообміну виконання роботи можливе при одночасній зміні і температури і тиску. З виразу (2.15) отримаємо: $dU + \delta A = 0$, або інакше:

$$\delta A = -dU. \quad (2.22)$$

Залежність (2.22), в свою чергу, спонукає, до ще одного важливого висновку: виконання роботи в адіабатичному процесі можливе лише за рахунок внутрішньої енергії термодинамічної системи.

З фізики відомо [9], що величина накопичення теплоти (енергії) матеріальним тілом (чи системою тіл) визначається добутком двох величин: різниці температур $\Delta T = T_2 - T_1$, або в нескінченно малих приростах, як вимагає диференціальне числення, dT , та теплоємності¹⁵ матеріалу тіла (системи) c :

$$dU = c dT. \quad (2.23)$$

Поєднання залежностей (2.22) і (2.23) покаже, що роботу адіабатичного термодинамічного процесу можна визначити наступним чином:

$$\delta A = -c dT, \text{ або: } \Delta A = - \int_{T_1}^{T_2} c dT = \int_{T_2}^{T_1} c dT. \quad (2.24)$$

В залежностях (2.24) теплоємність c може залежати від температури, тому вона не виноситься за знак інтегралу, а при інтегруванні замінюється функцією залежності теплоємності від температури $c = f(T)$.

Ізотермічний процес ($T = \text{const}$)

Виконання роботи при збереженні постійною температури, в межах зазначених передумов, можливе лише при одночасній зміні тиску та об'єму термодинамічної системи. Зрозуміло, що в цьому випадку фактором сили виступає

¹⁵ Поняття теплоємності далі буде розглянуто докладніше

тиск, а фактором узагальненої координати – об’єм. Конкретизуючи в цьому контексті вираз (2.17) для нескінченно малого приросту роботи в умовах постійної температури отримаємо вже наведену вище залежність (2.20). Для її вирішення скористаємось рівнянням стану ідеального газу (для одного моля речовини) Клапейрона – Менделєєва [10]:

$$pV = RT, \quad (2.25)$$

де p – тиск, Па; T – температура (абсолютна), К

V – об’єм, м³; R – універсальна газова стала¹⁶, $R \approx 8,314$ Дж/(моль·К);

З рівняння (2.25) знайдемо тиск ($p = \frac{RT}{V}$) і підставимо у вираз (2.20), отримаємо наступне:

$$\delta A = p \cdot dV = RT \frac{dV}{V}. \quad (2.26)$$

Інтегруючи вираз (2.26) знаходимо приріст роботи:

$$\Delta A = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V}. \quad (2.27)$$

Останнє рівняння (2.27) легко інтегрується [11] і приріст роботи в процесі, який відбувається при постійній температурі (ізотермічний), буде

$$\Delta A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.28)$$

Враховуючи відоме з елементарної фізики співвідношення тиску (p) та об’єму (V) ідеального газу при постійній температурі:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.29)$$

Отриманій вище залежності (2.28) шляхом нескладних перетворень можна надати такого вигляду:

$$\Delta A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.30)$$

¹⁶ Про універсальну газову сталу далі буде розглянуто докладніше

Умова постійної температури часто буває додатковою в інших схематичних процесах, тому залежності (2.28) та (2.30) мають важливе значення.

Ну, і звичайно, традиційний в цих судженнях важливий висновок: *робота ізотермічного процесу термодинамічної системи, формалізованої до ідеального газу, визначається співвідношенням логарифму натурального тиску в початковому і кінцевому положеннях.*

Ізобарний процес ($p = \text{const}$). Поняття ентальпії

Приймаючи наведені вище передумови про ізольовану термодинамічну систему, формалізовану до ідеального газу, визначимо енергетичний баланс контрольної поверхні термодинамічної системи при умові взаємодії її з оточуючим середовищем в умовах постійного тиску, приймаючи за основу Перше начало термодинаміки в його універсальному математичному запису (2.15).

Як і в попередніх випадках, узагальненою силою виступає тиск, а узагальненою координатою – об'єм.

Важливо зауважити, що параметри тиску і об'єму такого ідеального газу жорстко пов'язані між собою вже наведеним вище рівнянням Клапейрона-Менделєєва (2.25). Тобто передача теплоти до термодинамічної системи, формалізованої до ідеального газу, неunikнєнно призведе до зміни її об'єму – для виконання умови постійного тиску. Зміна об'єму системи можлива лише шляхом розсування навколишніх речей – газів, предметів, молекул, атомів. А це, в свою чергу, можливо лише шляхом виконання роботи над навколишнім середовищем.

Виконання роботи δA , як зазначалося вище, для такого ідеалізованого випадку описує залежність (2.15): $\delta A = p dV$.

Поєднуючи вираз (2.15) з виразом (2.20), який узагальнює Перше начало термодинаміки, отримаємо наступну залежність:

$$\delta q = dU + p dV. \quad (2.31)$$

Необхідний підсумковий важливий висновок в даному випадку буде таким: *в термодинамічних процесах при постійному тиску (ізобарних) тепло, яке*

передається системі витрачається на збільшення її внутрішньої енергії і на роботу проти зовнішніх сил (на збільшення простору, який займає система, щоб задовольнити вимогу постійності тиску).

Вище зазначалося, що приріст внутрішньої енергії dU є повний диференціал (зміна внутрішньої енергії системи не залежить від шляху, яким вона спричинена). Очевидно, що і приріст об'єму системи теж не може залежати від шляху переходу системи з одного положення в інше, тобто dV у виразі (2.31) теж є повним диференціалом. Але сума двох повних диференціалів теж не може бути нічим іншим, як повним диференціалом.

Таким чином, при розгляді роботи ізобарного термодинамічного процесу ми виявили у правій частині рівняння (2.31) повний диференціал деякої функції, яка складається з суми приросту внутрішньої енергії (dU) і роботи розширення системи проти зовнішніх сил (pdV).

Цю особливу функцію, яка акумулює в собі внутрішню енергію та роботу системи (або тіла) проти зовнішніх сил називають ентальпія і позначають спеціально виділеною для цього в термодинаміці літерою H :

$$dH = dU + pdV . \quad (2.32)$$

Термін «ентальпія» походить від грецького слова *enthalpo* – нагріваю. Він був запропонований голландським (Netherland) фізиком Гейке Камерлінг-Онсом¹⁷ наприкінці 19-го ст. Першу літеру його імені (Heike) «H» традиційно використовують для позначення ентальпії у формулах.

Замість терміну «ентальпія» іноді використовують назву «тепловміст», але цим терміном не рекомендується користуватись, по-перше, тому що він зберігся з тих часів, коли замість сучасної атомістичної теорії теплоти, як показника енергії хаотичного руху часток тіла, застосовували поняття «флогістону» – особливої рідини без ваги, кольору, запаху, яка перетікає при теплових процесах від одного тіла до іншого і, по-друге, тому що в теплотехніці і в зварюва-

¹⁷ Kamerlingh Onnes, Heike (1853-1926) випускник Гейдельберзького університету (1873), доктор фізики Університету Гронінгена (1882), професор Лейденського Університету (1882-1926), Нобелівський лауреат (1913) за роботи в галузі низькотемпературної надпровідності.

льних технологіях під терміном «тепловміст» розуміють дещо іншу фізичну величину.

Під роботою проти зовнішніх сил розуміється в даному випадку неминуха зміна об'єму системи чи тіла при зміні температури. Передача системі теплоти приведе до її розширення, а це, в свою чергу вимагає виконання роботи по утворенню додаткового простору в оточуючому середовищі. В цих судженнях вважається, що така робота потім, при охолодженні системи (чи тіла), повертається оточуючим середовищем, і, таким чином, виступає рівноправним учасником енергетичного обміну разом з внутрішньою енергією.

Отже, в процесах, які протікають при постійному тиску функцію внутрішньої енергії системи виконує ентальпія, яка комбінує в собі внутрішню енергію системи і роботу розширення цієї системи. Тоді, для одного моля речовини (мається на увазі ідеальний газ) буде справедливо:

$$H = U + pV . \quad (2.33)$$

де H – ентальпія; U – внутрішня енергія;

pV – робота розширення проти зовнішніх сил:

p – тиск; V – об'єм.

Поняття ентальпії, виведене початково для ідеального газу, застосовується і для рідин і для твердих тіл, об'єм яких в термодинамічних процесах не піддається контролю (практично неможливо стримати температурне розширення чи звуження твердого тіла або рідини).

Нескінченно малий приріст (диференціал) ентальпії (вираз 2. 32) включає в себе лише повні диференціали (dU і dV), отже і сам він є повним диференціалом. Це означає, що ентальпія нарівні з внутрішньою енергією являє собою характеристичну термодинамічну функцію (функцію стану системи), зміна якої не залежить від шляху, яким ця зміна спричинена.

Таким чином, для ізобарного процесу будуть справедливими залежності:

$$\delta q = dH , \text{ або: } \Delta Q = \Delta H . \quad (2.34)$$

Звідси робимо надзвичайно важливий висновок:

в ізобарному процесі теплота, яка передається термодинамічній системі, витрачається на зміну її ентальпії.

Принагідно зазначимо, що, розглядаючи реакційну зону зварювання, обмежуються, зазвичай, ізобарним процесом ($p = \text{const}$) і його комбінаціями з іншими, оскільки при зварюванні тиск постійний (як правило, атмосферний), інші ж параметри або є змінними (температура, теплота), або неконтрольованими (об'єм).

2.3.5. Тепловий ефект хімічної реакції

Послідовно і невпинно ми наближаємось до аналізу процесів і явищ у реакційній зоні зварювання. Одне з таких явищ/процесів – хімічні реакції. Хімічні реакції по своїй суті являють нам утворення нових/наступних речовин через руйнування старих/попередніх речовин. Очевидно, що сума енергій хімічних зв'язків старих/попередніх речовин, може (взагалі-то і повинна) не відповідати сумі енергій хімічних зв'язків нових/наступних речовин.

Різниця енергій хімічних зв'язків у такого роду взаємодіях або виділяється в навколишнє середовище, або поглинається з нього, спричиняючи помітні теплові ефекти.

Для уникнення різночитань було зафіксовано таке визначення теплового ефекту хімічної реакції:

Тепловий ефект певної хімічної реакції є максимальна кількість теплоти, яка виділяється (або поглинається) в результаті цієї хімічної реакції.

В залежності від того, виділяється теплота при хімічній взаємодії, чи поглинається, хімічні реакції поділяють на дві групи:

- екзотермічні: тепло в результаті реакції виділяється;
- ендотермічні: тепло в результаті реакції поглинається.

Запис хімічної реакції вкупі з тепловим ефектом називається термохімічним рівнянням, наприклад:

1. $C + O_2 = CO_2 + 354 \text{ кДж};$
2. $2H_2O = 2H + O_2 - 571 \text{ кДж}.$

Перша з цих реакцій є екзотермічна (+354 кДж), друга навпаки – ендотермічна (–571 кДж).

Відповідно до прийнятих в термодинаміці спрощень припустимо умовно проводити хімічну реакцію за одним з наведених вище шляхів виконання роботи термодинамічних процесів:

- при постійному об’ємі (ізохорна реакція);
- при постійному тиску (ізобарна реакція).

Теоретично можливо об’єднати ці два типи реакцій з постійною температурою (ізотермічна реакція) – буде ізохорно-ізотермна реакція або ізобарно-ізотермна реакція. Уявити собі хімічну реакцію без теплообміну з оточуючим середовищем (адіабатичну) – вкрай важко, оскільки неможливо фізично відділити реагуючі компоненти від теплоти, яка супроводжує реакцію і виділяється саме в місці реагування. Тому така абстракція не використовується.

В умовах виконання зварювальних процедур найбільше значення мають процеси, які протікають при постійному об’ємі (рідка чи тверда фаза реакційної зони зварювання) та при постійному тиску (газова фаза реакційної зони зварювання перебуває, зазвичай, при постійному (атмосферному) тиску).

Отже, згідно наведених вище суджень (розділ 2, п. 2.3.2), єдиним джерелом теплового ефекту (Q) хімічних реакцій, які мають місце в таких умовах, може бути або зміна внутрішньої енергії (для умов постійного об’єму), або зміна ентальпії реагентів в результаті хімічної реакції (для умов постійного тиску), тобто:

$$Q = \begin{cases} \Delta U, & \text{при } V = \text{const} \\ \Delta H, & \text{при } p = \text{const} \end{cases}. \quad (2.35)$$

Вище було докладно показано, що зміни (прирости) обох функцій: і внутрішньої енергії, і ентальпії не залежать від шляху переходу системи від одного положення до іншого, отже й тепловий ефект – не повинен залежати.

Відсутність такої залежності очевидна для нас – після відповідного математичного аналізу Першого начала термодинаміки. Але так було далеко не завжди. Тому теплові ефекти хімічних взаємодій традиційно описують спеціальними правилами: Законом Гесса і його наслідками.

2.3.6. Закон Гесса (основний закон термохімії)

Тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від початкового і кінцевого стану системи реагуючих речовин і не залежить від шляху переходу системи реагентів з одного положення в інше.

Хоча Герман Гесс винайшов основний закон термохімії (названий потім його іменем) у 1836 році, задовго до скільки-небудь виразного, математично строгого, формулювання Першого начала термодинаміки, доведення цього положення у наш час ґрунтується на Першому началі термодинаміки, як частинному випадку всезагального Закону збереження.

Оскільки джерелом теплового ефекту хімічної реакції можуть бути тільки внутрішня енергія або ентальпія реагуючих речовин (див. 2. 35), а обидві ці характеристичні термодинамічні функції не залежать від шляху переходу системи з одного положення в інше, то і тепловий ефект хімічної реакції не може залежати від шляху, яким відбувається хімічна реакція.

Наприклад, (див. рис. 2.4) вуглекислий газ (CO_2) можна отримати з вуглецю й кисню двома шляхами – з проміжним продуктом у вигляді чадного газу (CO) (шлях 1.) і без такого проміжного продукту (шлях 2.):

1. $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO} + 110,4 \text{ кДж}$; і $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 282,7 \text{ кДж}$.
2. $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 393,1 \text{ кДж}$.

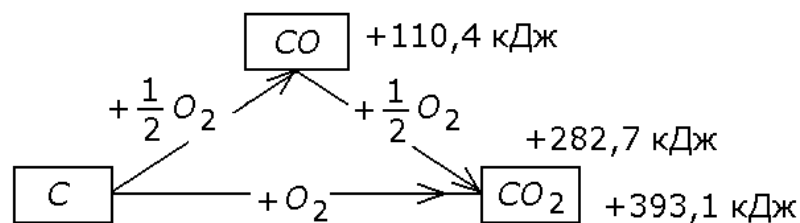


Рис. 2.4. Ілюстративна схема дії закону Гесса

Таким чином, з однакових початкових речовин можна різними шляхами одержати задані кінцеві продукти, при цьому тепловий ефект не залежатиме від проміжних реакцій.

- першим шляхом: $110,4 + 282,7 = 393,1 \text{ кДж}$;

– другим шляхом: 393,1 кДж.

Подібного роду експерименти, як ретельно і з якою високою точністю б не проводилися, завжди показували рівність кінцевого теплового ефекту незалежно від шляхів переходу реагуючих речовин з початкового стану в кінцевий.

2.3.7. Наслідки закону Гесса

Перший наслідок закону Гесса

Тепловий ефект хімічної реакції розкладу ($Q_{розкл}$) речовини є (за абсолютною величиною) еквівалентним тепловому ефекту хімічної реакції утворення ($Q_{утв}$) цієї речовини:

$$Q_{розкл} = -Q_{утв}. \quad (2.36)$$

Доведення цієї тези зрозуміле. Якби рівність (2.36) не була завжди справедливою, порушувалось би Перше начало термодинаміки і Закон збереження взагалі. Інші наслідки закону Гесса доводяться аналогічно.

Другий наслідок закону Гесса

Дві реакції з однакового початкового положення Π в різні кінцеві K_1 і K_2 дають різницю теплоти, яка дорівнює теплоті реакції переходу з одного кінцевого положення в друге (див. рис. 2.5 а):

$$Q_{\Pi \rightarrow K_2} - Q_{\Pi \rightarrow K_1} = Q_{K_1 \rightarrow K_2}. \quad (2.37)$$

Третій наслідок закону Гесса

Дві реакції з різних початкових положень Π_1 і Π_2 до однакового кінцевого положення K дають різницю теплоти, яка дорівнює теплоті реакції переходу з одного початкового положення в друге (див. рис. 2.5 б):

$$Q_{\Pi_1 \rightarrow K} - Q_{\Pi_2 \rightarrow K} = Q_{\Pi_1 \rightarrow \Pi_2}. \quad (2.38)$$

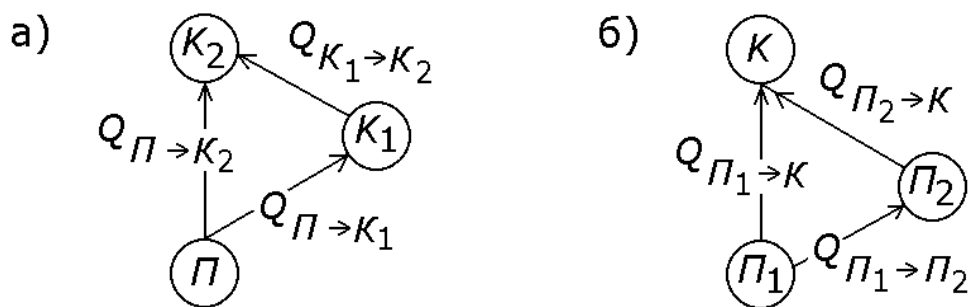


Рис. 2.5. Ілюстративна схема дії наслідків закону Гесса

- а) дві хімічні реакції з однакового початкового положення P в різні кінцеві K_1 , K_2 ;
 б) дві хімічні реакції з різних початкових положень P_1 , P_2 в однакове кінцеве K ;

Четвертий наслідок закону Гесса

Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою теплоти утворення кінцевих продуктів реакції і сумою теплоти утворення початкових продуктів – відповідно до числа молів кожного компонента, який бере участь в реакції.

Найважливішим для практичних цілей є, звичайно, останній, четвертий наслідок. Він дає змогу знаходити теплові ефекти будь-яких хімічних реакцій, якщо відомі теплоти реакцій утворення учасників взаємодії.

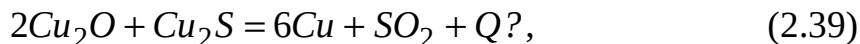
Але що робити, якщо один або кілька учасників хімічної реакції – прості хімічні елементи (Ca, O, Fe, Na , тощо), теплоти утворення яких у природі невідомі і, без певних фізичних вимірювань всередині атомів цих елементів, апіорі не можуть бути визначені?

З іншого боку, теплоти утворення хімічних елементів (атомів) ніяк не приймають участі в теплових ефектах хімічних реакцій – атоми в процесі хімічних взаємодій залишаються незмінними. Тому в таких розрахунках теплотами утворення атомів у природі цілком можливо знехтувати.

Такі логічні судження дали змогу отцям-засновникам термодинаміки обійти проблему визначення початкового запасу енергії в речовині досить дотепним способом. Вони ввели спеціальне правило, справедливе для будь-яких хімічних реакцій при будь-яких температурах (в межах існування хімічних елементів), з яким погодилися всі причетні:

Теплоти утворення в природі простих речовин (хімічних елементів) прийняті рівними нулю.

Для прикладу визначимо, який тепловий ефект буде супроводжувати хімічну реакцію:



якщо відомо, що¹⁸:

1. $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + 297,1 \text{ кДж};$
2. $2\text{Cu} + \text{S} = \text{Cu}_2\text{S} + 79,5 \text{ кДж};$
3. $2\text{Cu} + 1/2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + 136,6 \text{ кДж}.$

Тобто: теплота утворення одного моля SO_2 складає 297,1 кДж;

теплота утворення одного моля Cu_2S складає 79,5 кДж;

теплота утворення одного моля Cu_2O складає 136,6 кДж.

Реакції 1., 2., 3. спеціально вирівняні стехіометричними коефіцієнтами по числу молів так, щоб біля потрібної речовини коефіцієнт був рівний одиниці.

Тепер складемо рівняння теплового балансу реакції (2.39) відповідно до четвертого наслідку закону Гесса:

$$Q = 6Q(\text{Cu}) + Q(\text{SO}_2) - 2Q(\text{Cu}_2\text{O}) - Q(\text{Cu}_2\text{S}).$$

$$Q = 6 \cdot 0 + 297,1 - 2 \cdot 136,6 - 79,5 = -55,6 \text{ кДж}$$

Для зручності інженерів та дослідників, які виконують такого роду розрахунки, теплоти утворення практично всіх відомих речовин визначені і наводяться в спеціальних довідниках ([12], [13], [14], ін.). Деякі з цих даних, найбільш вживані в зварювальних, і наближених до них, розрахунках, наведені в Додатку Г.

Особливо зазначимо, що для одноманітності застосувань та співмірності отриманих різними дослідниками результатів, табличні величини такого роду наводяться лише для стандартних термодинамічних умов:

- температура $T_0 = + 25^\circ\text{C}$, або 298,16 К;
- тиск $p_0 = 1,0 \text{ атм. (760 мм рт. ст.)}$, або 101325 Па (Н/м²).

¹⁸ Всі числові значення наведені тут для стандартних термодинамічних умов.

Умови, в яких відбуваються зварювальні процеси, зазвичай, співпадають зі стандартними термодинамічними в частині тиску (зварювання в умовах не атмосферного тиску зустрічається досить рідко), але практично ніколи не співпадають в частині температури.

Для можливості обчислень хімічних взаємодій при інших, не стандартних, температурах потрібно знати залежності теплових ефектів хімічних реакцій від температури. Таку залежність встановлює особливе правило, яке в термохімії називають *закон Кірхгофа*¹⁹.

2.3.8. Закон Кірхгофа. Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури

Закон Кірхгофа встановлює залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури і, ґрунтуючись на викладеному на попередніх 40 сторінках фізичному та математичному матеріалі легко доводиться, спираючись на Перше начало термодинаміки наступним чином.

Припустимо, що при деякій відомій температурі T протікає хімічна реакція між речовинами A і B з утворенням речовин C і D , яка супроводжується тепловим ефектом Q . І цей тепловий ефект Q нам відомий.

Запишемо рівняння цієї умовної хімічної реакції:

$$a \cdot A + b \cdot B = c \cdot C + d \cdot D + Q, \quad (2.40)$$

де a, b, c, d – число молів відповідних учасників реакції (вони називаються в хімії стехіометричними коефіцієнтами).

Оголосимо сукупність початкових речовин A і B , кінцевих речовин C і D , у відповідній до рівняння хімічної реакції кількості молів, (a, b, c, d) та теплового ефекту цієї хімічної реакції Q ізольованою термодинамічною системою.

Тепер спробуємо знайти тепловий ефект цієї реакції (2.40) при деякій іншій, відмінній від T , температурі, яку позначимо $T + dT$. Враховуючи при

¹⁹ Gustav Robert Kirchhoff; 1824 – 1887, це той самий Кірхгоф, знаменитий в електротехніці Законами Кірхгофа

цьому відомий з фізики факт, що на нагрівання n молів речовини на певну кількість градусів dT витрачається кількість теплоти dQ , пропорційна кількості речовини, що нагрівається n , різниці температур dT і *теплоємності* C речовини, яка нагрівається: $dQ = n \cdot C_n \cdot dT$.

Пошукуваного результату можна досягнути двома шляхами, умовно зображеними нижче на рисунку «шлях 1» і «шлях 2» (див. рис. 2.6):

1. *Шлях 1*: Провести реакцію при температурі T , отримавши при цьому теплоту Q і потім нагріти продукти реакції C і D до температури $T + dT$. Енергію/теплоту на нагрівання продуктів реакції отримаємо з теплового ефекту реакції Q . Більше немає звідки взяти цю теплоту, бо вище ми оголосили комплекс реагуючих речовин, вкупі з тепловим ефектом ізольованою термодинамічною системою. Зрозуміло, що на нагрівання продуктів реакції C і D витратиться кількість теплоти, пропорційна кількості молів цих речовин c і d , їх теплоємностям C_C і C_D та приросту температури dT .

При цьому загальний тепловий ефект буде Q_1 :

$$Q_1 = Q - (c \cdot C_C + d \cdot C_D) dT, \quad (2.41)$$

де $(c \cdot C_C + d \cdot C_D) dT$ втрати на нагрівання речовин C і D .

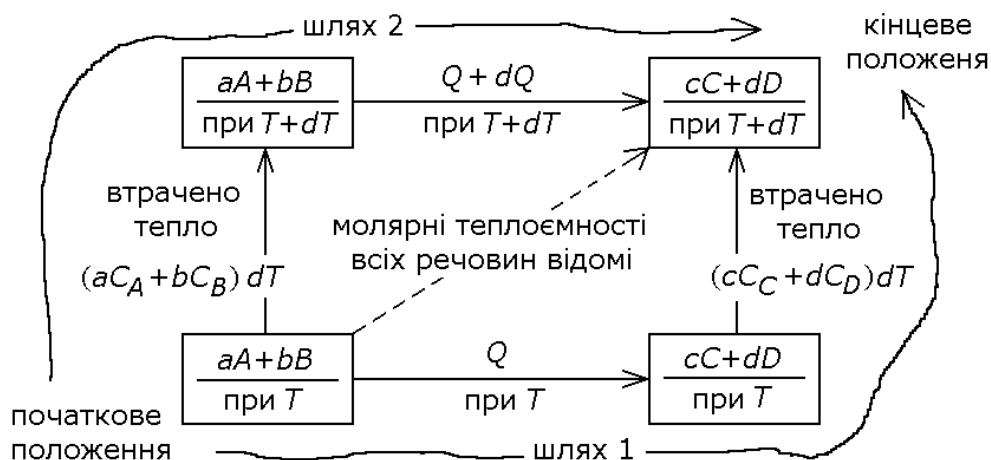


Рис. 2.6. Схема послідовності дій доведення закону Кірхгофа

2. *Шлях 2*: Нагріти початкові речовини до температури $T + dT$ і провести реакцію (2.40) при температурі $T + dT$. При цьому буде отримано дещо інший тепловий ефект $Q + dQ$, але нагрівати на приріст температури dT доведеться речовини A і B зі своїми значеннями теплоємностей C_A і C_B в кількості молів, відповідно, a і b .

Цим шляхом отримаємо тепловий ефект Q_2 :

$$Q_2 = Q + dQ - (a \cdot C_A + b \cdot C_B)dT, \quad (2.42)$$

де $(a \cdot C_A + b \cdot C_B)dT$ втрати на нагрівання речовин A і B .

Як уже здогадався допитливий читач, обидва шляхи з однакового початкового положення (a молів речовини A та b молів речовини B при температурі T) приводять в однакове кінцеве положення (c молів речовини C та d молів речовини D при температурі $T + dT$). І тут – бінго! На сцену виходить Перше начало термодинаміки.

Відповідно до Першого начала термодинаміки, кінцевий тепловий ефект не може залежати від шляху, яким він отриманий. Отже, теплоти: отримана першим шляхом Q_1 і отримана другим шляхом Q_2 повинні бути рівні між собою:

$$Q_1 = Q_2.$$

Але, якщо у двох рівняннях (2.41 і 2.42) рівні між собою ліві частини, то рівні і їх праві частини:

$$Q - (c \cdot C_C + d \cdot C_D)dT = Q + dQ - (a \cdot C_A + b \cdot C_B)dT. \quad (2.43)$$

З рівняння (2.43) знайдемо нескінченно малий приріст (диференціал) теплового ефекту:

$$dQ = (a \cdot C_A + b \cdot C_B)dT - (c \cdot C_C + d \cdot C_D)dT. \quad (2.44)$$

Або інакше (винесемо dT за дужку):

$$dQ = \{(a \cdot C_A + b \cdot C_B) - (c \cdot C_C + d \cdot C_D)\}dT. \quad (2.45)$$

Неважко бачити, що замкнені в фігурних дужках дві групи доданків у круглих дужках є суми молярних теплоємностей учасників реакції – початкових і кінцевих. З останньої рівності після перетворень отримаємо:

$$\frac{dQ}{dT} = \sum C_{ноч} - \sum C_{кін} = \Delta C. \quad (2.46)$$

Остання рівність (2.46) дозволяє сформулювати Закон Кірхгофа:

Температурний коефіцієнт теплового ефекту хімічної реакції дорівнює зміні теплоємності реагуючої системи в результаті реакції.

Теплоємності реагуючих речовин залежать від шляху, яким змінюється тепловий стан системи, тому вони беруться у відповідності з умовами ведення процесу:

1. При постійному об'ємі, $V = const$.

Тепловий ефект Q_V в цьому випадку можливий за рахунок зміни внутрішньої енергії системи ΔU реагуючих речовин: $Q_V = -\Delta U$ (виділення теплоти дорівнює зменшенню внутрішньої енергії).

Застосуємо залежність (2.46) і отримаємо наступне:

$$\frac{dQ_V}{dT} = \frac{d}{dT}(-\Delta U) = -\frac{d(\Delta U)}{dT} = \sum (C_V)_{ноч} - \sum (C_V)_{кін}. \quad (2.47)$$

Або інакше, після переміни місцями доданків буде:

$$\frac{d(\Delta U)}{dT} = \sum (C_V)_{кін} - \sum (C_V)_{ноч} = \Delta C_V. \quad (2.48)$$

Значок «V» означає, що теплоємність визначається для процесу, який протікає при постійному об'ємі (ізохорна теплоємність).

2. При постійному тиску, $p = const$.

В цьому випадку тепловий ефект Q_p можливий за рахунок зміни ентальпії системи реагуючих речовин: $Q_p = -\Delta H$ (виділення теплоти дорівнює зменшенню ентальпії).

Застосуємо залежність (2.46), тоді отримаємо наступне:

$$\frac{dQ_p}{dT} = \frac{d}{dT}(-\Delta H) = -\frac{d(\Delta H)}{dT} = \sum (C_p)_{ноч} - \sum (C_p)_{кін}. \quad (2.49)$$

Або інакше, після переміни місцями доданків буде:

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \sum (C_p)_{\text{кін}} - \sum (C_p)_{\text{поч}} = \Delta C_p. \quad (2.50)$$

Значок « p » означає, що теплоємність визначається для процесу, який протікає при постійному тиску (ізобарна теплоємність).

Останню залежність, дещо перетворивши, розглянемо докладніше:

$$d(\Delta H) = \Delta C_p \cdot dT. \quad (2.51)$$

Вище зазначалося, що для стандартної термодинамічної температури ($T_0 = 25^\circ\text{C} = 298,16\text{ K}$) і нормального тиску ($p_0 = 1,0\text{ атм.} = 101325\text{ Па}$) значення ентальпій утворення речовин відомі – це табличні величини (див. Додаток Г). За законом Гесса і наслідками з нього можуть бути знайдені й зміни ентальпії в результаті будь-яких реакцій між цими речовинами. Тобто, тепловий ефект будь-якої хімічної реакції, яка *протікає при стандартних термодинамічних умовах*, можна легко визначити, користуючись всього лише табличними значеннями теплот утворення (ентальпій, при постійному тиску) реагуючих речовин (відповідно, враховуючи число молів кожної). Тоді, для визначення теплового ефекту реакції при будь-якій температурі T , залишається лише знайти приріст ентальпії системи реагуючих речовин в інтервалі температур від стандартної термодинамічної T_0 до температури, при якій протікає реакція T . Це можна зробити інтегруючи вираз (2.51):

$$\int_{T_0}^T d(\Delta H) = \int_{T_0}^T (\Delta C_p) dT. \quad (2.52)$$

Ліва частина рівності (2.52) легко інтегрується (під знаком інтегралу – повний диференціал), а от з правою – складніше, тому що невідома залежність теплоємності від температури. Відповідно, не знаючи функції ($\Delta C_p = f(T)$) неможливо розкрити інтеграл. Отже, отримаємо:

$$\Delta H_T - \Delta H_{T_0} = \int_{T_0}^T (\Delta C_p) dT \quad (2.53)$$

З виразу (2.53) знайдемо зміну ентальпії ΔH_T :

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T (\Delta C_p) dT. \quad (2.54)$$

Виконавши таку марудну послідовність, здавалося б абстрактних математичних дій, ми дійшли такого стану, коли тепловий ефект хімічної реакції при будь-якій температурі може бути представлено у вигляді двох доданків:

- тепловий ефект реакції при стандартних термодинамічних умовах (знаходиться користуючись лише табличними значеннями теплот утворення учасників реакції);
- тепловий ефект реакції від стандартної термодинамічної температури до будь-якої заданої – у вигляді інтегралу приросту теплоємності по температурі (потрібне знання залежностей теплоємності від температури для всіх учасників реакції).

Підсумовуючи відзначимо, що, як виявилось, головний показник, який визначає температурні залежності теплових ефектів хімічних реакцій – це теплоємність реагуючих речовин та її залежність від температури. Розглянемо ці фактори більш ретельно.

2.4. Теплоємність речовин і форми її виразу

2.4.1. Фізичний зміст поняття теплоємності

Теплоємністю речовини (або термодинамічної системи) називається відношення кількості переданої тілу, або системі, теплоти до викликаного цією теплою приросту температури.

Середня теплоємність речовини тіла, або системи тіл, ($\bar{C}$) визначається завжди у деякому певному інтервалі температур ($T_1 \dots T_2$, причому $T_2 > T_1$):

$$\bar{C} = \frac{\Delta q}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta q}{\Delta T}. \quad (2.55)$$

При різниці температур в один Кельвін: $T_2 - T_1 = \Delta T = 1 \text{ К}$, згідно визначення теплоємності буде справедливо $\bar{C} = \Delta q$, тобто, можна вважати, що теплоємність – це кількість теплоти, яка необхідна для підвищення температури тіла (або термодинамічної системи) на один Кельвін.

Точно визначити теплоємність (її істинне значення для заданої температури) можна, якщо перейти до обчислення нескінченно малих приростів як теплоти, так і температури: $\Delta q \rightarrow 0 = \delta q$ ²⁰, $\Delta T \rightarrow 0 = dT$.

Відповідно, істинне значення теплоємності може бути знайдене, як границя ($\lim(\dots)$) співвідношення вказаних величин:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta q}{\Delta T} = \frac{\delta q}{dT}. \quad (2.56)$$

Таке значення теплоємності, знайдене як частинна похідна теплоти по температурі (нескінченно малий приріст теплоти не є повним диференціалом) називаються дійсною або істинною теплоємністю при заданій температурі.

Теплоємність системи залежить від кількості речовини, і через це обчислюється для одиниці речовини. В зв'язку з цим, в залежності від системи виміру кількості речовини, розрізняють такі види теплоємності:

- питома теплоємність (одиниці маси): $[\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})]$;
- об'ємна теплоємність (одиниці об'єму): $[\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})]$;
- молярна теплоємність (одного моля речовини): $[\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$.

Теплоємність не є повним диференціалом, і її величина залежить від шляху, яким системі передається тепло. Розглянемо це докладніше на прикладі ідеалізованих процесів.

²⁰ Значок « δ » означає, що приріст теплоти не являється повним диференціалом (залежить від шляху переходу системи від одного стану до іншого)

2.4.2. Поняття теплоємності в ідеальних термодинамічних процесах

2.4.2.1. Теплоємність в ізохорному процесі, $V = \text{const}$

Виходимо з Першого начала термодинаміки: приріст теплоти δq , який передається термодинамічній системі витрачається на збільшення її внутрішньої енергії dU і роботу проти зовнішніх сил δA : $\delta q = dU + \delta A$.

Умова постійного об'єму в ізохорному процесі передбачає відсутність змін цього об'єму: $dV = 0$, тоді виявиться, що й робота не виконується $\delta A = p dV = 0$. І, як зазначалося вище, теплота, яка передається термодинамічній системі в процесі при постійному об'ємі витрачається лише на збільшення її внутрішньої енергії: $\delta q = dU$.

За визначенням, теплоємність є похідна теплоти по температурі (див. вище рівняння (2.56)): $C = \frac{\delta q}{dT}$, що для даного випадку інтерпретується в залежність: $C = \frac{dU}{dT}$. Така теплоємність називається теплоємністю для процесів при постійному об'ємі і позначається спеціальною позначкою C_V .

Таким чином, в ізохорному процесі ($V = \text{const}$):

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (2.57)$$

Отже, *теплоємність термодинамічної системи в процесах при постійному об'ємі є похідною внутрішньої енергії такої системи по температурі.*

2.4.2.2. Теплоємність в ізобарному процесі, $p = \text{const}$

Виходимо з Першого начала термодинаміки: $\delta q = dU + \delta A$. Як зазначалося вище, для ізобарного процесу функцію внутрішньої енергії виконує ентальпія ($dH = dU + p dV$). Відповідно, приріст теплоти піде, в процесі при постійному тиску, на збільшення ентальпії термодинамічної системи: $\delta q = dU + p dV = dH$, $\delta q = dH$.

За визначенням, теплоємність є похідна теплоти по температурі (див. вище рівняння (2.56)): $C = \frac{\delta q}{dT}$, що для цього випадку буде означати похідну ентальпії системи по температурі: $C = \frac{dH}{dT}$. Така теплоємність називається теплоємністю для процесів при постійному тиску і позначається спеціальною позначкою C_p .

Таким чином, в ізобарному процесі:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p. \quad (2.58)$$

Отже, *теплоємність термодинамічної системи в процесах при постійному тиску є похідною ентальпії такої системи по температурі.*

Враховуючи визначення ентальпії, згідно з яким: $dH = dU + pdV$, останню залежність (2.58) можна записати так:

$$C_p = \left(\frac{dU}{dT} \right)_p + \left(\frac{pdV}{dT} \right)_p. \quad (2.59)$$

Згідно з положеннями термодинаміки зміна внутрішньої енергії не залежить від шляху переходу системи з одного положення в інше (внутрішня енергія є характеристична термодинамічна функція, або функція стану термодинамічної системи). Якщо це так, тоді для внутрішньої енергії однаково чи змінюється вона у процесі, який відбувається при постійному тиску, чи у процесі, який відбувається при постійному об'ємі. Але, якщо це так, тоді похідні внутрішньої енергії по температурі в процесах при постійному тиску і при постійному об'ємі – рівні між собою:

$$\left(\frac{dU}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (2.60)$$

Вище було показано, що похідна внутрішньої енергії по температурі в процесі при постійному об'ємі є не що інше, як теплоємність (див. залежність 2.57): $\left(\frac{dU}{dT}\right)_V = C_V$. Скориставшись цим, перетворимо рівняння (2.59):

$$C_p = C_V + \left(\frac{p dV}{dT}\right)_p. \quad (2.61)$$

Тепер скористаємось рівнянням стану одного моля ідеального газу (Менделєєва-Клапейрона) $pV = RT$, з якого знайдемо параметр об'єму:

$$V = \frac{RT}{p}. \quad (2.62)$$

Вираз (2.62) застосуємо в рівнянні (2.61), одержимо:

$$C_p = C_V + p \frac{d}{dT} \left(\frac{RT}{p} \right). \quad (2.63)$$

Виконаємо перетворення другого доданку в правій частині:

$$C_p = C_V + \frac{pR}{p} \frac{dT}{dT}. \quad (2.64)$$

І, після скорочень, отримаємо просту залежність:

$$C_p = C_V + R. \quad (2.65)$$

Останній вираз називають рівнянням Маєра²¹. Іноді його формулюють у вигляді спеціального закону термодинаміки:

Теплоємність ідеального газу в процесі при постійному тиску C_p більша за теплоємність його ж у процесі при постійному об'ємі C_V на величину універсальної газової постійної R .

Універсальна газова постійна R є, як відомо, робота ізобаричного (при постійному тиску) розширення одного моля ідеального газу при його нагріванні на один Кельвін.

²¹ Julius Robert von Mayer, 1814 – 1878, німецький лікар та природознавець. Встановив Закон збереження енергії для немеханічних процесів у 1845 році. Одним з перших обґрунтував Перший закон термодинаміки. Виразив механічний еквівалент теплоти

2.4.2.3. Теплоємність в ізотермічному процесі, $T = \text{const}$

З визначення теплоємності витікає, що це є похідна теплоти по температурі: $C = \frac{\delta q}{dT}$, але при постійній температурі $dT = 0$. Отже, поняття теплоємності в цьому випадку втрачає фізичний зміст. Відповідно, поняття теплоємності в таких процесах не використовується.

2.4.2.4. Теплоємність в адіабатичному процесі, $\delta q = 0$

Знову згадаємо визначення теплоємності: $C = \frac{\delta q}{dT}$. Але при умові відсутній теплообміну: $\delta q = 0$, тоді $C = 0$. Отже, в адіабатичному процесі теплоємність рівна нулю.

З розглянутих тут видів термодинамічних процесів тільки два є змістовними з огляду на наявність фізичного змісту теплоємності. Це процеси, які протікають при постійному об'ємі і процеси, які протікають при постійному тиску.

Особливо зазначимо, що стосовно реальних речовин теплоємність при постійному об'ємі C_V розглядається тільки для газів і не розглядається для твердих тіл і рідин, оскільки їх об'єм втримати постійним практично неможливо.

Теплоємність при постійному тиску C_p розглядається не тільки для газів, але й для твердих тіл і рідин, оскільки процеси за їх участю протікають, як правило, при постійному тиску.

Це зауваження стосується і зварювальних процесів. Тому що зварювальні процедури і саме існування реакційної зони зварювання відбувається, зазвичай, в умовах постійного (атмосферного) тиску.

2.4.3. Теплоємність реальних речовин**2.4.3.1. Теплоємність одноатомних газів**

Властивості газу, який складається з атомів (а не молекул), що знаходяться в постійному хаотичному тепловому русі, найбільше наближені до властивостей ідеального газу з огляду на те, що взаємодія між частками такого газу мі-

німальна і хаотичний тепловий рух цих часток включає тільки поступальні складові. Інші можливі компоненти руху часток можна не враховувати, оскільки їхня участь в тій долі внутрішньої енергії газу, яка приймає участь в теплових процесах, мінімальна.

В ізохорному (при постійному об'ємі, $V = \text{const}$) термодинамічному процесі вся теплота, яка передається тілу, або системі, витрачається на приріст внутрішньої енергії. У одноатомного газу цей приріст витрачається на збільшення кінетичної енергії поступального теплового руху атомів. Такий рух кожного атома можливий по трьох ступенях свободи (як у матеріальної точки).

Фізична теорія [15] визначає середню кінетичну енергію $\bar{E}$ хаотичного теплового руху часток із залежності:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT, \quad (2.66)$$

де T – температура газу (по абсолютній шкалі температур Кельвіна);

k – постійна Больцмана, $k = \frac{R}{N_0}$;

R – універсальна газова постійна;

N_0 – число Авогадро (кількість часток в одному молі будь-якої речовини при стандартних термодинамічних умовах).

Середньостатистичну кінетичну енергію, представлену залежністю (2.66), буде мати кожна з часток газу. Тоді, для одного моля газу запас внутрішньої енергії буде в число Авогадро разів більше:

$$U = \bar{E} \cdot N_0. \quad (2.67)$$

Або інакше:

$$U = \frac{3}{2} kT \cdot N_0 = \frac{3}{2} R \cdot T. \quad (2.68)$$

З виразу (2.68) знайдемо теплоємність:

$$C_V = \frac{\delta q}{dT} = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2} RT \right) = \frac{3}{2} R. \quad (2.69)$$

Отже, теплоємність одноатомного газу в процесах, які відбуваються при постійному об'ємі, буде

$$C_V = \frac{3}{2} R. \quad (2.70)$$

Раніше доводилося, що для ідеального газу теплоємність в процесі при постійному тиску C_p більша за теплоємність в процесі при постійному об'ємі C_V на величину універсальної газової постійної R (рівняння Майєра, залежність (2.65)). Застосуємо цю тезу, вважаючи одноатомний газ близьким за властивостями до ідеального:

$$C_p = C_V + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R. \quad (2.71)$$

Таким чином, теплоємність одноатомного газу в процесах, які відбуваються при постійному тиску, буде

$$C_p = \frac{5}{2} R. \quad (2.72)$$

Отже, в межах, у яких одноатомний газ може вважатися подібним за властивостями до ідеального газу, теорія дає чітке визначення його теплоємності і постулює незалежність цього показника від температури. На рис. 2.7 вказаній величині відповідає горизонтальна лінія (1), проведена на рівні $\frac{5}{2} R = 20,79 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Такі значення теплоємності притаманні одноатомним газам, які можна зустріти в реакційній зоні зварювання. Це такі гази як атомарний кисень (O), азот (N), водень (H); інертні гази: аргон (Ar), гелій (He); випари металів, які зварюються: залізо (Fe), алюміній (Al), титан (Ti), інші компоненти, які можуть бути присутні в реакційній зоні зварювання і випаровуватись, тощо.

2.4.3.2. Теплоємність багатоатомних (молекулярних) газів

В молекулярних газах атоми, об'єднані в молекули, мають набагато більше степенів свободи руху, ніж в одноатомних газах. Наприклад, навіть молеку-

ла, яка складається лише з двох атомів (N_2 , O_2 , OH ін.) додає до трьох степенів свободи поступального руху цілої молекули ще три степені свободи обертального руху цієї молекули, та ще й одну степінь свободи коливального руху (коливання атомів відносно один одного всередині молекули). Таким чином, загальна кількість степенів свободи руху двотомної молекули сягає 7. Для більш складних молекул кількість степенів свободи може бути ще більша [16]. Наприклад, молекула води (H_2O) має 12 можливих степенів свободи руху, а молекула вуглекислого газу (CO_2) аж 13.

Енергія кожного з цих рухів залежить від температури і, отже, вносить свою частку в характеристики теплообміну багатоатомних газів. Теплота, яку сприймають молекули багатоатомного газу витрачається на приріст енергії руху кожної степені свободи. Розподіл енергії по видам руху молекули (поступального, обертального чи коливального) складним чином залежить від будови молекули, енергій міжатомних зв'язків і є предметом особливого розгляду квантової механіки.

В термодинамічному аналізі нижчого рівня (яким ми, власне, себе тут і обмежуємо), припустимо не зважати на квантові ефекти, тому виходячи з положень статистичної фізики [17] будемо вважати, що на кожну степінь свободи руху молекул багатоатомного газу приходить приблизно однакова кінетична енергія. Яка саме – це допоможе визначити попередній аналіз теплоємності одноатомного газу.

Якщо для частки одноатомного газу, яка має три степені свободи руху, середня кінетична енергія $\bar{E}$ теплового руху складає $\bar{E} = \frac{3}{2}kT$ (див. рівняння (2.66)), тоді очевидно, що на кожну з цих трьох степенів свободи руху припадає енергії E_i втричі менше:

$$E_i = \frac{1}{2}RT. \quad (2.73)$$

По аналогії з цим, використовуючи залежність (2.70), визначимо частину теплоємності (в процесі при постійному об'ємі, C_{Vi}), яка припадає на кожен степінь свободи руху:

$$C_{Vi} = \frac{1}{2} R. \quad (2.74)$$

Якщо ми погодилися з тим, що на кожен степінь свободи руху часток багатоатомного газу припадає приблизно однакова середня кінетична енергія, то залишилося ще тільки приписати таку кількість енергії (як у 2.73) і таку кількість теплоємності (як у 2.74) кожній степені свободи руху часток газу, незалежно від того, чи є ця степінь свободи поступального руху, чи обертального, чи коливального.

Отже, для газу з m степенями свободи руху часток теплоємність C_V (в процесі при постійному об'ємі) буде:

$$C_V = \frac{m}{2} R, \quad (2.75)$$

де m – кількість степенів свободи руху часток газу;

R – універсальна газова стала.

Вище було показано (див. залежність 2.65), що теплоємність газу в процесі при постійному тиску більша за теплоємність цього газу в процесі при постійному об'ємі на величину універсальної газової постійної R . Застосуємо цей висновок до багатоатомного газу. Тоді отримаємо для значення теплоємності в процесі при постійному тиску (C_p) наступний вираз:

$$C_p = \frac{m+2}{2} R. \quad (2.76)$$

Значення теплоємності, виведене у формулах (2.75) і (2.76), є теоретично найбільше з можливих. Таких (або майже таких) значень досягає теплоємність багатоатомного газу при деякій температурі, досить високій для того, щоб властивості газу вже були наближені до ідеального, але ще недостатній для суттєвої дисоціації (розпаду) молекул газу.

При нижчих температурах значно збільшується час «життя» зв'язків часток, які можуть утворитись при їх зіткненні, що суттєво обмежує степені свободи руху часток, віддаляє властивості молекулярного газу від ідеального і, відповідно, зменшує теплоємність. Тому в інтервалі температур від стандартної термодинамічної (298 K) до ~ 2500 K прийнято виражати теплоємність газів степеневими рядами, подібними до тих, що застосовуються для виразу температурних залежностей теплоємностей металів (залежності 2. 79, або 2. 80). Відповідні значення коефіцієнтів таких рядів можна знайти в довідниках у відкритому доступі.

Результати обчислень теплоємностей двоатомних та триатомних газів за степеневими рядами представлено нижче на рисунку у вигляді графіків (рис. 2.7). У вказаних температурних межах (для двоатомних газів 298...2500 K, для триатомних газів 298...2000 K) вони добре збігаються з дослідними даними. Але при більш високих температурах розрахунки за степеневими рядами перестають відповідати дійсності (крива бв, позначена символами «х», ілюструє такий неправильний розрахунок для вуглекислого газу).

Справа в тім, що при високих температурах перестають діяти ті «довготривалі» зв'язки між молекулами газу, які намагаються враховувати степеневими рядами, газ наближається за властивостями до ідеального, і вступають в дію закономірності статистичні та квантово-механічні [18], згідно з якими значення теплоємності багатоатомних газів за асимптотою наближається до визначених теорією меж. Для двоатомних газів це $\frac{9}{2}R$, для триатомних, в залежності від будови молекули, $\frac{14}{2}R$ для H_2O і $\frac{15}{2}R$ для CO_2 (на рис. 2.7 вони проведені пунктирами та позначені літерами «б»).

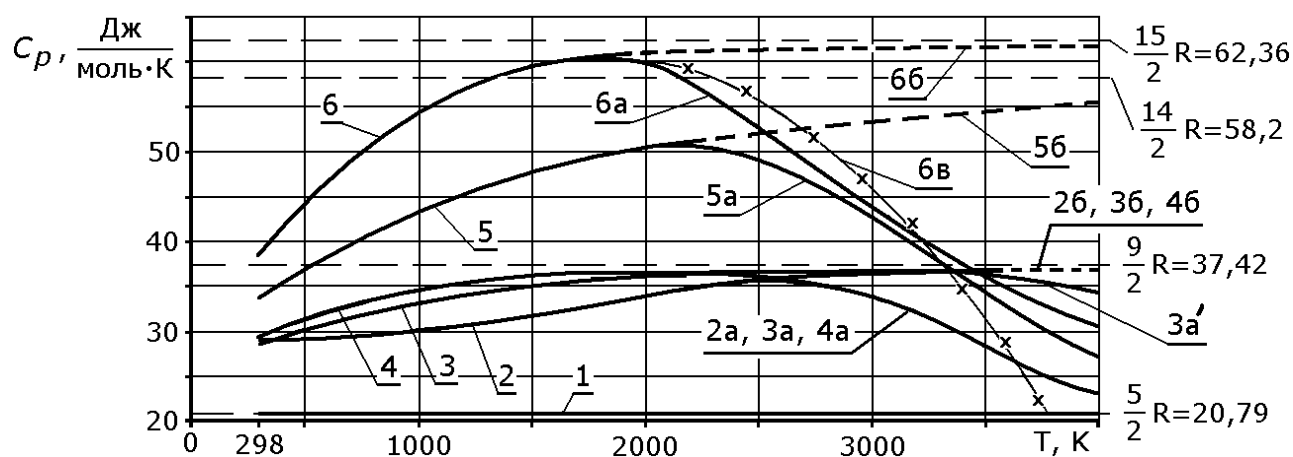


Рис. 2.7. Температурні залежності теплоємності реальних газів:

Одноатомні гази: 1 – O , N , H , Ar , He , випари металів.

Двоатомні гази: 2 – H_2 ; 3 – N_2 , NO , CO , OH ; 4 – O_2 .

Триатомні гази: 5 – H_2O ; 6 – CO_2 .

Те ж саме з врахуванням високотемпературної дисоціації:

2a, 3a, 4a – двоатомні гази (3a' – N_2).

Наведені теоретизування і розрахунки справедливі для цілих молекул багатоатомних газів, якщо вони існують при вказаних температурах. Але з існуванням цілих молекул багатоатомних газів при високих температурах якраз і стаються певні проблеми. Тому справжні події розвиваються зовсім у іншому напрямку. При високих температурах помітно проявляють себе процеси дисоціації (розпаду) молекул на простіші з'єднання і далі на атоми. Відповідно, з утворенням із складної молекули простіших молекул та атомів, зменшується кількість степенів свободи руху цих новоутворених часток. Це поступово, в залежності від ступеню дисоціації молекул газу²², зменшує величину теплоємності до рівня одноатомного газу.

Наприклад, згідно зі статистичними розрахунками, які ґрунтуються на методах квантової механіки [19], теплоємність молекулярного вуглекислого газу при температурі 3000 К повинна становити ~ 62 Дж/(моль·К), тобто наближа-

тись до визначеної теорією величини $\frac{15}{2}R = 62,36$ Дж/(моль·К).

²² Докладніше матеріал про ступінь дисоціації газів у реакційній зоні зварювання наведено трохи далі

В той же час і досліди й теорія свідчать, що при цій температурі значна кількість молекул вуглекислого газу CO_2 розпадається на складові: молекули кисню O_2 , чадного газу CO , атоми вуглецю C , атомарний кисень O .

В розділі 3, п. 3.1.5, наведено склад газової фази, який утворюється при нагріванні вуглекислого газу до високої температури. Можемо спостерігати, що в результаті дисоціації при вказаній температурі 3000 К з початкового вуглекислого газу утворюється суміш, яка має в своєму складі 0,36 моля чадного газу CO , 0,17 моля молекулярного кисню O_2 , 0,08 моля атомарного кисню O і лише залишок 0,39 молів вуглекислого газу CO_2 .

З огляду на таке явище проведемо подумки нескладний дослідницький експеримент. Надамо теплоємності властивість адитивності (тобто, будемо вважати, що теплоємність суміші речовин є проста арифметична сума теплоємностей цих речовин, звичайно, у відповідних молярних долях):

$$C_{\text{суміш}} = 0,36 \cdot (C_{CO}) + 0,17 \cdot (C_{O_2}) + 0,08 \cdot (C_O) + 0,39 \cdot (C_{CO_2}).$$

Далі, теплоємності двохатомних газів з цієї суміші (CO і O_2) приймемо близьким до теоретичного значення $(\frac{9}{2}R)$, а саме:

$$(C_{CO}) = (C_{O_2}) \approx 36,0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Теплоємність одноатомного газу (в даному випадку це атомарний кисень) теж приймемо близьким до теоретичного значення $\frac{5}{2}R$:

$$C_O \approx 20,79 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Теплоємність залишку молекул вуглекислого газу CO_2 приймемо рівною теоретично досяжній при цій температурі $\sim 60,0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

Тоді, теплоємність суміші визначиться солідарним вкладом кожного компонента:

$$0,39 \cdot 60,0 + 0,36 \cdot 36,0 + 0,17 \cdot 36,0 + 0,08 \cdot 20,79 = 44,14 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Подібні обчислення, виконані при різних значеннях температури для вуглекислого газу, парів води, та деяких двоатомних газів наведено на рис. 2.7 у вигляді графіків суцільними лініями (для $T > 2000$ К, позначені літерами «а»).

Як бачимо, при температурах, характерних для газової фази реакційної зони зварювання, процеси дисоціації вносять суттєві корективи і розрахункові значення теплоємностей реальних газів стають досить далекі від теоретично можливих. Мало того, вони ще й досить нелінійно (з екстремумами) залежать від температури.

Також слід відзначити, що крім розглянутого, ще й перерозподіл енергій по видам рухів часток багатоатомного газу в значній мірі залежить від температури [20]. Отже, справжня температурна залежність теплоємності кожного багатоатомного газу є досить складна функція температури, тому наведені вище прості залежності припустимо використовувати лише в наближених розрахунках у досить вузькому інтервалі температур (приблизно від стандартної термодинамічної температури 298 К до 2000...2500 К). При вищих температурах доцільніше обчислювати реальну теплоємність газу, як суму теплоємностей складових, які утворюються при дисоціації складних молекул.

2.4.3.3. Теплоємність твердих тіл та рідин

Конденсовані тіла (рідкі, тверді), хоча і теж являють собою, з точки зору термодинаміки, статистичні тіла, але відрізняються від газоподібних наявністю стійких зв'язків між частками. Таким чином, на здатність таких тіл накопичувати теплоту (чим якраз і визначається властивість теплоємності) сильно впливає не стільки кінетична енергія хаотичного теплового руху, скільки наявність (або відсутність) свободи руху часток в межах зв'язків з іншими частками, які складають тіло. Такими обмежувачами можуть бути зв'язки між частками (молекулярні, електростатичні), потенційні «ями», в яких знаходяться частки, які приймають участь в кристалічній будові тіл, тощо.

Крім того, в металах, кристалічна будова яких визначається іонами, які фіксуються у вузлах кристалічної ґратки, велику роль у явищі теплопровідності

відіграють «вільні» електрони, які можуть швидко переносити теплоту і накопичувати її у кінетичну енергію свого хаотичного руху.

Перелічені особливості створюють великі труднощі на шляху можливих аналітичних викладок, спроможних теоретично описати явища теплоємності твердих, чи рідких, тіл і достовірно прогнозувати значення теплоємності при різних температурах.

Окремо слід зазначити, що теплоємність конденсованих речовин (твердих тіл та рідин) визначається тільки для процесів, які відбуваються при постійному тиску. Постійний об'єм таких об'єктів при теплових процесах неможливо втримати через температурне розширення (звуження).

З огляду на викладені особливості зрозуміло, що теплоємність речовини в твердому чи рідкому стані складним чином залежить від температури. Ця залежність визначається типом атомів, або молекул з яких складається тіло, видом зв'язку між ними, будовою тіла (аморфне чи кристалічне), іншими факторами (наприклад, наявністю «електронного газу» в провідниках та його рухливості, тощо).

В той же час, за відсутності скільки-небудь струнких теорій теплоємності твердих та рідких тіл, протягом багатьох десятиліть продовжувались експериментальні роботи різних дослідників у різних країнах над визначенням реальних значень теплоємності відомих речовин при різних температурах. Отримані в результаті таких дослідів масиви даних дозволили ряду дослідників сформулювати певні емпіричні та напівемпіричні правила, згідно з якими можна знаходити теплоємності речовин у випадку, якщо прямих вимірів цієї величини при потрібній температурі не існує.

З часом загально прийнятими для визначення теплоємності твердих і рідких речовин стали наступні правила:

2.4.3.4. Теплоємності неметалів

Орієнтиром для приблизного визначення теплоємності простих речовин (які складаються з атомів, тобто це стосується хімічних елементів) при стандар-

тних термодинамічних (298 К (+25°C)), та близьких до них, умовах служить емпірична залежність, вперше сформульована П'єром Дюлонгом²³ і Алексісом Пті²⁴ 1819 року, яка визначає атомну (віднесену до 1 грам-атома²⁵) теплоємність таких речовин (C_A) постійною, не залежною від природи речовини та від температури. За оригінальним формулюванням авторів,

Правило Дюлонга-Пті:

атомна теплоємність простих речовин є величина постійна і приблизно однакова для всіх елементів $C_A \approx 26...27 \frac{\text{Дж}}{\text{грам} - \text{атом} \cdot \text{К}}$.

Закон Дюлонга-Пті вважається справедливим при температурах вищих за стандартну термодинамічну температуру (298 К), але нижчих за температуру плавлення речовини (для металів – нижчих за температуру кипіння).

Стосовно складних речовин, молекули яких складаються з багатьох атомів (наприклад, криоліт (природний мінерал, який застосовується у виробництві електродних покриттів), хімічна формула якого $AlF_3 \cdot 3NaF$), то для таких випадків діє простий закон адитивності: молярна теплоємність речовини (в розрахунку на 1 грам-моль) є простою арифметичною сумою атомних теплоємностей часток (атомів), які складають молекулу цієї речовини.

Наведене твердження оформлене в термодинаміці законодавчо спеціальним правилом:

Правило Неймана-Коппа:

молярна (тобто приведена до одного грам-моля) теплоємність C_M твердих речовин є сума атомних теплоємностей C_A елементів, які входять до складу молекули:

$$C_M = \sum C_A. \quad (2.77)$$

²³ Pierre Louis Dulong, 1785 – 1838, академік, згодом секретар Паризької Академії наук

²⁴ Alexis-Thérèse Petit, 1791 – 1820, французький фізик, знаменитий тим, що у віці 10 років успішно склав вступні іспити до Політехнічного інституту в Парижі. Але був допущений до навчання аж через 6 років – після досягнення повноліття. Успішно закінчив навчання за два роки, залишився працювати викладачем, у 1811 році захистив докторську дисертацію і з 1815 року (у 24 роки!) став професором.

²⁵ Грам-атом – кількість речовини в грамах, яка відповідає атомній масі хімічного елементу. Наприклад, атомна маса атому заліза 56 а.о., отже 1 грам-атом заліза це 56 грамів заліза. Моль – те ж саме, але для молекулярної маси речовини в атомних одиницях.

Наприклад, в кожній молекулі наведеного вище кріоліту (хімічна формула $AlF_3 \cdot 3NaF$) міститься 10 атомів різного гатунку. Згідно з наведеними правилами приймемо атомну теплоємність кожної складової цієї молекули згідно Правила Дюлонга-Пті $(C_A)_i \approx 26 \dots 27$ Дж/(г.-атом·К). В молекулі кріоліту нарахуємо: $1+3+3+3=10$ атомів. Тоді, молярна теплоємність C_M цієї речовини буде складати, відповідно до рівняння (2.77):

$$C_M = \sum_{i=1}^{i=10} (C_A)_i, \quad C_M = 10 \cdot (C_A)_i, \quad C_M \approx 10 \cdot (26 \dots 27) \approx 260 \dots 270 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Наведені в довідниках дослідні дані (прямі фізичні виміри) показують величину теплоємності кріоліту в межах $216 \dots 219$ Дж/(моль·К), що ненабагато відрізняється від знайденого за емпіричними правилами значення.

Загалом, застосування емпіричних правил Дюлонга-Пті та Неймана-Коппа, звичайно ж, не дає достатньо точні результати, з них є багато винятків і застосовувати ці правила припустимо лише тоді, коли відсутні довідкові дані про теплоємність речовин – учасників фізико-хімічних взаємодій.

2.4.3.5. Теплоємності металів

Специфіка будови металів, як кристалічних тіл, в яких кістяк утворюють впорядковано розташовані іони, а електрони знаходяться у вільному тепловому хаотичному русі між ними [9], визначає і їхні специфічні властивості, які для свого визначення потребують особливих правил:

*рівняння Дебая*²⁶

застосовують в інтервалі температур від абсолютного нуля до стандартної термодинамічної температури $(0 \dots 298)$ К.

Згідно теорії П. Дебая, теплоємність металу (C_{Me}) можна представити у вигляді напівемпіричного рівняння:

$$C_{Me} = a \cdot T^3, \quad (2.78)$$

²⁶ Petrus Josephus Wilhelmus Debye (англ. Peter Debye), 1884 – 1966, нідерландський та американський фізик-хімік, лауреат Нобелівської премії з хімії за 1936 рік.

де a – коефіцієнт, який визначається експериментально для кожного металу окремо і наводиться в довідниках (див., наприклад, [12];

T – температура, К (за абсолютною шкалою Кельвіна);

рівняння Келлі

застосовують в інтервалі температур від стандартної термодинамічної температури до температури плавлення металу ($298...T_{пл}$) К.

Суть методики Келлі полягає у застосуванні степеневих рядів для визначення температурних залежностей теплоємностей металів. Це можуть бути як стандартні степеневі ряди виду:

$$C_{Me} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots, \quad (2.79)$$

де $\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots$ – коефіцієнти, які визначаються для кожного металу окремо і наводяться в довідниках,

або дещо видозміненого виду:

$$C_{Me} = \alpha' + \beta' T + \gamma' T^{-2} + \delta' T^{-3} + \dots, \quad (2.80)$$

де $\alpha', \beta', \gamma', \delta' \dots$ – коефіцієнти, які теж визначаються для кожного металу окремо і наводяться в довідниках.

Рівняння (2.80) якраз і прийнято називати рівнянням Келлі.

Метали, як учасники взаємодій у реакційній зоні зварювання, мають свої особливості, які відображаються і на показнику теплоємності. При цьому теплоємність металів значно залежить від температури, тому для її характеристики при різних температурах застосовують різні спеціальні залежності (рис. 2.8):

- від абсолютного нуля до стандартної термодинамічної температури (298 К) – рівняння Дебая;
- від 298 К до температури плавлення металу – степеневі ряди (рівняння Келлі);
- від температури плавлення до температури кипіння (в розплавленому (рідкому) стані) теплоємність металів зазвичай відповідає Правилу Дюлонга-Пті; 26...27 Дж/(моль·К);

- вище температури кипіння, коли метал знаходиться в газоподібному стані, до нього можна застосувати значення теплоємностей одноатомного газу, $\sim 20,8$ Дж/(моль·К), в ізобарному процесі (при постійному тиску), або $\sim 12,5$ Дж/(моль·К) в ізохорному процесі (при постійному об'ємі).

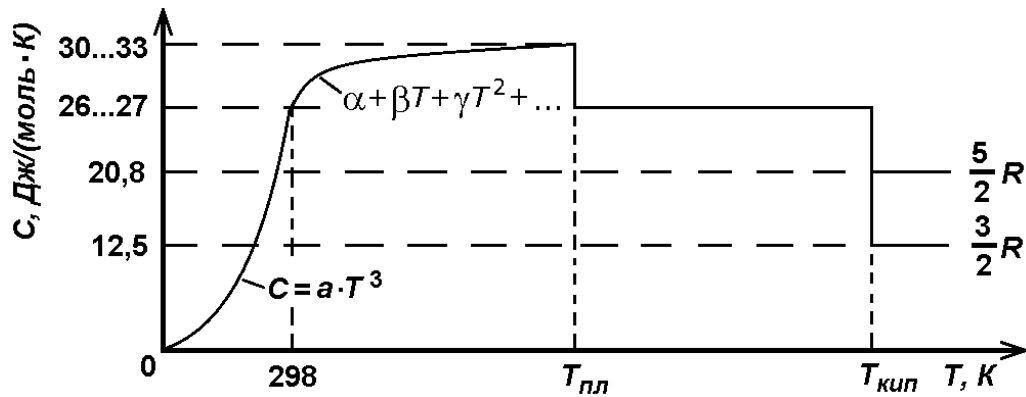


Рис. 2.8. Температурна залежність теплоємності металів (схематично)

Значення відповідних коефіцієнтів застосованих залежностей можна знайти в довідковій літературі, приклади якої наведено нижче у Списку посилань [12], [13], [14].

2.5. Друге начало термодинаміки. Ентропія та термодинамічні потенціали

2.5.1. Друге начало термодинаміки як світоглядна концепція і, в той же час, струнка математична теорія

Друге начало термодинаміки формулюється ґрунтуючись на всезагальному Законі одностороннього розвитку самочинних процесів. Одночасно постулюється принцип незворотності самочинних процесів. (Терміни «самочинності» і «незворотності» вище пояснювалися). Мається на увазі, що при протіканні самочинного процесу в термодинамічній системі або в оточуючому середовищі відбуваються такі зміни, які протидіють поверненню системи в початковий стан і, отже, роблять термодинамічний процес незворотним.

Вище було показано, що основними положеннями Першого начала термодинаміки, як втілення всеосяжного і всеохоплюючого у спостережуваному світі Закону збереження, є твердження про постійність внутрішньої енергії, яка міститься в деякій ізольованій системі та про еквівалентність різних форм ене-

ргії. Як зазначав колись схильний до філософії стародавній поет: *«ніщо безслідно не зникає й з нічого не може нам явитись щось»*, [21].

Також Перше начало термодинаміки встановлює цілком строгі співвідношення, які пов'язують зміну внутрішньої енергії системи з кількістю теплоти, яка надійшла в систему і виконаною роботою. При цьому Перше начало термодинаміки ніяк не торкається характеру, можливості (чи неможливості) і напрямку процесів, при яких можуть або будуть відбуватись ті чи інші перетворення енергії.

Друге начало термодинаміки визначає передовсім, які з процесів у системі при заданих температурі, тиску, концентраціях, тощо, можуть протікати самочинно (тобто, без виконання роботи або передачі теплоти (енергії) ззовні), яка кількість роботи може бути отримана при цьому, і якою є границя можливого самочинного розвитку таких процесів.

З іншого боку, Друге начало дає можливість визначити, якими повинні бути зовнішні умови, щоб процес, який нас цікавить, відбувався в потрібному для нас напрямку і в необхідній кількості. Така можливість має дуже велике значення як для дослідження теоретичних проблем, так і вирішення практичних задач цілком прикладного характеру.

Отже, якщо Перше начало дозволяє знайти енергетичні баланси термодинамічних процесів (умовно вважаючи їх зворотними), то Друге начало дає змогу встановити можливість (чи неможливість) процесу, його напрямок і його границі, реалістично вважаючи процес незворотнім.

Друге начало термодинаміки є постулатом, як і Перше начало, воно не доводиться логічним шляхом, але являє собою судження (або твердження), яке витікає з досвіду людства стосовно взаємодій статистичних макроскопічних тіл та систем. Справедливість такого судження ґрунтується на тому, що досі серед статистичних макроскопічних тіл та систем не виявлено жодних властивостей та (або) явищ, які б суперечили Другому началу, або будь-якому наслідку з нього. (Звичайно, в межах домовленостей відносно позицій об'єктивного реалізму).

Хоча ментально суть і смисл незворотності природних самочинних процесів – всезагальний Закон одностороннього розвитку – всім зрозумілий, чітке логічне формулювання цієї тези не досягнуто й досі.

Відомі різні формулювання Другого начала термодинаміки. Одне з перших таких формулювань, задовго до виникнення термодинаміки як науки, навів відомий випускник Києво-Могилянської Академії Михайло Ломоносов (лист до Леонарда Ейлера у 1748 р., [22]):

«Холодне тіло Б, будучи занурене в тепле тіло А, не може сприйняти від нього більший ступінь теплоти, ніж та, яку має тіло А».

Розвиваючись як теорія теплових машин, термодинаміка, устами своїх засновників, давала й формулювання Другого начала в площині перетворень на шляху теплота – робота.

Вперше для сучасної термодинаміки формулювання Другого начала і перший його математичний запис були отримані С. Карно в 1824 р. Аналізуючи роботу теплової машини, Карно так визначив умову перетворення теплоти в роботу: *«...отримання руху в теплових машинах завжди супроводжується однією обставиною. Ця обставина є відновлення рівноваги теплороду, тобто перехід теплороду від тіла, температура якого більш чи менш висока, до тіла, температура якого нижче».*

Після визнання необґрунтованості теорії теплороду (інше найменування – «флогістон» – рідина без ваги кольору і запаху, яка переноситься від нагрітих тіл до холодних в теплових процесах) і повсюдного утвердження кінетичної теорії теплоти, формулювання Другого начала набули сучасного виду:

Вільям Томсон (барон Кельвін), 1852 р.: *«Неможливо за допомогою бездушного матеріального діяча отримати від якої-небудь маси речовини механічну роботу шляхом охолодження її нижче температури самого холодного з оточуючих предметів».*

Рудольф Клаузіус, 1858 р.: *«Перехід теплоти від холоднішого тіла до теплішого не може відбуватись без компенсації». І він же: «...отримана з тіла кількість теплоти розділилась на дві частини, одна з яких перетворилась на роботу, а інша перейшла до холоднішого тіла», як компенсація за отриману роботу.*

В наш час формулювання Другого начала термодинаміки, обмежені енергетичними ефектами, стисло можуть бути подані такими тезами:

– Теплота ніколи не переходить від холодного тіла до нагрітого (гарячо-

го), тоді як зворотний перехід від гарячого до холодного відбувається самочинно.

- Різні види енергії намагаються переходити (перетворитись) в теплоту, а теплота в свою чергу – розсіятись, тобто розподілитись між оточуючими тілами найбільш рівномірним чином.
- Нemoжливий процес, єдиним наслідком якого було б перетворення теплоти в роботу.

Для вирішення задач фізико-хімічних взаємодій, в тому числі й у реакційній зоні зварювання, Друге начало термодинаміки формулюється у вигляді твердження, що *фізико-хімічні процеси є незворотними, вони самочинно розвиваються тільки в сторону вирівнювання узагальнених сил (інтенсивних параметрів). Момент досягнення рівності узагальнених сил між системою і оточуючим середовищем відповідає встановленню зворотного процесу, тобто досягненню термодинамічної рівноваги.*

Наведене твердження містить критерій стану системи: незворотність процесу вказує на тенденцію до розвитку, а зворотність вказує на те, що система знаходиться в термодинамічній рівновазі – її розвиток неможливий.

2.5.2. Цикл Карно. Поняття ентропії

Таким чином, головні спостереження стосовно Другого начала термодинаміки полягають в тому, що інтенсивні параметри мають тенденцію до вирівнювання (як, наприклад, температура) і що при протіканні самочинного процесу деяка частина теплоти (або енергії) безповоротно розсіюється між оточуючими тілами, що, власне, й робить процес незворотним – розсіяну енергію неможливо потім зібрати з оточуючих тіл.

Міру такого розсіювання характеризує спеціальна термодинамічна функція – ентропія²⁷. З протіканням кожного (будь-якого) природного самочинного процесу розсіяна енергія збільшується. Її неможливо позбирати назад, і таким чином самочинний процес є незворотнім процесом.

²⁷ Термін «ентропія» придуманий Р. Клаузіусом, він походить від грецького слова *entropia*, що значить – перетворюю.

Згідно з цим твердженням у всіх ізольованих термодинамічних системах при всіх самочинних незворотних процесах відбувається розсіювання частини енергії, яка рухає ці процеси, і так до тих пір, поки не вирівнюється енергетичний стан всіх складових системи: тіл, або речовин.

Таким чином, при протіканні всіх самочинних незворотних процесів загальна ентропія (розсіяна енергія) системи збільшується.

Якщо припустити абстракцію – зворотний процес – такий, після протікання якого система повертається в попередній стан без будь-яких змін в ній і в оточуючому середовищі, тоді, відповідно, ентропія системи при протіканні такого процесу залишиться незмінною – енергія не розсіюється.

Найкраще закономірності спільної дії Першого і Другого начал термодинаміки демонструє зворотний цикл Карно, запропонований і проаналізований ним же для випадку дії теплової машини. Як і для будь-якої теплової машини, робота в цьому випадку виконується при переході теплоти від нагрітого тіла до холодного.

В ідеалізованому випадку (якщо знехтувати розсіюванням енергії) можна організувати роботу такої системи (машини) за замкненим (круговим) і, отже, зворотним циклом, який складається з двох ізотермічних процесів (AB і CD) і двох адіабатичних процесів (BC і DA) за наступною схемою (див. рис. 2.9). Умовно назвемо нагріте тіло нагрівачем, а холодне – холодильником; робочим тілом будемо вважати ідеальний газ:

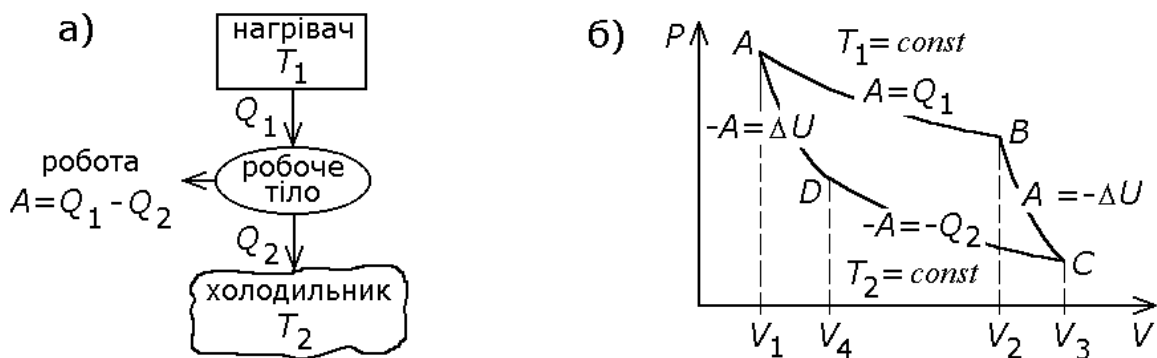


Рис. 2.9. Ідеалізований цикл Карно:

- а) схема руху теплоти від нагрівача до холодильника при виконанні роботи;
б) зміна параметрів системи в послідовності циклу.

Робота системи (машини) планується наступним чином:

1. Передача енергії робочому тілу від нагрівача в кількості Q_1 ізотермічно ($T = \text{const}$) при температурі нагрівача T_1 (крива AB).
2. Виконання робочим тілом роботи за рахунок внутрішньої енергії (адіабатично, без теплообміну, $\delta q = 0$) і зниження його температури до температури холодильника T_2 (крива BC).
3. Передача енергії від робочого тіла холодильнику в кількості Q_2 ізотермічно при температурі холодильника T_2 (крива CD).
4. Адіабатичне $\delta q = 0$ стискання робочого тіла і підвищення його температури до T_1 (крива DA).

Далі цикл повторюється. До речі, за таким принципом організована робота двигуна внутрішнього згорання. Четвертий пункт в цьому переліку виконує чергова порція палива, яке впорскується в циліндр і підпалюється системою запалення двигуна.

Неважко бачити, що виконувана при кожному циклі робота A буде дорівнювати різниці теплот: тієї, яка покинула нагрівач Q_1 і тієї, яка (після виконання роботи) опинилась в холодильнику Q_2 :

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (2.81)$$

Коефіцієнт корисної дії такого процесу η , як і будь-якого іншого теплового процесу, який супроводжується виконанням роботи, С. Карно визначає, як співвідношення:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (2.82)$$

Використовуючи залежності для теплоти і роботи в ідеалізованих термодинамічних процесах, які були наведені вище (2.21, 2.24, 2.30), нескладними фізико-математичними викладками С. Карно доводить, що для зворотного процесу справедливо (докладно це доведення представлено, наприклад, в [23], [24],):

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_2}, \quad (2.83)$$

де T_1 – температура нагрітого тіла (нагрівача);

T_2 – температура холодного тіла (холодильника).

Отримана залежність (2.83) дала змогу С. Карно утвердити дуже важливий висновок (в термінах того часу):

«Рушійна сила теплоти не залежить від агентів, взятих для її розвитку, її кількість виключно визначається температурою тіл, між якими відбувається перенесення теплороду» [3].

Співставлення залежностей (2.82) і (2.83) (якщо рівні ліві частини двох рівнянь, то рівні і їх праві частини) дає змогу для зворотного процесу записати рівність співвідношення теплот і температур нагрівача і холодильника:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}. \quad (2.84)$$

З іншого боку, якщо Друге начало термодинаміки справедливе (а це, безсумнівно, так) тоді коефіцієнт корисної дії η' всякого незворотного процесу, при якому частина енергії обов'язково безповоротно розсіюється, завжди менший за коефіцієнт корисної дії зворотного процесу η , при якому ніяка частина теплоти не розсіюється.

При цьому таке високе значення коефіцієнту корисної дії не є наслідком специфічної форми циклу Карно (дві ізотерми, дві адіабати), але є винятково наслідком зворотності процесів. Відомі інші зворотні цикли: Джеймса Стірлінга²⁸ (дві ізохори, дві ізотерми), Джона Еріксона²⁹ (дві ізобари, дві ізотерми) [25], у яких коефіцієнт корисної дії визначається так само (залежність 2.83), але лише при умові зворотності процесу.

Звернемо на це особливу увагу і запам'ятаємо це явище:

²⁸ Stirling, James, 1790-1878, винахідник двигуна «зовнішнього згоряння», названого на честь винахідника стірлінгом

²⁹ Ericsson, John (Johan), 1803-1889, видатний американський інженер. Автор проекту і керівник виготовлення першого парового судна з гребним гвинтом (USS Princeton, 1843), і першого в США броньованого парового судна (міноносець) USS Monitor, 1856

$$\eta' < \eta. \quad (2.85)$$

Але, з іншого боку, коефіцієнт корисної дії незворотного (самочинного) процесу визначається так само співвідношенням теплових потоків від нагрівача до холодильника:

$$\eta' = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (2.86)$$

Тепер, якщо у вираз (2.85) замість η' поставити його значення з рівняння (2.86), а замість η поставити його значення з рівняння (2.83), отримаємо наступне співвідношення для незворотних самочинних процесів:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.87)$$

Залежності (2.84) і (2.87) можна об'єднати в одну, тоді в загальному вигляді, для будь-яких (тобто, і зворотних, і незворотних) термодинамічних процесів буде справедливо:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (2.88)$$

де знак «<» відноситься до самочинних незворотних процесів,

знак «=» відноситься до ідеалізованих зворотних процесів.

Це явище першим помітив Рудольф Клаузіус (1847 р.) і розвинув своє спостереження, застосовувавши обчислення нескінченно малих величин. Відтворимо тут шлях його суджень, і він приведе нас до досить несподіваних висновків.

По-перше, дещо перетворимо вираз (2.88):

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.89)$$

Звідси отримаємо:

$$-\frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1}. \quad (2.90)$$

Або інакше:

$$-Q_2 \cdot T_1 \leq -Q_1 \cdot T_2. \quad (2.91)$$

Тепер ліву і праву частини останньої нерівності (2.91) поділимо на добуток температур ($T_1 \cdot T_2$), зауваживши при цьому, що вони обоє завжди більші нуля (це абсолютні температури) ($T_1 > 0$ і $T_2 > 0$), отже така маніпуляція ні в якому разі не призведе до зміни знаку нерівності, одержимо:

$$-\frac{Q_2}{T_2} \leq -\frac{Q_1}{T_1}. \quad (2.92)$$

Останній вираз дещо перетворимо перенесенням правої частини в ліву:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (2.93);$$

Нагадаємо, що показники Q_1 , T_1 відносяться до нагрівача (нагрітого тіла), а показники Q_2 , T_2 – до холодильника (холодного тіла) і ще раз звернемо увагу на те, що знак « $<$ » відноситься до незворотних самочинних процесів, а знак « $=$ » – до ідеалізованих зворотних.

По-друге, далі застосуємо обчислення нескінченно малих величин, відповідно до якого будь-яка кінцева величина може бути представлена, як інтеграл відповідного диференціала в межах границь протікання процесу. В даному випадку віднесемо це до теплоти:

$$Q_1 = \int_1^2 \delta Q_1; \quad Q_2 = \int_1^2 \delta Q_2. \quad (2.94)$$

Границі інтегрування «1» і «2» означають, що система, виконуючи роботу, переходить з положення «1» в положення «2», кожне з яких характеризується своїми значеннями параметрів стану (температура, тиск, об'єм, ін.); значок δ означає, що зміна теплоти не є повним диференціалом, а залежить від шляху інтегрування (від шляху зміни функції $Q = f(T)$).

Тепер, після підстановки значень теплоти з рівнянь (2.94) нерівність позначена (2.93) може бути перетворена в наступний вигляд:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int_1^2 \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (2.95)$$

Або, якщо змінити порядок інтегрування другого інтегралу, тоді рівняння (2.95) можна записати так:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_1}{T_1} + \int_2^1 \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (2.96)$$

У виразі (2.96) ми бачимо суму інтегралів: перший – з положення «1» в положення «2» і другий – з положення «2» в положення «1», а це є не що інше як круговий процес, який описується круговим інтегралом (по замкненому контуру) тобто:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (2.97);$$

Під знаком кругового інтегралу у виразі (2.97) знаходиться відношення приросту теплоти до температури, при якій цей приріст відбувається. Це відношення Р. Клаузіус назвав спеціальним терміном приведена теплота (не плутати з теплоємністю, яка є відношення *приросту* теплоти до *приросту* температури $\frac{\delta Q}{dT}$).

Підкреслимо ще раз, що у виразі (2.97) знак « < » відноситься до незворотного (природного самочинного) процесу, а знак « = » відноситься до зворотного (ідеалізованого) процесу.

Отже, для *незворотного* процесу (<) вираз (2.97) трансформується в такий:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (2.98)$$

А для *зворотного* процесу (=) він же перетвориться на такий:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (2.99)$$

Тепер нагадаємо обернену теорему О.Л. Коші (вище наводилася), відповідно до якої, якщо круговий інтеграл деякої функції дорівнює нулю, то під знаком інтегралу знаходиться повний диференціал цієї функції, тобто такий, який не залежить від шляху, яким змінюється функція, а тільки від початкового і кінцевого стану, або значення функції. Цей повний диференціал Р. Клаузіус позначив спеціальною позначкою dS :

$$\frac{\delta Q}{T} = dS . \quad (2.100)$$

Саму функцію, повний диференціал якої в даному випадку є під знаком інтегралу і не залежить від шляху інтегрування, Р. Клаузіус запропонував назвати ентропією і позначати її літерою « S ».

2.5.3. Математичний запис Другого начала термодинаміки. Теплова смерть термодинамічної системи

Очевидно, що ентропія (S), повний диференціал якої не залежить від шляху інтегрування, нарівні з внутрішньою енергією (U) та ентальпією (H), є характеристичною термодинамічною функцією, або функцією стану термодинамічної системи.

Отже, для зворотного процесу справедливо:

$$\oint dS = 0 . \quad (2.101),$$

Тепер порівняємо вирази (2.98) і (2.101). В першому з них ліва частина менша нуля, а в другому – рівна нулю. Тоді, очевидно, що буде справедливою наступна нерівність між цими лівими частинами:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq \oint dS . \quad (2.102)$$

Інтеграли лівої і правої частин виразу (2.102) беруться по одному й тому ж контуру, а це означає, що й підінтегральні вирази пов'язує між собою те ж саме співвідношення, тобто:

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS . \quad (2.103)$$

Звідси, при умові, що $T \neq 0$, Р. Клаузіус вивів залежність, яку прийнято вважати математичним записом Другого начала термодинаміки.:

$$\delta Q \leq T \cdot dS. \quad (2.104)$$

Тепер зауважимо окремо для ізольованих термодинамічних систем, які не взаємодіють з оточуючим середовищем, що вони відрізняються від інших якраз тим, що їх контрольна поверхня абсолютно непроникна як для маси (речовини), так і для енергії (теплоти). Якщо через контрольну поверхню немає обміну теплою ($Q = \text{const}$), тоді немає й приросту теплоти: $\delta Q = 0$. В цьому випадку залежність (2.104) при застосуванні її до ізольованих систем перетворюється в наступне:

$$0 \leq T \cdot dS. \quad (2.105)$$

Зважаючи на те, що $T \neq 0$, а також на те, що при будь-яких процесах температура не може бути меншою нуля (мається на увазі абсолютна температура) $T > 0$, то справедливим буде наступне: $0 \leq dS$, або інакше:

$$dS \geq 0, \quad (2.106)$$

де знак « $>$ » – для незворотних самочинних процесів;

знак « $=$ » – для зворотних процесів.

Остання залежність (2.106) спонукає зробити дуже важливий в термодинамічному аналізі висновок:

В ізольованій термодинамічній системі ентропія залишається незмінною при всіх зворотних процесах і збільшується при всіх незворотних самочинних процесах.

Поняття ентропія було запропоноване Р. Клаузіусом, як міра розсіювання енергії. При всіх самочинних процесах частина енергії безповоротно розсіюється між оточуючими тілами, що, власне й робить процес безповоротним. По мірі протікання самочинних процесів кількість розсіяної енергії збільшується, а різниці температур між об'єктами системи зменшуються. Після протікання всіх самочинних процесів різниці температур зникають, а енергія переходить в роз-

сіяну форму. Настає те, що Р. Клаузіус назвав терміном «теплова смерть» термодинамічної системи.

Розширюючи рамки цих висновків на весь спостережуваний світ, Р. Клаузіус свого часу пророкував «теплову смерть Всесвіту», але ми не забуваймо, що принципи термодинаміки відносяться тільки до об'єктів, явищ і подій макросвіту, або світу статистичних тіл, і не можуть бути перенесені до взаємодій між зорями, зоряними системами, або до взаємодій між елементарними частками. Тому такі пророцтва, звичайно ж, не мають під собою скільки-небудь поважного наукового підґрунтя.

З іншого боку, якщо аналіз Р. Клаузіуса справедливий для термодинамічної системи, а в цьому досі немає жодного приводу сумніватися, тоді поняття ентропії дає ключ для визначення можливості чи неможливості (ймовірності чи неймовірності) термодинамічного процесу. Справді, якщо в результаті термодинамічного аналізу виявиться, що:

- ентропія процесу збільшується ($dS > 0$), тоді такий процес можливий і протікає самочинно;
- ентропія процесу зменшується ($dS < 0$), тоді самочинне протікання такого процесу неможливе;
- ентропія процесу не змінюється ($dS = 0$), тоді такий процес є зворотним, а система знаходиться в рівновазі.

2.5.4. Сумісний математичний запис Першого і Другого начал термодинаміки

Виконані вище детальні математичні викладки, засновані лише на спостереженні природних явищ, дедукції і застосуванні диференціального та інтегрального числення, своїми логічними послідовностями привели нас до простих і зручних для аналізу виразів (рівняння (2.15)) і рівняння (2.104):

Перше начало термодинаміки $dU = \delta Q - \delta A$, або $\delta Q = dU + \delta A$.

Друге начало термодинаміки $\delta Q \leq T \cdot dS$.

Якщо другий вираз підставити у перший,

отримаємо: $T \cdot dS \geq dU + \delta A.$

Або, після нескладних перетворень:

$$dU \leq T \cdot dS - \delta A. \quad (2.107)$$

З виразу (2.107) отримаємо залежність, яка і є *спільний математичний запис Першого і Другого начал термодинаміки*:

$$\delta A \leq T \cdot dS - dU, \quad (2.108)$$

де δA – робота термодинамічної системи;

T – температура, при якій відбувається термодинамічний процес;

U – внутрішня енергія термодинамічної системи.

Останній вираз (2.108) в перекладі з математичної на звичайну людську мову інтерпретує спільну дію Першого і Другого начал термодинаміки в наступне твердження: термодинамічна система може виконувати роботу за рахунок зменшення внутрішньої енергії ($-dU$) (або ентальпії, ($-dH$)) за винятком частини, яка безповоротно розсіюється при тепловому процесі ($T \cdot dS$).

При цьому максимальне значення роботи досягається у зворотних процесах (знак « $=$ » в рівнянні (2.108)), і менше роботи буде у незворотних самочинних процесах (знак « $<$ » в рівнянні (2.108)), якими, власне, і являються природні процеси.

Ще вираз (2.108) чітко показує, що неможливо перетворити всю внутрішню енергію (або ентальпію) термодинамічної системи в роботу. Частина її ($T \cdot dS$) не може бути використана для генерації роботи.

2.5.5. Обчислення ентропії. Теплова теорема Нернста (Третє начало термодинаміки)

Тепер стає зрозуміло, що однією з найважливіших дій при термодинамічному аналізі процесів є обчислення ентропії S . Ключем для цього може служити визначення ентропії з виразу (2.100), відповідно до якого $dS = \frac{\delta Q}{T}$. Тоді саме значення ентропії знаходиться з інтегрування цього виразу (2.105):

$$\int_{T_0}^T dS = \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.109)$$

При цьому, звичайно ж, необхідно знати температурні залежності функцій під знаком інтеграла $S = f(T)$ і $Q = f(T)$.

Нескінченно малий приріст теплоти δQ , який тут фігурує, може бути легко знайдений, принаймні для ідеалізованих умов зворотних термодинамічних процесів. Обмежимося при цьому ізобарними процесами (які протікають при постійному тиску), $p = \text{const}$.

При умові постійного тиску, як показувалося вище, виділення (передача) теплоти (від нагрітого до холодного тіла цей процес відбувається самочинно) можливе за рахунок зміни ентальпії системи: $Q = \Delta H$. Відповідно, для нескінченно малих приростів буде:

$$\delta Q = d\Delta H. \quad (2.110)$$

Згідно з законом Кірхгофа для зворотного процесу, який відбувається при постійному тиску (див. залежності (2.50), (2.51)), має місце рівність:

$$d\Delta H = \Delta C_p \cdot dT. \quad (2.111)$$

Підставляючи послідовно вирази (2.111) і (2.110) у вираз (2.109), отримаємо:

$$\int_{T_0}^T dS = \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.112)$$

Інтегрування виразу (2.112) дає наступну залежність:

$$S_T - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.113)$$

Інтеграл в правій частині рівності (2.113) поки що не може бути розкритий, тому що не задана функція залежності зміни теплоємності від температури ($\Delta C_p = f(T)$).

Залишимо це на потім, а поки що зазначимо інше: в лівій частині залежності (2.113) після інтегрування виразу (2.112) з'явилась постійна інтегрування S_0 . Фізичний зміст цієї постійної буде зрозуміліший, якщо перенести її в праву частину цього рівняння:

$$S_T = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.114)$$

Легко бачити з виразу (2.114), що пошукуване значення ентропії S_T при температурі T відповідно до рівняння (2.114) складається з двох доданків. Очевидно, що перший з них характеризує деяке початкове значення ентропії системи при певній початковій температурі T_0 , а другий – приріст цього показника в діапазоні температур від початкової T_0 до заданої температури T .

Таким чином, щоб знайти ентропію будь-якого термодинамічного процесу, потрібно знати постійну інтегрування S_0 і залежність теплоємності системи від температури $\Delta C_p = f(T)$.

Постійна інтегрування S_0 довгий час була каменем спотикання, або ж своєрідною *terra incognita*, якій ніхто не наважувався дати скільки-небудь реалістичне фізичне тлумачення, аж поки у 1906 році німецький фізико-хімік Вальтер Нернст³⁰ запропонував: якщо прийняти початкову температуру рівною абсолютному нулю (0 K), тоді теплоємності всіх речовин теж рівні нулю, тоді... а давайте ентропія при абсолютному нулі температури теж виявиться рівною нулю!

Це твердження спочатку було несміливо висловлене В. Нернстом як теорема. Вдячні сучасники присвоїли твердженню В. Нернста спеціальну назву:

Теплова теорема Нернста:

Ентропії всіх суцільних речовин при температурі абсолютного нуля можуть бути рівними нулю. Тобто: при $T_0 = 0$ K, $S_0 = 0$.

Але вони можуть і не бути рівними нулю – це не доведено.

³⁰ Nernst, Walther Hermann (1864-1941) – німецький фізико-хімік, автор видатних наукових праць з термодинаміки та електрохімії, Нобелівський лауреат в галузі хімії 1920 року.

Однак, спроби доведення цього твердження не привели до позитивного результату. Особливо слід зауважити, що за більше ніж сто років після формулювання В. Нернстом теплової теореми її ніхто так і не зміг довести.

Німецький фізик Макс Планк³¹, ґрунтуючись на квантових ефектах взаємодії часток, зміг довести, що при температурі абсолютного нуля ($T = 0$ K) всякий ізотермічний процес може бути тільки ізентропійним, тобто: $S = \text{const}$, відповідно, $\Delta S = 0$, $dS = 0$, але ентропія в його доведенні може приймати довільних значень.

В той же час, ніхто не зміг спостерігати й таких подій або явищ, які суперечили б тепловій теоремі Нернста. Через це поступово дослідники термодинамічних процесів схилилися до того, щоб вважати теплову теорему Нернста постулатом, який приймається без доведення і присвоюють йому статус:

Третє начало термодинаміки:

При температурі абсолютного нуля ентропії будь-яких матеріальних об'єктів вважаються рівними нулю.

Таким чином, початковою температурою в термодинамічних теоретизуваннях і розрахунках вважається температура абсолютного нуля і при цій температурі ентропія будь-яких об'єктів та процесів вважається рівною нулю, а інтеграл (другий доданок в правій частині рівності (2.114)) розкладається на дві складових:

$$\int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \int_0^{298} \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.115)$$

1) від абсолютного нуля до стандартної термодинамічної температури

$$(0 \dots 298 \text{ K}): \quad \int_0^{298} \frac{\Delta C_p}{T} dT;$$

2) від стандартної термодинамічної температури до поточної температури, при якій протікає процес ($298 \dots T$):

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

³¹ Planck, Max Karl Ernst Ludvig, 1858-1947 – німецький фізик, винахідник квантової теорії, Нобелівський лауреат в галузі фізики 1918 року.

Перший доданок залежності (2.115) вважається ентропією для стандартних термодинамічних умов:

$$\int_0^{298} \frac{\Delta C_p}{T} dT = S_{298}. \quad (2.116)$$

Ця величина (S_{298}) визначається для відомих речовин дослідним шляхом і наводиться в довідкових таблицях (див., наприклад, [12], [13], [14], або Додаток Г даного посібника).

За таких умов значення ентропії для будь-якої температури подається у вигляді двох доданків:

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.117)$$

Перший з них S_{298} знаходиться за табличними даними (див. Додаток Г), а для того щоб знайти другий, повинна бути відома функція залежності теплоємності від температури $\Delta C_p = f(T)$.

2.5.6. Термодинамічні потенціали, або про максимальну роботу термодинамічних процесів

Питання максимальної роботи термодинамічних процесів розглянемо, як і в попередніх випадках, для ідеалізованих схем: ізохорної (при постійному об'ємі $V = const$) та ізобарної (при постійному тиску $p = const$). При цьому для спрощення припустимо ще одну умовність: в кожній схемі процесу будемо вважати постійною ще й температуру ($T = const$), при якій всякий раз відбувається цей умовний процес.

Ізохорний потенціал (потенціал Гельмгольца)

Розглянемо процес, в результаті якого виконується деяка робота, який відбувається в умовах постійного об'єму термодинамічної системи, і проходить при деякій заданій постійній температурі: $V = const$, $T = const$.

Раніше було виведено сумісний запис Першого і Другого начал термодинаміки (залежність 2. 108): $\delta A \leq T \cdot dS - dU$.

Якщо термодинамічна система виконує роботу, переходячи з деякого положення 1 в інше положення 2, кожне з яких характеризується своїми значеннями параметрів стану, то роботу такого переходу в заявленому процесі знайдемо інтегруючи це рівняння (2.108):

$$\int_1^2 \delta A \leq \int_1^2 T dS - \int_1^2 dU. \quad (2.118)$$

Після розкриття інтегралів отримаємо:

$$A_2 - A_1 \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1). \quad (2.119)$$

Очевидно, що в лівій частині залежності (2.119) маємо роботу ізохорно-ізотермного процесу (умовами заявлено, що система працює при постійному об'ємі і при постійній температурі). Позначимо цю роботу A_V :

$$A_V = A_2 - A_1. \quad (2.120)$$

В правій частині залежності (2.119) внесемо температуру за знак дужки – до ентропії, отримаємо залежність такого виду:

$$A_V \leq TS_2 - TS_1 - U_2 + U_1. \quad (2.121)$$

В залежності (2.121) згрупуємо доданки відповідно до стану системи {окремо з індексом (1) і окремо з індексом (2)}, буде:

$$A_V \leq -(U_2 - TS_2) + (U_1 - TS_1). \quad (2.122)$$

Тепер, якщо винести знак « $-$ » за дужку, отримаємо:

$$A_V \leq -[(U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)] \quad (2.123)$$

Як бачимо з останньої нерівності, робота A_V виконується системою за рахунок зменшення (знак « $-$ ») деякої функції системи $(U - TS)$, яка представлена в кінцевому (2) і початковому (1) її положеннях, тобто:

$$A_V \leq -\Delta[U - TS]. \quad (2.124)$$

Цю функцію, утворену різницею між внутрішньою енергією системи U і добутком температури та ентропії TS , Г. Гельмгольц запропонував називати вільною енергією системи в процесах при постійному об'ємі, або ізохорним

(ізохорно-ізотермічним) потенціалом. Добуток температури та ентропії TS , який має розмірність енергетичних одиниць, Г. Гельмгольц назвав зв'язаною енергією.

Таким чином, в світлі цих суджень внутрішня енергія U характеризує повний запас енергії системи, а добуток TS – ту її частину, яка не може бути перетворена в роботу (в усякому разі в заявленому тут ізохорно-ізотермічному процесі). Тому різниця між цими величинами якраз і є тією частиною внутрішньої енергії, яку можливо використати для продукування роботи.

Очевидно, в світлі всього викладеного, що $(U - TS)$ є найбільша можлива в заданих умовах робота, яку може виконати термодинамічна система.

В теперішні часи для ізохорного потенціалу іноді використовують назву «потенціал Гельмгольца». Традиційно він позначається літерою « F », бо перша літера прізвища винахідника цієї функції (*Helmgolts*) уже використана – для позначення ентальпії « H ».

Отже, ізохорний потенціал термодинамічної системи F (в процесах при постійному об'ємі) визначається з рівності:

$$F = U - TS, \quad (2.125)$$

де U – внутрішня енергія системи;

TS – зв'язана енергія системи.

Рівність (2.125), будучи диференційована, покаже взаємодію учасників в нескінченно малих приростах:

$$dF = dU - TdS. \quad (2.126)$$

В правій частині залежності (2.126) ми бачимо лише повні диференціали dU (внутрішньої енергії) та dS (ентропії). В такому випадку очевидно, що ліва частина цієї рівності являє собою повний диференціал. Це свідчить про те, що вільна енергія системи в процесах при постійному об'ємі, або ізохорний потенціал (він же потенціал Гельмгольца) є характеристичною термодинамічною функцією, або функцією стану термодинамічної системи.

Відповідно до наведеного, виконання роботи (в ізохорно-ізотермічному процесі) можливе за рахунок зменшення ізохорного потенціалу:

$$A_V \leq -\Delta F . \quad (2.127)$$

При цьому, в залежності (2.127):

знак « = » відноситься до зворотних процесів: $A_V = -\Delta F$;

знак « < » відноситься до незворотних самочинних процесів $A_V < -\Delta F$.

Тепер уявімо собі, що в термодинамічній системі самочинно і незворотно відбувається процес, в результаті якого ніяка робота не виконується: $A_V = 0$.

Тоді буде справедливою залежність $0 \leq -\Delta F$, або інакше:

$$\Delta F \leq 0 . \quad (2.128)$$

Отримана нерівність (2.128) спонукає до важливого висновку: *в ізольованій термодинамічній системі, яка перебуває при постійному об'ємі, в усіх зворотних процесах ізохорний потенціал (вільна енергія) залишається незмінним ($\Delta F = 0$), а при всіх самочинних незворотних процесах – зменшується ($\Delta F < 0$).*

Звідси витікає дуже важливий критерій можливості (чи неможливості) термодинамічних процесів: *в термодинамічній системі, яка перебуває при постійному об'ємі, самочинно протікають тільки такі процеси, які супроводжуються зменшенням вільної енергії (ізохорного потенціалу) системи.*

Очевидно, що коли всі самочинні процеси відбудуться, ізохорний потенціал системи прийме деяке мінімально можливе значення: $F_{сист} = \min$.

Очевидно також, що одержати будь-яку роботу від термодинамічної системи, яка перебуває (працює) при постійному об'ємі, можна за рахунок зменшення ізохорного потенціалу системи. При цьому, максимальне значення роботи має місце для зворотного процесу і дорівнює воно саме цьому зменшенню ізохорного потенціалу:

$$(A_V)_{max} = -\Delta F . \quad (2.129)$$

Для самочинного незворотного процесу значення роботи буде меншим за це максимальне значення в зв'язку з неминучим безповоротним розсіюванням частини енергії.

Ізобарний потенціал (потенціал Гіббса)

Розглянемо процес, в результаті якого термодинамічна система виконує деяку роботу, який відбувається в умовах постійного тиску і проходить при деякій заданій постійній температурі: $p = \text{const}$, $T = \text{const}$.

Вище відзначалося, що фізичний зміст внутрішньої енергії відіграє в такому випадку ентальпія (див. залежність 2. 33): $H = U + pV$.

В цьому випадку Перше начало термодинаміки записується так: $\delta Q = dH + \delta A$, або, стосовно роботи, цей запис буде мати вигляд:

$$\delta A = \delta Q - dH. \quad (2.130)$$

Відповідно до Другого начала термодинаміки (див. залежність 2. 104): $\delta Q \leq TdS$. Тоді, сумісний запис Першого і Другого начал термодинаміки для цих умов буде:

$$\delta A \leq TdS - dH. \quad (2.131)$$

Останній вираз інтегруємо, аналогічно до попереднього, від положення 1 системи до положення 2 системи:

$$A_2 - A_1 \leq T(S_2 - S_1) - (H_2 - H_1). \quad (2.132)$$

Тепер, позначивши результат інтегрування, як роботу ізобарно – ізотермічного процесу A_p , ($A_p = A_2 - A_1$), і розкриваючи дужки в рівнянні (2.132), запишемо інтегроване рівняння таким чином:

$$A_p \leq T S_2 - T S_1 - H_2 + H_1. \quad (2.133)$$

Або інакше, після згрупування окремо доданків, які характеризують положення 1 і доданків, які характеризують положення 2:

$$A_p \leq -H_2 + T S_2 + H_1 - T S_1. \quad (2.134)$$

В останній нерівності згрупуємо доданки відповідно до стану термодинамічної системи {окремо з індексом (1) і окремо з індексом (2)}:

$$A_p \leq -(H_2 - T S_2) + (H_1 - T S_1). \quad (2.135)$$

Винесемо, як і попередньому випадку знак « $-$ » за дужки, отримаємо:

$$A_p \leq -[(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)]. \quad (2.136)$$

Як бачимо з останньої нерівності, робота виконується термодинамічною системою за рахунок зменшення (знак «–») деякої функції системи ($H - TS$):

$$A_p \leq -\Delta(H - TS). \quad (2.137)$$

Ця функція утворена різницею між ентальпією системи H і добутком температури та ентропії TS . Першовідкривач цієї функції Г. Гельмгольц запропонував називати її вільною енергією системи в процесах при постійному тиску, або ізобарним потенціалом.

В теперішні часи для ізобарного потенціалу використовують іноді назву «потенціал Гіббса³²». Для його позначення у формулах прийнято застосовувати літеру « G » – за першою літерою прізвища цього відомого американського дослідника термодинамічних процесів (*Gibbs*).

Таким чином, ізобарний потенціал термодинамічної системи G (в процесах при постійному тиску) визначається з рівності:

$$G = H - TS, \quad (2.138)$$

де H – ентальпія системи; TS – зв’язана енергія системи:

T – температура (абсолютна (K)); S – ентропія.

Рівність (2.138), будучи диференційована, покаже взаємодію учасників в нескінченно малих приростах:

$$dG = dH - TdS. \quad (2.139)$$

В правій частині залежності (2.139) ми бачимо лише повні диференціали dH (ентальпії) та dS (ентропії). Очевидно, що і ліва частина цієї рівності також являє собою повний диференціал. Це свідчить про те, що вільна енергія системи в процесах при постійному тиску, або ізобарний потенціал (він же потенціал Гіббса) є характеристичною термодинамічною функцією, або функцією стану термодинамічної системи.

³² Gibbs, Josiah Willard, 1839 – 1903, визначний теоретик термодинамічних методів, визнаний одним з найвидатніших вчених 19-го століття у Сполучених Штатах Америки.

Відповідно до наведеного, виконання роботи (в ізобарно-ізотермічному процесі) можливе за рахунок зменшення ізобарного потенціалу:

$$A_p \leq -\Delta G. \quad (2.140)$$

При цьому, в залежності (2.140):

знак « = » відноситься до зворотних процесів: $A_p = -\Delta G$;

знак « < » відноситься до незворотних самочинних процесів $A_p < -\Delta G$.

Тепер, так само як і в попередньому випадку, уявімо собі, що в термодинамічній системі при постійному тиску самочинно і незворотно відбувається процес, в результаті якого ніяка робота не виконується, тобто: $A_p = 0$. Тоді буде справедливою залежність $0 \leq -\Delta G$, або інакше:

$$\Delta G \leq 0. \quad (2.141)$$

Отримана нерівність (2.141) спонукає до важливого висновку: *в ізольованій термодинамічній системі, яка перебуває при постійному тиску, в усіх зворотних процесах ізобарний потенціал (вільна енергія) залишається незмінним ($\Delta G = 0$), а при всіх самочинних незворотних процесах – зменшується ($\Delta G < 0$).*

Звідси витікає дуже важливий критерій можливості (чи неможливості) термодинамічних процесів: *в термодинамічній системі, яка перебуває при постійному тиску, самочинно протікають тільки такі процеси, які супроводжуються зменшенням вільної енергії (ізобарного потенціалу) системи.*

Очевидно, що коли всі самочинні процеси відбудуться (а кожен з них, як щойно зазначалося, супроводжується зменшенням ізобарного потенціалу) ізобарний потенціал системи прийме деяке мінімально можливе для даних умов значення: $G_{сист} = \min$.

Очевидно також, що одержати будь-яку роботу від термодинамічної системи, яка перебуває (працює) при постійному тиску, можна за рахунок зменшення ізобарного потенціалу системи. При цьому, максимальне значення робо-

ти $(A_p)_{max}$ має місце для зворотного процесу і дорівнює воно саме цьому зменшенню ізобарного потенціалу:

$$(A_p)_{max} = -\Delta G. \quad (2.142)$$

Для самочинного незворотного процесу значення роботи буде меншим за це максимальне значення в зв'язку з неминучим безповоротним розсіюванням частини енергії.

Подальші дослідження виявили, що ці, на перший погляд, схоластичні судження про роботу ідеалізованих термодинамічних процесів в абстрактних термодинамічних системах насправді відіграють дуже суттєву роль у термодинамічному аналізі хімічних процесів, з огляду на енергетичні ефекти, які їх супроводжують. В подальшому викладі ми з подивом побачимо, як ці, нібито далекі від реалізму, математичні вправи приведуть нас до конкретних результатів, які дозволять судити про можливість, чи неможливість, взаємодій різних учасників реакційної зони зварювання, прогнозувати хімічний склад певних областей реакційної зони, концентрації учасників, і компетентно судити про майбутню якість зварного шва, створюючи достовірні математичні моделі. Але про все по порядку.

2.6. Хімічна спорідненість речовин та хімічний потенціал

2.6.1. Про хімічну спорідненість речовин

Хімічною спорідненістю називають здатність речовин вступати у взаємодію з утворенням нових речовин.

Відповідно до загальноприйнятої зараз атомістичної теорії будови речовин, всі вони складаються з дуже великої кількості дуже малих однотипних часток – атомів (прості речовини, або хімічні елементи), або комбінацій атомів: молекул (складні речовини). Утворюючи речовину, атоми (або молекули) пов'язуються між собою специфічними зв'язками, які в кожному конкретному випадку можуть мати зовсім різну природу, але об'єднуються загальною назвою «хімічні зв'язки» [26]. При хімічній взаємодії, коли з одних речовин утво-

рюються інші, деякі хімічні зв'язки руйнуються, а деякі інші утворюються заново. Термодинамічний метод аналізу дає в цьому випадку унікальну можливість повністю абстрагуватися від справжньої природи хімічних зв'язків в тому чи іншому випадку, але обмежитися лише їх енергетичними ефектами.

Розглядаючи з такої точки зору хімічні взаємодії, признаємо очевидним, що чим більшу енергію потрібно докласти (виконати роботу) для руйнування хімічного зв'язку, тим більша величина хімічної спорідненості.

З іншого боку, так само очевидно й те, що чим більша енергія виділяється при утворенні хімічного зв'язку, тим міцніший цей зв'язок.

Цей простий логічний ланцюжок першим помітив голландський фізико-хімік ван'т-Гофф³³. Він же першим запропонував використати максимальну роботу хімічної реакції як міру хімічної спорідненості речовин, виходячи з наведеної вище тези про необхідність виконання роботи для руйнування хімічного зв'язку [27].

Таким чином, для того щоб визначити (кількісно!) величину хімічної спорідненості речовин, потрібно знайти максимальну роботу хімічної реакції взаємодії цих речовин. Це неважко зробити, ґрунтуючись на попередньому викладі, де було показано, що максимальна робота дорівнює зменшенню вільної енергії (термодинамічного потенціалу) системи:

- ізохорного потенціалу (F), для процесів, які протікають при постійному об'ємі: $V = \text{const}$, $A_V = -\Delta F$.
- ізобарного потенціалу (G), для процесів, які протікають при постійному тиску: $p = \text{const}$, $A_p = -\Delta G$.

Крім того, вище доводилося, що термодинамічні потенціали є характеристичними термодинамічними функціями (функціями стану термодинамічної системи), отже, їх зміна не залежить від шляху, яким система переходить від одного положення до іншого. Під шляхами переходу системи від одного поло-

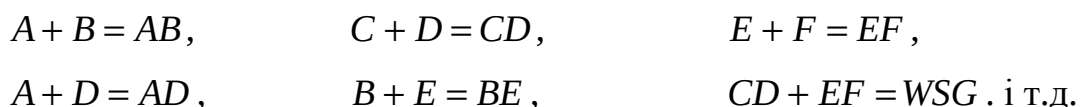
³³ Jacobus Henricus (Henry) van 't Hoff; 1852 – 1911, голландський фізик і хімік, лавреат Нобелівської премії з хімії 1901 року «на знак визнання величезної важливості відкриття законів хімічної динаміки і осмотичного тиску в розчинах»

ження до іншого можуть розумітися будь-які процеси – термодинаміка – наука феноменологічна. Внутрішня суть процесів виводить за рамки термодинамічного аналізу. «Будь-які процеси» – це й хімічні взаємодії теж. Адже ніщо не заважає оголосити речовини, які вступають у хімічну взаємодію, термодинамічною системою, а саму таку взаємодію (точніше, її енергетичну складову) – термодинамічним процесом. Це зайвий раз підкреслює справедливість застосування термодинамічного методу до суто хімічних процесів.

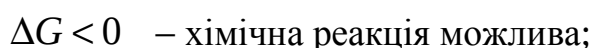
Отже, зменшення вільної енергії (термодинамічного потенціалу) системи реагуючих речовин (між якими відбуваються хімічні взаємодії) є мірою їх хімічної спорідненості.

Для умов постійного тиску (а саме такі умови в переважній більшості випадків мають місце при зварюванні) мірою хімічної спорідненості буде служити зменшення ізобарного потенціалу системи реагуючих речовин в результаті взаємодії.

Для логічної довершеності цієї тези розглянемо, як приклад, ізольовану термодинамічну систему декількох умовних хімічних речовин (A, B, C, D, E, F , і т.д.), які, будучи змішані при певній температурі разом, можуть вступати в хімічні реакції одна з одною:



Очевидно, що з усього можливого розмаїття хімічних взаємодій між цими речовинами ймовірні лише ті реакції, результатом яких буде зменшення термодинамічного потенціалу (в зварювальних умовах, які, зазвичай, характеризуються постійним тиском, це ізобарний потенціал, або потенціал Гіббса, G , відповідно, його зміна ΔG). А з тих реакцій, які можливі, активніше будуть протікати такі, у яких абсолютна величина зменшення ізобарного потенціалу – найбільша. Отже, критерієм ймовірності та інтенсивності хімічної взаємодії речовин є зміна ізобарного потенціалу системи цих речовин в результаті взаємодії між ними, яка може бути зведена до двох простих правил:



$|\Delta G| = \max$ – хімічна реакція найпродуктивніша з можливих.

Користуючись такими простими двома правилами завжди можна навести певний порядок у тому хаосі, який, здавалося б, панує в реакційній зоні зварювання, де присутні десятки різних речовин, причому, з точки зору класичної хімії – кожне може взаємодіяти з кожним, і продукти цих взаємодій також можуть продукувати взаємодії, як між собою, так і з попередніми учасниками.

2.6.2. Розрахунки приросту ізобарного потенціалу. Формула Уліха

Практичне знаходження величини приросту ізобарного потенціалу деякої системи речовин, які знаходяться у хімічній взаємодії між собою, виконаємо ґрунтуючись на визначенні ізобарного потенціалу (залежність 2. 138) і маючи на увазі те, що будь-яка хімічна взаємодія, якщо вона аналітично досліджується, може бути записана у вигляді хімічного рівняння (рівняння хімічної реакції).

Відповідно до визначення $G = H - TS$, ізобарним потенціалом називається вільна енергія, як різниця між повною енергією системи (H) і зв'язаною енергією (S). В результаті розгляду хімічної реакції, як термодинамічної системи, ми спостерігаємо (розраховуємо) зміни функцій стану системи G , H , S – як різницю їх значень до протікання хімічної реакції (в стані 1) і після хімічної реакції (в стані 2), див. рис. 2.10.

Якщо хімічна взаємодія відбувається при стандартних термодинамічних умовах ($p = 101325$ Па, $T = 298$ К), тоді для розрахунку використовуються табличні значення термодинамічних функцій реагуючих речовин:

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}, \quad (2.143)$$

де ΔH_{298} – зміна ентальпії в результаті реакції (тепловий ефект) – обчислюється як різниця сум ентальпій утворення кінцевих речовин (за рівнянням хімічної реакції) та сум ентальпій утворення початкових речовин:

$$\Delta H_{298} = \sum \Delta H_{\text{кін}} - \sum \Delta H_{\text{поч}}, \quad (2.144)$$

ΔS_{298} – зміна ентропії в результаті реакції – обчислюється як різниця сум ентропій кінцевих речовин і сум ентропій початкових речовин:

$$\Delta S_{298} = \sum S_{\text{кін}} - \sum S_{\text{поч}}, \quad (2.145)$$

T – температура (в даному випадку це 298,16 K).

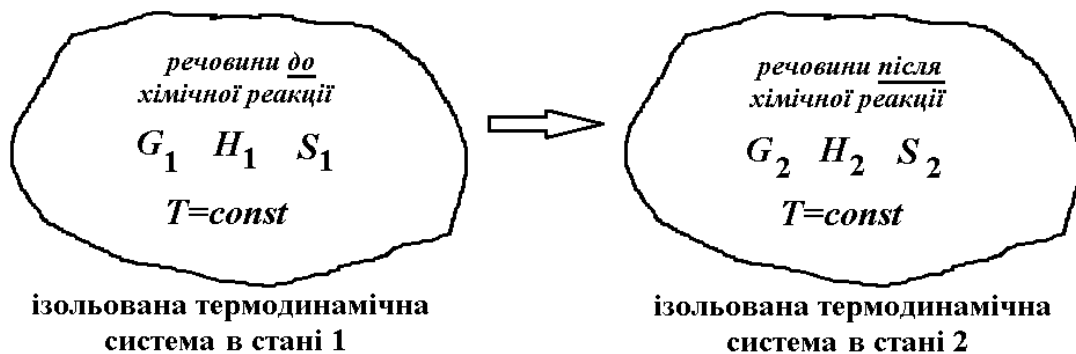


Рис. 2.10. Схема хімічної реакції, як феноменологічного явища термодинамічного процесу

Ентальпії та ентропії утворення речовин при стандартних термодинамічних умовах визначаються експериментально і наводяться в довідниках. При цьому не забуваймо, що ентальпії утворення хімічних елементів при стандартних термодинамічних умовах прийняті рівними нулю.

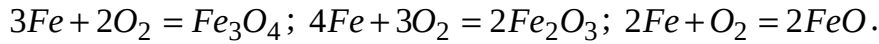
Особливо слід пам'ятати, що *ентальпія та ентропія є екстенсивними властивостями, залежними від кількості речовини*. Довідкові таблиці складаються для одиниці речовини – в хімічній термодинаміці це, як правило, один моль. Тому, перед виконанням обчислень потрібно кількісні виміри маси реагуючих речовин перевести в молярні одиниці, а в *рівнянні хімічної реакції старанно урівняти кількості молів реагуючих речовин стехіометричними коефіцієнтами і потім враховувати ці коефіцієнти, обчислюючи суми ентальпій та ентропій*, відповідно, домножуючи табличне значення ентальпії, чи ентропії, на кількість молів згідно коефіцієнту, який зазначений в рівнянні хімічної реакції. У випадку, якщо порівнюються між собою кілька реакцій, потрібно спочатку вибрати (або призначити) речовину, на один моль якої будуть проводитися розрахунки. В протилежному випадку результати порівняння можуть бути не завжди коректними.

Приклад 2.1

Визначте, який з окислів заліза ймовірніше утворюється при температурі 298 K?

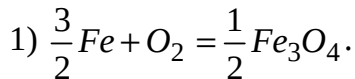
Розв'язок: залізо може утворювати з киснем різні сполуки [28], з них найбільш стійкими є три Fe_3O_4 , Fe_2O_3 і FeO .

Взаємодія відбувається за такими реакціями:



Для того, щоб ці реакції можна було коректно порівнювати між собою, потрібно привести їх до однотипного виду. В реакціях, учасником яких є кисень, коректність співставлень досягається приведенням розрахунків до одного моля кисню³⁴. Отже, перетворимо стехіометричні коефіцієнти таким чином, щоб в кожній з наведених реакцій фігурував один моль кисню і знайдемо для кожної реакції зміну ізобарного потенціалу (із залежності 2. 143) і потім, керуючись отриманими значеннями, прийmemo рішення, яка з реакцій ймовірніша.

Розглянемо кожну з цих реакцій окремо, користуючись табличними даними (див. Додаток Г) значень ентальпій та ентропій:

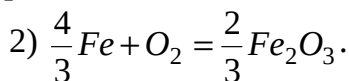


Знайдемо зміну ентальпії та ентропії в результаті цієї реакції згідно залежностей (2.144) та (2.145), враховуючи число молів кожного з учасників реакції:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= \frac{1}{2}(\Delta H_{298})_{Fe_3O_4} - \left[\frac{3}{2}(\Delta H_{298})_{Fe} + (\Delta H_{298})_{O_2} \right] = \\ &= \frac{1}{2}(-1117700) - \left[\frac{3}{2} \cdot 0 + 0 \right] = -558850 \text{ Дж/моль.} \\ \Delta S_{298} &= \frac{1}{2}(S_{298})_{Fe_3O_4} - \left[\frac{3}{2}(S_{298})_{Fe} + (S_{298})_{O_2} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \cdot 151,46 - \left[\frac{3}{2} \cdot 27,15 + 205,03 \right] = -170,025 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K).} \end{aligned}$$

Отже, для першої реакції зміна ізобарного потенціалу буде $(\Delta G_{298})_{Fe_3O_4} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} = -558850 - 298 \cdot (-170,025) \approx -508000 \text{ Дж/моль}$

Аналогічним чином знайдемо зміни відповідних функцій для двох інших реакцій:



$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= \frac{2}{3}(\Delta H_{298})_{Fe_2O_3} - \left[\frac{4}{3}(\Delta H_{298})_{Fe} + (\Delta H_{298})_{O_2} \right] = \\ &= \frac{2}{3} \cdot (-821320) - \left[\frac{4}{3} \cdot 0 + 3 \cdot 0 \right] = -547546 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

³⁴ Кількісні співвідношення за участю кисню (O_2) традиційно розглядаються на один моль кисню. В даному випадку можна було виконати розрахунки і на один моль заліза (Fe), але тоді неможливо було б порівняти інтенсивність його окислення з іншими хімічними елементами.

$$\Delta S_{298} = \frac{2}{3}(S_{298})_{Fe_2O_3} - \left[\frac{4}{3}(S_{298})_{Fe} + (S_{298})_{O_2} \right] =$$

$$= \frac{2}{3} \cdot 89,96 - \left[\frac{4}{3} \cdot 27,15 + 205,03 \right] = -181,26 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

Отже, для другої реакції зміна ізобарного потенціалу буде
 $(\Delta G_{298})_{Fe_2O_3} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} = -547546 - 298 \cdot (-181,26) \approx -494000 \text{ Дж/моль}.$

3) $2Fe + O_2 = 2FeO$.

$$\Delta H_{298} = 2(\Delta H_{298})_{FeO} - [2(\Delta H_{298})_{Fe} + (\Delta H_{298})_{O_2}] =$$

$$= 2 \cdot (-263680) - [2 \cdot 0 + 0] = -527360 \text{ Дж/моль}.$$

$$\Delta S_{298} = 2(S_{298})_{FeO} - [2(S_{298})_{Fe} + (S_{298})_{O_2}] =$$

$$= 2 \cdot 58,79 - [2 \cdot 27,15 + 205,03] = -141,75 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

Отже для третьої реакції зміна ізобарного потенціалу буде
 $(\Delta G_{298})_{FeO} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} = -527360 - 298(-141,75) \approx -485000 \text{ Дж/моль}$

Відповідь: порівнюючи результати обчислень для трьох наведених реакцій робимо такі висновки:

1. Кожна з наведених реакцій окислення заліза можлива при температурі 298 К (тому що для всіх реакцій $\Delta G < 0$);
2. Найбільш ймовірною при вказаній температурі (298 К) є перша з наведених реакцій (утворення закису-окису заліза Fe_3O_4), тому що вона супроводжується самим значним за абсолютною величиною зменшенням ізобарного потенціалу: $\Delta G_1 < \Delta G_2 < \Delta G_3$:
 $-508 \text{ кДж} < -494 \text{ кДж} < -485 \text{ кДж}.$

При будь-якій іншій поточній температурі термодинамічної системи T , яка відмінна від стандартної термодинамічної температури (при умові постійного тиску $p = 101325 \text{ Па}$), методика визначення зміни ізобарного потенціалу ΔG_T , ґрунтована на залежності (2.138: $G = H - TS$), не зміниться, але дещо видозміняться її учасники – всі вони тепер повинні бути обчислені для заданої температури T :

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T, \quad (2.146)$$

де ΔH_T – зміна ентальпії в результаті хімічної реакції;

ΔS_T – зміна ентропії в результаті хімічної реакції;

T – температура, при якій відбувається реакція (за абсолютною шкалою температур, К).

При обчисленні зміни ентальпії та ентропії реагуючих речовин в результаті хімічної реакції потрібно знати і враховувати залежність цих параметрів від тем-

ператури, при якій відбувається реакція. Вище було показано (залежності 2. 54 і 2. 117), що і ентальпія, і ентропія термодинамічної системи при будь-якій температурі (більшій за стандартну термодинамічну, 298,16 K) можуть бути подані у вигляді двох доданків, один з яких характеризує ці показники в інтервалі температур від абсолютного нуля до стандартної термодинамічної температури (0...298), а другий – від стандартної температури до заданої температури T (298... T):

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (2.147)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.148)$$

де ΔC_p – зміна теплоємності системи в результаті хімічної реакції.

Вирази (2.147) і (2.148) використаємо в залежності (2.146) для визначення зміни ізобарного потенціалу, одержимо:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - \Delta S_{298}T + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.149)$$

Отриманий вираз (2.149) є універсальним і при наявності функцій температурних залежностей теплоємностей реагуючих речовин ($\Delta C_p = f(T)$) цілком може бути використаний для обчислень зміни ізобарного потенціалу будь-яких хімічних реакцій при будь-яких температурах (звичайно ж більших за 298 K).

Істотним обмеженням для раціонального застосування виразу (2.149) в практичних обчисленнях є необхідність встановлення функціональних залежностей теплоємності від температури. Залежності ці досить складні (див. вище п. 4) і їх поява під знаками інтегралів у рівнянні (2.149) робить його вирішення проблематичним.

Але, з іншого боку, в інтервалі температур, характерних для реакційної зони зварювання (а це, здебільшого, в інтервалі від температури плавлення до температури кипіння зварюваних матеріалів), теплоємність типових реагентів реакційної зони зварювання, хоча й залежить певним чином від температури,

але змінюється при цьому ненабагато (див. вище Рис. 2.8. Температурна залежність теплоємності металів (схематично))

Це дає змогу в інженерних розрахунках для спрощення обчислень вважати теплоємність не залежною від температури $\Delta C_p = \text{const}$. В цьому випадку інтеграли у виразі (2.149) легко розкриваються (постійна виноситься з-під знаку інтеграла) і, після нескладних перетворень, отримаємо:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - \Delta S_{298} T - \Delta C_{p298} T \left(\int_{298}^T \frac{1}{T} dT - \frac{1}{T} \int_{298}^T dT \right). \quad (2.150)$$

Вираз в дужках, для спрощення формули, позначимо як деякий особливий множник M_0 . Після такого вдосконалення отримаємо рівняння, придатне для практичних розрахунків у невеликих температурних інтервалах, відоме у колах зварювальних інженерів і дослідників як формула Уліха³⁵:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - \Delta S_{298} T - \Delta C_{p298} T M_0. \quad (2.151)$$

де T – температура, для якої обчислюється зміна ізобарного потенціалу (абсолютна, за шкалою Кельвіна);

ΔH_{298} – зміна ентальпії реагуючих речовин в результаті реакції між ними, яка умовно проводиться при стандартній термодинамічній температурі (298 К), і обчислюється згідно рівнянню хімічної реакції (з врахуванням числа молів кожного реагенту) із залежності (2.144), використовуючи табличні значення ентальпій утворення реагентів:

$$(\Delta H_{298} = \sum \Delta H_{\text{кін}} - \sum \Delta H_{\text{поч}});$$

ΔS_{298} – зміна ентропії реагуючих речовин в результаті реакції між ними, яка умовно проводиться при стандартній термодинамічній температурі (298 К), і обчислюється згідно рівнянню хімічної реакції (з врахуванням числа молів кожного реагенту) із залежності (2.145), використовуючи табличні значення ентропій утворення реагентів:

$$(\Delta S_{298} = \sum S_{\text{кін}} - \sum S_{\text{поч}});$$

³⁵ Uhlig Egon, 1929 – 2009, професор кафедри неорганічної хімії (з 1962 року, з 1995 – почесний професор) Університету в Єні, НДР/ФРН

ΔC_{p298} – зміна теплоємності реагуючих речовин в результаті реакції між ними, яка умовно проводиться при стандартній термодинамічній температурі (298 K), і обчислюється згідно рівнянню хімічної реакції (з врахуванням числа молів кожного реагенту), використовуючи табличні значення ентропій утворення реагентів:

$$\Delta C_{p298} = \sum C_{p_{кін}} - \sum C_{p_{поч}}, \quad (2.152)$$

де $\sum C_{p_{кін}}$ – сума теплоємностей кінцевих речовин (табличні величини);

$\sum C_{p_{поч}}$ – сума теплоємностей початкових речовин (табличні величини);

M_0 – множник, залежний від температури³⁶:

$$M_0 = \int_{298}^T \frac{1}{T} dT - \frac{1}{T} \int_{298}^T dT = \ln \frac{T}{298,16} + \frac{298,16}{T} - 1. \quad (2.153)$$

Результатом обчислень за формулою (2.151) буде значення зміни ізобарного потенціалу системи речовин в результаті хімічної реакції між ними при заданій температурі T і постійному тиску (зазвичай це нормальний атмосферний тиск $p = 101325$ Па, який в ряді випадків може прийматися рівним одиниці).

Абсолютне (по модулю) значення зміни ізобарного потенціалу $|\Delta G_T|$ покаже (кількісно) величину хімічної спорідненості між речовинами, а знак вкаже напрямок хімічної реакції. Якщо:

$\Delta G_T < 0$ – хімічна реакція протікає в прямому напрямку (так, як вона записана);

$\Delta G_T > 0$ – хімічна реакція протікає в зворотному напрямку;

$\Delta G_T = 0$ – реакція знаходиться в рівновазі.

Наприклад, нехай при заданій температурі T відбуваються деякі хімічні реакції, для яких відома зміна ізобарного потенціалу:

$$1) A + B = AB, \quad \Delta G_T = -200 \text{ кДж},$$

$$2) C + D = CD, \quad \Delta G_T = +400 \text{ кДж},$$

³⁶ В Додатку Д наведено деякі найбільш вживані значення коефіцієнту M_0

$$3) E + F = EF, \quad \Delta G_T = -300 \text{ кДж.}$$

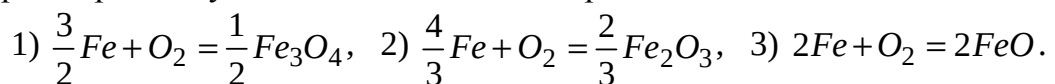
В світлі викладеного це означає, що при заданій температурі в прямому напрямку протікають перша і третя реакції, причому третя є найбільш ймовірною.

Друга з представлених реакцій може протікати лише в зворотному напрямку. Справді, якщо її записати $CD = C + D$, то результат обчислень за наведеними формулами буде зворотний від вказаного в п. 2 ($\Delta G_T = -400 \text{ кДж}$), що підтверджує заявлену тезу.

Приклад 2.2

Визначте, який з окислів заліза найімовірніше утворюється при температурі 1000 К і 2000 К.

Рішення: вище (Приклад 2.1) було показано, що залізо з киснем може утворити три сполуки за такими хімічними реакціями:



Для того, щоб узнати, яка з цих реакцій ймовірніша при заданих температурах, знайдемо для кожної з них за формулою Уліха (2.151) зміну ізобарного потенціалу при вказаних температурах. При цьому скористаємось вже відомими для цих реакцій даними про зміни ентальпії та ентропії (див. Приклад 2.1) а зміну теплоємності знайдемо за формулою (2.152), користуючись табличними значеннями теплоємностей речовин з Додатку Г:

Для першої реакції:

$$\begin{aligned} \Delta C_{p_{298}} &= \frac{1}{2} (C_{p_{298}})_{Fe_3O_4} - \left[\frac{3}{2} (C_{p_{298}})_{Fe} + (C_{p_{298}})_{O_2} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \cdot 143,4 - \left[\frac{3}{2} \cdot 25,23 + 29,36 \right] = 4,5 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Для другої реакції:

$$\begin{aligned} \Delta C_{p_{298}} &= \frac{2}{3} (C_{p_{298}})_{Fe_2O_3} - \left[\frac{4}{3} (C_{p_{298}})_{Fe} + (C_{p_{298}})_{O_2} \right] = \\ &= \frac{2}{3} \cdot 103,7 - \left[\frac{4}{3} \cdot 25,23 + 29,36 \right] = 6,13 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Для третьої реакції:

$$\begin{aligned} \Delta C_{p_{298}} &= 2(C_{p_{298}})_{FeO} - \left[2(C_{p_{298}})_{Fe} + (C_{p_{298}})_{O_2} \right] = \\ &= 2 \cdot 48,12 - [2 \cdot 25,23 + 29,36] = 16,42 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Тепер обчислимо зміну ізобарного потенціалу для кожної реакції при заданих температурах. Значення коефіцієнту M_0 беремо з Додатку Д: при $T = 1000 \text{ К}$ $M_0 = 0,508$; при $T = 2000 \text{ К}$ $M_0 = 1,052$. Отже, одержимо:

При $T = 1000 \text{ К}$

$$(\Delta G)_{Fe_3O_4} = -558850 - 1000 \cdot (-170,0) - 1000 \cdot 4,5 \cdot 0,508 \approx -391000 \text{ Дж.}$$

$$(\Delta G)_{Fe_2O_3} = -547546 - 1000 \cdot (-181,26) - 1000 \cdot 6,13 \cdot 0,508 \approx -369400 \text{ Дж.}$$

$$(\Delta G)_{FeO} = -527360 - 1000 \cdot (-141,75) - 1000 \cdot 16,42 \cdot 0,508 \approx -394000 \text{ Дж.}$$

При $T = 2000 \text{ К}$

$$(\Delta G)_{Fe_3O_4} = -558850 - 2000 \cdot (-170,0) - 2000 \cdot 4,5 \cdot 1,052 \approx -228000 \text{ Дж.}$$

$$(\Delta G)_{Fe_2O_3} = -547546 - 2000 \cdot (-181,26) - 2000 \cdot 6,13 \cdot 1,052 \approx -198000 \text{ Дж.}$$

$$(\Delta G)_{FeO} = -527360 - 2000 \cdot (-141,75) - 2000 \cdot 16,42 \cdot 1,052 \approx -278400 \text{ Дж.}$$

Відповідь: підсумовуючи, робимо такі висновки:

1. Всі наведені реакції відбуваються самочинно при всіх заданих температурах (в усіх випадках отримано значення зміни ізобарного потенціалу менше нуля, $\Delta G < 0$);

2. Найбільш ймовірною при обох заданих температурах є реакція утворення оксиду двовалентного заліза FeO , тому що вона супроводжується самим значним за абсолютною величиною зменшенням ізобарного потенціалу:

- при 1000 К: $-394000 < -391000 < -369400$;
- при 2000 К: $-278400 < -228000 < -198000$.

Результати розв'язку прикладу 2.2. можливо уточнити: більш детальну інформацію про те, яка саме реакція ймовірніша при тій чи іншій температурі, можна отримати побудувавши графіки залежностей зміни ізобарного потенціалу від температури $\Delta G = f(T)$. Такі графіки для вказаних у цьому прикладі реакцій побудовані на рис. 2.11.

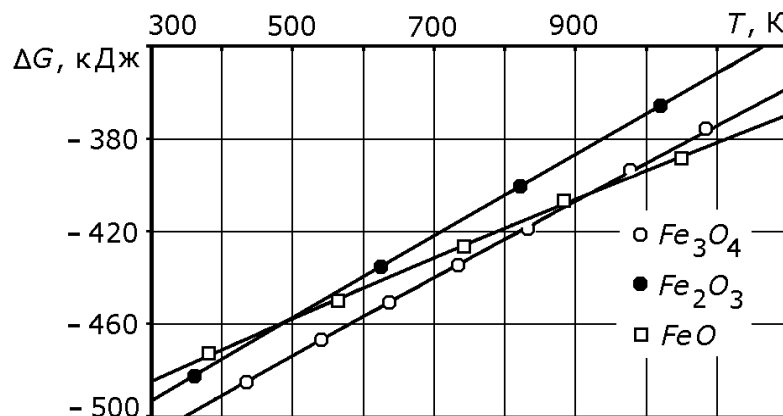


Рис. 2.11. Температурні залежності зміни ізобарного потенціалу $\Delta G = f(T)$ хімічних реакцій утворення різних оксидів заліза.

Можемо бачити як реакція утворення закису заліза FeO з найменш ймовірної при температурах, менших за $\sim 500 \text{ К}$ стає найбільш ймовірною при тем-

пературах, більших за ~ 920 К. В той же час реакція утворення оксиду Fe_2O_3 є менш ймовірною при будь-яких температурах.

Принагідно зазначимо, що розв'язок прикладів 1 і 2 показує, як зміна одного з параметрів стану (в даному випадку – температури) радикально міняє хімічний склад системи: при температурі до ~ 500 К переважно утворюється оксид заліза Fe_3O_4 , а при температурі вище за ~ 920 К – закис заліза FeO . Тому в подальшому, аналізуючи процеси в реакційній зоні зварювання, при розгляді взаємодії заліза з киснем, ми завжди будемо обмежуватися лише закисом заліза FeO , з огляду на те, що найбільша ймовірність утворення саме його при високих температурах вже доведена.

Викладені закономірності хімічних взаємодій стосовно зміни ізобарного потенціалу справедливі для випадку, коли у взаємодію вступають чисті речовини. Якщо реакції протікають в умовах, коли концентрації реагуючих речовин не дорівнюють одиниці (у розчинах, або в сумішах), тоді термодинамічний аналіз таких процесів значно ускладнюється. Розглянемо можливі шляхи подолання таких ускладнень.

2.6.3. Узагальнене рівняння Гіббса

Американський фізико-хімік Джошуа Віллард Гіббс, достойний син свого батька (Джошуа Віллард Гіббс-старший – професор теології), завдяки блискучій освіті, яку отримав у найкращих привілейованих навчальних закладах свого часу (*Hopkins Grammar School* і потім *Yale University*), прославився тим, що більшу частину відкриттів і винаходів знайшов «на кінчику пера», застосовуючи до емпірики тогочасної науки найвищі рівні абстрагованості та дедуктивний математичний метод. Одним з таких досягнень є й узагальнене рівняння, назване пізніше його іменем. Нижче відтворена методика виведення цього рівняння, корисна фахівцям будь-якого профілю, як приклад краси і сили дедуктивного методу.

Нагадаємо ще раз, що відповідно до визначення ізобарного потенціалу він є вільна енергія системи, тобто різниця між повною енергією (яка може бу-

ти перетворена в роботу) і зв'язаною енергією (яка не може бути перетворена в роботу).

$$G = H - T S, \quad (2.154)$$

де H – повна внутрішня енергія системи (для умов постійного тиску ($p = \text{const}$) це ентальпія);

TS – зв'язана енергія: T – температура, S – ентропія.

Ентальпія визначається в термодинаміці, як сума внутрішньої енергії та роботи проти зовнішніх сил:

$$H = U + pV, \quad (2.155)$$

де U – внутрішня енергія, p – тиск, V – об'єм.

Всі перераховані вище параметри є неперервні функції. Крім того, внутрішня енергія, ентальпія та ентропія є характеристичні термодинамічні функції (їх зміна не залежить від шляху, яким система переходить з одного стану в інший і їхні диференціали є повними диференціалами). Це дає змогу, повністю абстрагуючись від реальної фізичної суті процесів, якою вона б не була (наприклад, це може бути й хімічна взаємодія теж), знайти тепер нескінченно малі величини приростів ізобарного потенціалу dG та ентальпії dH , диференціюючи залежності (2.154) та (2.155) відповідно до правил диференціювання. Одержимо наступні рівняння:

$$dG = dH - T dS - S dT; \quad (2.156)$$

$$dH = dU + p dV + V dp. \quad (2.157)$$

Результати диференціювання сумістимо в одному рівнянні, підставляючи dH з виразу (2.157) у вираз (2.156), буде:

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT. \quad (2.158)$$

З іншого боку, відповідно до Першого та Другого начал термодинаміки для рівноважного (зворотного) процесу справедливі такі залежності:

$$\delta Q = dU + p dV; \quad (2.159)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.160)$$

де Q – теплота, δQ не є повним диференціалом

З останньої рівності (2.160) виразимо приріст теплоти:

$$\delta Q = T dS. \quad (2.161)$$

У рівнянь (2.159) і (2.161) рівні ліві частини, отже, рівні й праві:

$$T dS = dU + p dV. \quad (2.162)$$

Тепер все отримане підставимо у вираз для приросту ізобарного потенціалу (2.158), буде

$$dG = dU + p dV + V dp - dU - p dV - S dT. \quad (2.163)$$

Після скорочень отримаємо вираз, відомий як рівняння Гіббса:

$$dG = -S dT + V dp \quad (2.164)$$

З рівняння Гіббса витікає два важливих висновки:

1. При постійному тиску: $p = \text{const}$, тоді $dp = 0$ і рівняння Гіббса перетворюється на: $dG = -S dT$, або інакше:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p=\text{const}} = -S. \quad (2.165)$$

Тобто: ентропію системи характеризує частинна похідна ізобарного потенціалу (із зворотним знаком) по температурі (при постійному тиску).

2. При постійній температурі: $T = \text{const}$, тоді $dT = 0$, і рівняння Гіббса перетворюється на: $dG = V dp$, або інакше:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T=\text{const}} = V. \quad (2.166)$$

Тобто: об'єм термодинамічної системи характеризується частинною похідною ізобарного потенціалу по тиску (при постійній температурі)

Підставивши у рівняння Гіббса (2.164) замість ентропії та об'єму їх значення з виразів (2.165) та (2.166), отримаємо узагальнене рівняння Гіббса:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.167)$$

Останній вираз (2.167) показує надзвичайно важливий для термодинаміки хімічних речовин і їх взаємодій висновок:

для термодинамічної системи з чистої речовини (яка не знаходиться у розчині або в суміші з іншими речовинами) приріст ізобарного потенціалу (dG) є сума частинних похідних ізобарного потенціалу (G) по параметрах системи, якими є температура (T) і тиск (p).

В подальшому викладі виведене тут щойно узагальнене рівняння Гіббса, крім естетичної насолоди красотою ума, який створив цей шедевр фізико-математичної дедукції, буде широко використовуватись, як для теоретизувань в області хімічних взаємодій в реакційній зоні зварювання, так і для практичних застосувань.

2.6.4. Про хімічний потенціал речовин

Термодинамічна система може не мати поверхонь розділу (гомогенна), але в той же час складатись з кількох речовин, як наприклад, розчини, або газові суміші. Очевидно, що кожна речовина, яка додається до такої суміші (або розчиняється в розчині) приносить з собою певну частину ізобарного потенціалу. Тому в цьому випадку приріст ізобарного потенціалу термодинамічної системи, який визначає узагальнене рівняння Гіббса, повинен бути доповнений відповідною долею кожної речовини:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right) dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_n} \right) dn_n. \quad (2.168)$$

Або інакше:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \sum_{i=1}^k \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) dn_i \right]. \quad (2.169)$$

де: n_i – число молів (молярна концентрація) i – тої речовини³⁷;

k – число речовин в системі.

Долю кожної речовини в прирості ізобарного потенціалу системи Джошуа В. Гіббс запропонував називати *хімічним потенціалом* цієї речовини (в даному розчині, або в даній суміші речовин).

Отже, хімічним потенціалом (μ_i) деякої i – тої речовини (в розчині або в суміші) *називається приріст ізобарного потенціалу системи речовин при переході в розчин одного моля цієї речовини при незмінних тиску, температурі і концентраціях інших речовин:*

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1 \dots n_n = \text{const}}. \quad (2.170)$$

Якщо застосувати ці визначення, то найбільш узагальнена форма запису рівняння Гіббса буде:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i). \quad (2.171)$$

В умовах рівноваги (для зворотного процесу), як показувалося вище, зміни ізобарного потенціалу не відбувається ($G = \text{const}$, $dG = 0$). З іншого боку, саме визначення поняття ізобарного потенціалу виведене з передумови ізобарно-ізотермічного процесу. А це означає, що температура і тиск є величинами постійними $T = \text{const}$, $p = \text{const}$, отже їх прирости рівні нулю: $dT = 0$ і $dp = 0$.

Якщо всі ці нулі підставити в рівняння Гіббса (2.171), отримаємо наступне:

$$\sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i) = 0. \quad (2.172)$$

З останньої рівності (2.172) робимо важливий висновок:

Якщо термодинамічна система кількох речовин перебуває в рівновазі при постійних температурі і тиску, тоді сума хімічних потенціалів цих речовин дорівнює нулю.

³⁷ Докладніше про концентрації речовин у розчинах та сумішах і про способи їх вираження описано в розділі 3

Відповідно до законів термодинаміки при протіканні нерівноважних (незворотних) самочинних процесів повинна виконуватись умова зменшення вільної енергії (ізобарного потенціалу) системи ($\Delta G < 0$), або в нескінченно малих приростах $dG < 0$.

Знову нагадаємо, що ізобарний потенціал, як такий, є показником ізобарно-ізотермічного процесу ($T = \text{const}$ і $p = \text{const}$, отже: $dT = 0$ і $dp = 0$). В цьому випадку два перших доданки в правій частині рівняння (2.171) перетворюються в нуль і, отже, якщо $dG < 0$, тоді повинна виконуватись умова:

$$\sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i) < 0. \quad (2.173)$$

Отримана нерівність (2.173) спонукає до важливого висновку стосовно термодинамічних систем, які складаються з кількох речовин (здатних взаємодіяти між собою): всякий самочинний процес (наприклад, хімічна реакція) за участю деякої речовини повинен супроводжуватись зменшенням хімічного потенціалу цієї речовини в системі. Або іншими словами:

критерієм можливості протікання самочинного (незворотного) процесу, наприклад, хімічної реакції, за участю певної речовини є зменшення хімічного потенціалу цієї речовини.

Отже, зменшення хімічного потенціалу речовини в результаті хімічної реакції характеризує здатність цієї речовини вступати у взаємодію з іншими речовинами в даній термодинамічній системі (розчині або суміші).

Викладене вище свідчить, що головним показником взаємодії (чи не взаємодії) речовин у розчинах, або в сумішах, є хімічний потенціал цих речовин.

2.6.5. Обчислення хімічного потенціалу

Обчислення хімічного потенціалу виконаємо, ґрунтуючись на рівнянні Дж. В. Гіббса (2.164): $dG = -SdT + Vdp$.

Для простоти розглянемо це на прикладі взаємодії речовин при постійній температурі в газовій фазі, оголосивши її ідеальним газом. В процесі, який від-

бувається при постійній температурі, $T = \text{const}$, відповідно, приріст температури відсутній: $dT = 0$, тоді приріст ізобарного потенціалу виражає залежність:

$$dG = V dP. \quad (2.174)$$

Тепер доречно згадати, що для ідеального газу справедливе рівняння Менделєєва-Клапейрона (для одного моля газу):

$$pV = RT, \quad (2.175)$$

де: R – універсальна газова постійна.

Із залежності (2.175) знайдемо об'єм:

$$V = \frac{RT}{p}. \quad (2.176)$$

І отриманий вираз (2.176) підставимо у залежність (2.174), одержимо:

$$dG = RT \frac{dp}{p}. \quad (2.177)$$

Рівняння (2.177) інтегруємо згідно Правил інтегрування [11]:

$$\int dG = \int RT \frac{dp}{p}. \quad (2.178)$$

Результатом інтегрування буде зміна (приріст) ізобарного потенціалу системи реагентів в результаті взаємодії між ними. Цей приріст виявиться складеним з двох доданків, тому що внаслідок процедури інтегрування з'являється деяка постійна:

$$\Delta G = RT \ln p + C. \quad (2.179)$$

Для того щоб знайти постійну інтегрування (C), необхідно задати деякі початкові умови. Найпростіший шлях знаходження постійної (C) досягається, якщо задати початковою умовою тиск досліджуваної речовини в газовій фазі, рівний зовнішньому ($p = p_0$), а останній, в свою чергу, прийняти рівним одиниці: при $p_0 = 1,0$ виявиться, що $\ln(1,0) = 0$.

Тоді справедлива рівність: $C = (\Delta G)_0$.

Отже, робимо висновок, що постійна інтегрування C в рівнянні (2.179) є деяке початкове значення зміни ізобарного потенціалу даної речовини $(\Delta G)_0$ в

умовах, коли її тиск визначає весь тиск термодинамічної системи, тобто дана речовина заповнює весь об'єм. Але це означає, що ніяких інших речовин в цьому об'ємі немає. Це дає можливість ідентифікувати постійну інтегрування $C = (\Delta G)_0$, як зміну ізобарного потенціалу у випадку, коли в реакцію вступає чиста речовина.

Таку зміну ізобарного потенціалу, коли в реакцію взаємодії вступає чиста речовина (не розведена ні розчином, ні сумішшю з іншими речовинами) назвемо хімічним потенціалом чистої речовини і позначимо його μ_i^0 :

$$\mu_i^0 = (\Delta G)_0. \quad (2.180)$$

Для стандартних термодинамічних умов це є таблична величина, або така, яку можна розрахувати за табличними значеннями термодинамічних функцій учасників реакції.

Якщо досліджувана речовина займає не весь об'єм термодинамічної системи, тобто, коли її концентрація (парціальний тиск p) менше одиниці: $p < 1,0$, тоді рівняння (2.179) виражає зміну (приріст) ізобарного потенціалу для випадку, коли в реакцію вступає не чиста досліджувана речовина, але розведена іншими (у розчині, або в суміші). Тобто, це якраз і буде хімічний потенціал цієї речовини в даному розчині, або в суміші з іншими речовинами (μ_i).

Отже, для розчину (або суміші) кількох речовин, коли концентрація складових визначається як деяка доля в загальному тиску всієї суміші (її виражає парціальний тиск p_i), хімічний потенціал μ_i кожної речовини буде складатися з двох доданків: перший з них є хімічним потенціалом цієї речовини в чистому

вигляді μ_i^0 (простіше кажучи, це ізобарний потенціал даної речовини у даній взаємодії), а другий – характеризує вплив концентрації:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(p_i). \quad (2.181)$$

Аналогічні судження можна застосувати для ідеального розчину³⁸, властивості якого з точки зору хімічної термодинаміки описуються закономірностями, подібними до ідеального газу. Головне в цьому випадку – відсутність взаємодії між частками (або можливість нехтування такими взаємодіями).

Тоді хімічний потенціал кожного компонента ідеального розчину може бути визначений так:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(n_i). \quad (2.182)$$

Нагадаємо, що в рівняннях (2.181) і (2.182) позначені:

μ_i – хімічний потенціал i -тої речовини;

μ_i^0 – хімічний потенціал i -тої речовини: чистої, не розведеної ні розчином ні сумішшю з іншими речовинами;

p_i – парціальний тиск (виразник концентрації) i -тої речовини в газовій фазі (якщо розглядається газова суміш, або взаємодія через газову фазу);

n_i – молярна концентрація i -тої речовини в розчині (якщо розглядаються взаємодії між компонентами розчину).

Звичайно, реальні умови взаємодії речовин, особливо при зварюванні, значно відрізняються від ідеальних газів та ідеальних розчинів. Але викладені тут закономірності, вперше зафіксовані свого часу Дж. В. Гіббсом, дають змогу хоча б якісно (і, в певній мірі, кількісно) судити про стан речовин в реакційній зоні зварювання, або можуть служити хорошим підґрунтям для розвитку теорій більш наближених до реального стану речей, які частково розглядаються в подальших розділах.

³⁸ Докладніше про розчини описано в розділі 3

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Яке визначення зварюванню дає термодинаміка?
2. Хто і коли винайшов і ввів у наукове користування термін «термодинаміка»?
3. Назвіть головні закони термодинаміки.
4. Чому для позначення Законів термодинаміки вживають термін «Начала»?
5. Які межі існують для використання універсальних принципів термодинаміки?
6. Сукупність яких показників називають стандартними термодинамічними умовами?
7. Якими є стандартні термодинамічні умови?
8. Які об'єкти підпадають під визначення «статистичне тіло»?
9. Дайте визначення Першого начала термодинаміки.
10. Якими є межі застосування Першого начала термодинаміки?
11. Чому Перше начало термодинаміки неможливо застосувати до мікроскопічних об'єктів?
12. Чому Перше начало термодинаміки неможливо застосувати до макроскопічних об'єктів?
13. Як формулюється наслідок Першого начала термодинаміки?
14. Що називають в термодинамічному аналізі «термодинамічною системою»?
15. Що називають в термодинамічному аналізі «навколишнім середовищем»?
16. Що називають в термодинамічному аналізі «контрольною поверхнею»?
17. Що називають в термодинамічному аналізі «ізолюваною системою»?
18. Що називають в термодинамічному аналізі «закритою системою»?
19. Що називають в термодинамічному аналізі «відкритою системою»?
20. Що називають в термодинамічному аналізі «гомогенною системою»?
21. Що називають в термодинамічному аналізі «гетерогенною системою»?
22. Що називають в термодинамічному аналізі параметром стану»?
23. Що називають в термодинамічному аналізі «фазою»?
24. Що називають в термодинамічному аналізі «екстенсивними параметрами»?
25. Що називають в термодинамічному аналізі «інтенсивними параметрами»?
26. Що називають в термодинамічному аналізі «внутрішніми параметрами»?
27. Що називають в термодинамічному аналізі «зовнішніми параметрами»?

28. Що називають в термодинамічному аналізі «процесом»?
29. Що називають в термодинамічному аналізі «речовиною»?
30. Що називають в термодинамічному аналізі «енергією»?
31. Які процеси відносять до зворотних?
32. Які процеси відносять до незворотних?
33. Чи може бути самочинний процес зворотнім і чому?
34. Наведіть математичне тлумачення Першого начала термодинаміки.
35. Сформулюйте Наслідок Першого начала термодинаміки.
36. Визначте роботу термодинамічної системи в ізохорному процесі.
37. Визначте роботу термодинамічної системи в ізобарному процесі.
38. Визначте роботу термодинамічної системи в ізотермічному процесі.
39. Визначте роботу термодинамічної системи в адіабатичному процесі.
40. Дайте визначення ентальпії?
41. Чому ентальпія є характеристичною термодинамічною функцією?
42. Як обчислюється ентальпія реальних речовин?
43. Для яких умов складені таблиці фізико-хімічних властивостей речовин?
44. Як знайти величину ентальпії утворення речовини при будь-якій, відмінній від стандартної температурі?
45. Чи можливий такий процес, результатом якого було б виконання роботи і повернення термодинамічної системи в початковий стан?
46. Як термодинаміка визначає тепловий ефект хімічних реакцій?
47. Сформулюйте Закон Гесса.
48. Наведіть наслідки Закону Гесса.
49. Чому, згідно з термодинамічними уявленнями, теплота утворення складної хімічної речовини дорівнює теплоті розпаду цієї речовини на складові?
50. Сформулюйте Закон Кірхгофа стосовно теплового ефекту хімічної реакції.
51. Дайте визначення поняття теплоємності речовин.
52. Чому показник теплоємності є таким важливим в термохімічних розрахунках?
53. Дайте визначення поняття теплоємності в ідеальних термодинамічних процесах.
54. Яке співвідношення пов'язує теплоємності термодинамічної системи в ізобарному і в ізохорному процесах?
55. Які закономірності визначають теплоємність одноатомних газів?

56. Які закономірності визначають теплоємність багатоатомних газів?
57. Які закономірності визначають теплоємність твердих тіл?
58. Які закономірності визначають теплоємність рідин?
59. Наведіть кілька визначень Другого начала термодинаміки.
60. Наведіть математичний вираз Другого начала термодинаміки.
61. В чому полягає суть циклу Карно?
62. Яким є головний висновок з аналізу циклу Карно стосовно коефіцієнту корисної дії ідеальної теплової машини?
63. Яким чином з аналізу циклу Карно виводяться поняття приведеної теплоти та ентропії?
64. Які логічні перешкоди існують щодо застосування поняття теплової смерті термодинамічної системи до всього спостережуваного світу?
65. Яким чином обчислюються значення зміни ентропії в термодинамічних процесах?
66. Дайте формулювання Теплової теореми Нернста.
67. На підставі яких суджень Тепловій теоремі Нернста присвоюють статус Третього начала термодинаміки?
68. Дайте математичний вираз термодинамічного потенціалу системи в ізохорному процесі.
69. Дайте математичний вираз термодинамічного потенціалу системи в ізобарному процесі.
70. Що називають вільною і зв'язаною енергією термодинамічної системи?
71. Наведіть термодинамічне визначення хімічної спорідненості.
72. Як обчислюється термодинамічний потенціал хімічних реагентів?
73. Як термодинаміка визначає ентальпії утворення хімічних елементів в стандартних термодинамічних умовах?
74. Наведіть математичний вираз формули Уліха. Для яких цілей вона використовується?
75. Назвіть складові частини формули Уліха. Як вони визначаються?
76. Дайте визначення хімічного потенціалу речовини в процесі з постійним тиском.
77. Чи може бути рівною нулю сума хімічних потенціалів реагуючих речовин?
78. Як обчислюється хімічний потенціал речовин?
79. В яких одиницях вимірюється хімічний потенціал речовин?

СПИСОК ПОСИЛАНЬ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Richard Fitzpatrick. Thermodynamics & Statistical Mechanics : An intermediate level course. Copyright © 1993, 1994, 1995, 1996, Nikos Drakos, Computer Based Learning Unit, University of Leeds. Copyright © 1997, 1998, 1999, Ross Moore, Mathematics Department, Macquarie University, Sydney. <https://farside.ph.utexas.edu/teaching/sm1/lectures/lectures.html>. (дата звернення: 05.06.2025).
2. Balmer, Robert T. Modern Engineering Thermodynamics. Elsevier Inc, © 2011 URL: <https://www.arma.org.au/wp-content/uploads/2017/03/Modern-EngineeringThermodynamics.pdf>. (дата звернення: 05.06.2025).
3. Карно С. Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу : В кн. : Второе начало термодинамики. М. : Гостеоретиздат, 1934. с. 15-61
4. Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. М. : Высшая школа, 1969.Т. I;1972.Т. II
5. Клаузиус Р. Механическая теория тепла. В кн. : Второе начало термодинамики. М. : Гостеоретиздат, 1934. с. 89-103
6. Андрійко О. О., Лісовська І. В. Хімічна термодинаміка : навчальний посібник. Київ : НТУУ КПІ, 2012. 208 с.
7. Давидов М. О. Курс математичного аналізу : ч. 1. Київ : Вища школа, 1990. 383 с.
8. Кох Б. А. Основы термодинамики металлургических процессов сварки. Л. Судостроение. 1975. 240 с.
9. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П. Загальний курс фізики. Т.1 Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. Київ : Техніка. 1999.
10. Бар'яхтар В. Г. Фізика (рівень стандарту, за навчальною програмою авторського колективу під керівництвом Локтева В. М.) : підруч. для 10 кл. закл. загал. серед. освіти / [В. Г. Бар'яхтар, С. О. Довгий, Ф. Я. Божинова, О. О. Кірюхіна]; за ред. В. Г. Бар'яхтара, С. О. Довгого. Харків : Вид-во Ранок, 2018. 272 с.
11. Давидов М. О. Курс математичного аналізу : ч. 2. Київ : Вища школа, 1991. 366 с.
12. Самсонов Г. В. (под ред.) Физико-химические свойства элементов : Справочник. Київ. Наукова думка, 1965. 263 с.
13. Термодинамические константы веществ. Вып. 1-5. М., Изд-во АН СССР, 1965-1973

14. Яворський Б. М., Детлаф А. А., Лебедев А. К. Довідник з фізики для інженерів та студентів вищих навчальних закладів : Переклад з 8-го переробл. і випр. вид. Т. : Навчальна книга. Богдан, 2007. 1040 с.
15. Feynman R. P., Leighton R. B., Sands M. The Feynman Lectures on Physics. Vol. 1., 1963
16. Тимирязев А. К. Кинетическая теория материи. М. : Учпедгиз, 1956. 506 с.
17. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М. : Наука, 1992. 478 с.
18. Білий О. В. Фізична хімія : навчальний посібник. Київ : Центр навчальної літератури, 2002.
19. Бродский А. И. Физическая химия : в двух томах. М. : Госхимиздат, 1948.
20. Полторак О. М. Лекции по химической термодинамике : общая и статистическая термодинамика. М. : Высшая школа, 1971. 269 с.
21. Шекспір Вільям. Король Лір. перекл. Юрій Андрухович. Київ : А-ба-ба-га-ла-ма-га, 2021, 240 с.
22. Второе начало термодинамики. М. : Гостеоретиздат, 1934. 487 с.
23. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М. : Metallurgia, 1976. 543 с.
24. Ерёмин Е. М. Основы химической термодинамики. М. : Машиностроение, 1986. 274 с.
25. Ericsson Jonn. Arrangement of Engine for Using Steam expansively. US 6844 A, Patented Nov. 6, 1849
26. Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. Киев : Вища школа, 1975. 304 с.
27. Hoff van't H. Études de Dynamique Chimique. Amsterdam. 1884. P. 237.
28. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Лєдовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія : підручник для студентів вищих навчальних закладів. Київ : Пед. преса, 2000. 784 с.

РОЗДІЛ 3. ТЕРМОДИНАМІЧНІ СИСТЕМИ І ЇХ ФАЗИ, ПРО БУДОВУ ФАЗ РЕАКЦІЙНОЇ ЗОНИ ЗВАРЮВАННЯ І ВЗАЄМОДІЮ МІЖ НИМИ

3.1. Термодинамічні аспекти хімічної рівноваги

Достеменно невідомо ще й досі, чи досягають хімічні реакції, можливі в реакційній зоні зварювання, стану рівноваги, чи не досягають. Суперечливі дані про це різних дослідників [1], [2], [3], [4], ін., не дають однозначних відповідей на це питання. Очевидно, що короткочасність взаємодій є суттєвою перешкодою для досягнення рівноваги. Але, з іншого боку, високі температури реагентів та наявність газової фази створюють сприятливі умови для швидкого протікання хімічних взаємодій. Тому в першому наближенні будемо вважати доцільним і раціональним розглядати хімічні взаємодії в реакційній зоні зварювання, як такі, що досягають стану рівноваги.

З огляду на це виглядає актуальним і необхідним застосування теорій про хімічну рівновагу [5] до процесів у реакційній зоні зварювання. Хоча, з точки зору формальної логіки, рівноважність таких процесів залишається поки що в полі припущень, а не доведених фактів.

3.1.1. Про рівновагу хімічних реакцій

Розглянемо деяку умовну зворотну хімічну реакцію, яка апріорі знаходиться в рівновазі. Стан рівноваги, не означає відсутності процесів, як це доводилося вище, але означає їх взаємну врівноваженість. Тобто, для хімічної реакції взаємно врівноваженими є два протилежно направлені процеси:

а) утворення речовин C і D з речовин A і B : $A + B \rightarrow C + D$;

б) утворення речовин A і B з речовин C і D : $C + D \rightarrow A + B$.

Зведемо ці два процеси до купи в одну зворотну хімічну реакцію, урівнявши в ній кількості молів умовних речовин A , B , C і D відповідними стехіометричними коефіцієнтами (a , b , c і d):



Застосуємо до реакції (3.183) відомий з хімії [6] закон діючих мас: *швидкість хімічної реакції пропорційна концентрації реагуючих речовин в степені рівний числу молів речовини, яка вступає в реакцію*. Тоді буде:

швидкість прямої реакції:

$$W_{\text{пряма}} = K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b; \quad (3.184)$$

швидкість зворотної реакції:

$$W_{\text{зворотна}} = K_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d, \quad (3.185)$$

де C_A, C_B, C_C, C_D – концентрації речовин, учасників реакції (A, B, C і D);

a, b, c, d – число молів кожної речовини (стехіометричні коефіцієнти);

K_1 – коефіцієнти пропорційності прямої реакції;

K_2 – коефіцієнти пропорційності зворотної реакції.

В умовах рівноваги швидкості реакції в прямому і в зворотному напрямках повинні бути однакові:

$$W_{\text{пряма}} = W_{\text{зворотна}}. \quad (3.186)$$

Рівність лівих частин залежностей (3.184) і (3.185) визначають і рівність їх правих частин, тобто:

$$K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = K_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d. \quad (3.187)$$

З рівняння (3.187) складемо пропорцію:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}. \quad (3.188)$$

В лівій частині рівності (3.188) бачимо відношення деяких постійних в даних умовах для заданої реакції величин (коефіцієнти пропорційності), отже – в лівій частині рівняння (3.188) значиться постійна величина ($\frac{K_1}{K_2} = \text{const}$). Але тоді й права частина цієї рівності (3.188) теж є постійною величиною:

$$\frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} = K_C \quad (3.189)$$

Постійна K_C називається константою рівноваги хімічної реакції і є однією з найважливіших характеристик будь-якої хімічної реакції.

Константа рівноваги хімічної реакції встановлює єдино можливе для даних умов співвідношення між концентраціями реагуючих речовин.

В залежності від того, при яких умовах протікає хімічна реакція і як саме виражаються концентрації реагуючих речовин, константа рівноваги може приймати різні значення. Тому розрізняють за індексацією:

K_C – константа рівноваги виражена через концентрації реагуючих речовин (така форма застосовується для хімічних взаємодій, які відбуваються при постійному об'ємі, наприклад у розчинах);

K_p – константа рівноваги виражена через парціальні тиски (така форма застосовується для хімічних взаємодій, які відбуваються при постійному тиску, наприклад у газовій фазі).

При розгляді хімічних реакцій в газовій фазі концентрацію реагентів прийнято виражати парціальним тиском (p_i).

Парціальним тиском називають долю (частину) тиску, який приходить до загального тиску газової суміші речовин на кожну i – ту речовину.

Для того, щоб виразити константу рівноваги через парціальні тиски, знайдемо спочатку концентрацію C_i кожного учасника реакції (i – того компонента):

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad (3.190)$$

де n_i – молярна доля i – того компонента в суміші реагентів;

V – загальний об'єм, який займають при визначеному тиску всі учасники взаємодії.

Застосуємо також рівняння Клапейрона – Менделєєва (докладніше див. розділ 2, п. 2.3.4), яке справедливе як для всієї суміші газів ($pV = RT$), так і для кожного окремого компонента, чия молярна доля в суміші n_i – відома:

$$p_i V = n_i R T . \quad (3.191)$$

З рівняння (3.191) виразимо молярну долю i – того компонента:

$$n_i = \frac{p_i V}{R T} . \quad (3.192)$$

Отриманий вираз (3.192) підставимо в рівняння (3.190), отримаємо:

$$C_i = \frac{p_i}{R T} . \quad (3.193)$$

Останню залежність використаємо для виразу концентрації кожної з речовин (A , B , C і D) у рівнянні (3.189), буде

$$K_C = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \cdot \frac{(RT)^a (RT)^b}{(RT)^c (RT)^d} . \quad (3.194)$$

Як бачимо, отриманий вираз (3.194) складається з двох співмножників, один з яких виражає співвідношення парціальних тисків реагуючих речовин, а другий – деяку постійну для заданих умов (при $T = const$) величину.

Очевидно, що співвідношення парціальних тисків є не що інше, як константа рівноваги хімічної реакції, але вже для процесів, які протікають при постійному тиску:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} , \quad (3.195)$$

де p_A , p_B , p_C , p_D – парціальні тиски учасників реакції A , B , C , D ;

a , b , c , d – число молів (стехіометричний коефіцієнт) кожного учасника реакції.

Очевидно також, що між константами рівноваги однієї й тієї ж реакції, вираженою в концентраціях (K_C) і вираженою в парціальних тисках учасників (K_p) справедлива залежність:

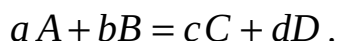
$$K_C = K_p \cdot \frac{(RT)^a (RT)^b}{(RT)^c (RT)^d} = K_p \cdot (RT)^{\Delta n} , \quad (3.196)$$

де $\Delta n = (a + b) - (c + d)$ – зміна числа молів реагуючих речовин в результаті хімічної реакції.

Якщо число молів в результаті хімічної реакції не змінюється: $\Delta n = 0$, або інакше: $a + b = c + d$, тоді має місце чисельна рівність констант рівноваги, виражених різними способами: $K_p = K_C$. Це дає змогу використовувати в обчисленнях (в одній формулі) як молярні концентрації реагентів C_i , так і парціальні тиски p_i , що значно спрощує розрахунки.

3.1.2. Рівняння ізоТЕРМИ хімічної реакції ван'т-Гоффа¹

Звернемося ще раз до умовної хімічної реакції (3.183), яка знаходиться в рівновазі в умовах постійного тиску ($p = \text{const}$) і деякої заданої (теж постійної) температури ($T = \text{const}$) (ізобарно-ізотермічний процес):



Якщо реакція знаходиться в рівновазі, то такий стан системи реагуючих речовин характеризується деяким постійним значенням ізобарного потенціалу (G), отже, зміни ізобарного потенціалу при цьому не відбувається: $\Delta G = 0$.

Але, як було показано вище, ізобарний потенціал системи є сума хімічних потенціалів всіх її компонентів: $\Delta G = \sum \mu_i dn_i$, оскільки хімічний потенціал, за визначенням, є доля кожного компонента в загальному прирості термодинамічного потенціалу системи: $\mu_i = \frac{dG}{dn_i}$.

Складемо таку суму хімічних потенціалів $\sum \mu_i dn_i$ для наведеної вище умовної хімічної реакції, як і в усіх інших подібних випадках: як суму значень хімічного потенціалу кінцевих речовин мінус суму значень хімічного потенціалу початкових речовин (справді, навіть примітивна логіка здорового глузду підказує: кінцеві речовини в системі утворюються (прибувають), початкові – дезінтегруються (вибувають)).

¹ Hoff, Jacobus Henricus van't (1852-1911) голландський фізико-хімік, професор Амстердамського університету (1878...1896 р.р.), потім Пруської Академії наук в Берліні. Прославився не тільки виведенням рівняння його імені, але й визначними роботами в галузі стереохімії – теорії просторової структурної будови кристалів.

Отже, одержимо наступне рівняння:

$$\Delta G = \sum \mu_i dn_i = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0, \quad (3.197)$$

де $\mu_A, \mu_B, \mu_C, \mu_D$ – хімічні потенціали речовин – учасників реакції

(A, B, C і D);

a, b, c, d – число молів (стехіометричний коефіцієнт) кожного учасника реакції.

Для простоти суджень будемо умовно вважати, що реакція відбувається в газовій фазі, яку оголосимо ідеальним газом². Вище було показано, що хімічний потенціал кожного компонента в цьому випадку визначається з рівняння (2.181): $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(p_i)$. Використаємо цю залежність у рівності (3.197) для кожної з речовин, одержимо:

$$(c\mu_C^0 + cRT \ln(p_C) + d\mu_D^0 + dRT \ln(p_D)) - (a\mu_A^0 + aRT \ln(p_A) + b\mu_B^0 + bRT \ln(p_B)) = 0. \quad (3.198)$$

Або інакше: розкриємо дужки і нагадаємо правило обчислення логарифмів ($m \ln N = \ln N^m$), буде:

$$c\mu_C^0 + RT \ln p_C^c + d\mu_D^0 + RT \ln p_D^d - a\mu_A^0 - RT \ln p_A^a - b\mu_B^0 - RT \ln p_B^b = 0. \quad (3.199)$$

Тепер згрупуємо разом однорідні члени і всі логарифми перенесемо в праву частину рівняння:

$$c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = - (RT \ln p_C^c + RT \ln p_D^d - RT \ln p_A^a - RT \ln p_B^b). \quad (3.200)$$

Праву частину рівняння (3.200) можна звести під один знак логарифму, одержимо:

$$c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = -RT \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}. \quad (3.201)$$

² Самоочевидно для термодинамічних суджень, що хімічні реагенти – учасники хімічної реакції – оголошуються ізольованою термодинамічною системою

Тепер нагадаємо, що значок (^{0}) означає хімічні потенціали чистих речовин, тобто їх ізобарні потенціали, а їх сума якраз і є зміною (приростом) ізобарного потенціалу всієї системи реагентів отже:

$$c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = \Delta G^0. \quad (3.202)$$

Тобто, в лівій частині рівності (3.201) маємо приріст ізобарного потенціалу в результаті хімічної реакції, для випадку, коли компоненти вступають у реакцію в чистому вигляді (концентрації реагентів рівні одиниці).

В правій частині рівності (3.201) під знаком логарифму спостерігаємо знайомий вираз для константи рівноваги при постійному тиску (див. залежність

(3.195)): $\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = K_p$. Об'єднуючи ці дві тези, виявимо, що:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (3.203)$$

З рівняння (3.202) виводиться особлива залежність, яка пов'язує константу рівноваги хімічної реакції з величиною зміни ізобарного потенціалу цієї реакції і носить спеціальну назву: *рівняння ізотерми хімічної реакції ван'т-Гоффа, або просто: рівняння ван'т-Гоффа*:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT}, \quad (3.204)$$

де K_p – константа рівноваги хімічної реакції (при температурі T);

ΔG^0 – приріст ізобарного потенціалу (при температурі T). Може бути обчислений за формулою Уліха (див. вище залежність (2.151)), або за іншою прийнятною методикою. Значок ($\dots^0$) вживають, щоб особливо підкреслити, що зміна ізобарного потенціалу обчислюється для взаємодії чистих, не розчинених і не змішаних з іншими, речовин);

T – температура, при якій досліджується хімічна реакція, К;

R – універсальна газова постійна ($R \approx 8,314$ Дж/(моль·К)).

В цьому місці можна спинитись і передихнути, тому що знадобилося більше сотні сторінок тексту (насправді це десятки років розумової роботи десят-

ків геніїв людства), щоб незаперечно, математично довершено і логічно досконало з простих повсякденних спостережень (Закон збереження і Закон одностороннього розвитку) вивести нарешті надзвичайно важливу практичну суть:

Рівняння ван'т-Гоффа дає ключ для кількісного аналізу хімічних реакцій (в усякому разі тих з них, які знаходяться в стані рівноваги, або можуть бути зведені до послідовності рівноважних станів), оскільки пов'язує єдино можливе при заданій температурі співвідношення концентрацій реагуючих речовин (його виражає константа рівноваги) з цілком конкретними термодинамічними функціями реагуючих речовин (ентальпія, ентропія, теплоємність), якими виражається зміна ізобарного потенціалу.

3.1.3. Фази та їх взаємодії в реакційній зоні зварювання

Наведені в попередньому викладі схеми термодинамічних розрахунків відносилися лише до випадку взаємодії реагентів у однорідних гомогенних термодинамічних системах. Проте, наявність в реакційній зоні зварювання великої кількості різнорідних складових частин (як твердих, так і рідких (рідинних), і газоподібних), а також поверхонь розділу між ними, не дає змоги навіть досить наближено вважати таку систему однорідною. Термодинамічна система, яка складається з реагентів різного агрегатного стану і містить в собі поверхні розділу називається гетерогенною. Саме такою і є реакційна зона зварювання.

Вище (див. розділ 2) давалося визначення гомогенних та гетерогенних термодинамічних систем і роз'яснювались відмінності між ними.

Головною особливістю гетерогенної термодинамічної системи є те, що взаємодії між речовинами в ній відбуваються через поверхні розділу.

В реальних зварювальних умовах реагуюча система (реакційна зона) завжди є гетерогенною. При розгляді гетерогенних систем обов'язково потрібно враховувати вплив поверхонь розділу на протікання хімічних реакцій. Тому докладніше зупинимось на аналізі саме гетерогенних термодинамічних систем.

Гетерогенна термодинамічна система, як це витікає із самого її визначення, містить в собі окремі частини. Вони називаються фазами.

Фазою називається будь-яка область (частина) термодинамічної системи, відокремлена від інших поверхнею розділу.

Гетерогенні системи можуть бути побудовані з однієї речовини, тоді вони називаються однокомпонентними (наприклад, вода і її пара), або з декількох речовин, тоді вони називаються багатокомпонентними. Важливою особливістю гетерогенної системи є те, що число компонентів не завжди відповідає числу речовин, які в ній присутні, тому що для термодинамічного аналізу системи важлива не так кількість наявних речовин, як кількість взаємодій (реакцій) можливих між цими речовинами (тобто, речовини, які не приймають участь у взаємодіях, можна не враховувати).

Числом компонентів в гетерогенній системі прийнято вважати число різного виду молекул, яке необхідне для побудови даної термодинамічної системи. Тому число компонентів (K) визначають як різницю між числом речовин в системі $N_{\text{реч}}$ і числом незалежних реакцій $M_{\text{реак}}$ між ними:

$$K = N_{\text{реч}} - M_{\text{реак}}. \quad (3.205)$$

Наприклад, в системі, яка складається з трьох речовин: карбонату кальцію (мармур, крейда, вапняк) CaCO_3 , оксиду кальцію CaO та вуглекислого газу CO_2 , кожна з речовин утворює окрему фазу. Між цими речовинами можлива одна хімічна реакція:



В цьому випадку число речовин: $N_{\text{реч}} = 3$, число реакцій: $M_{\text{реак}} = 1$, тоді число компонентів $K = 3 - 1 = 2$. Отже, це є трифазна, але двокомпонентна термодинамічна система.

Загальною умовою рівноваги гетерогенних систем є рівновага між всіма її частинами – фазами. Системна умова рівноваги залишається такою ж як і в будь-якому іншому випадку досягнення рівноваги: мінімізація вільної енергії системи.

Не зважаючи на наявність в гетерогенній системі поверхонь розділу, взаємодії між речовинами через ці поверхні повинні відбуватись таким чином, щоб

вільна енергія системи зменшувалась, так само як і в будь-якому самочинному процесі.

В ізобарно-ізотермічному процесі, при постійних тиску і температурі, ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) мірилом вільної енергії є ізобарний потенціал. Отже, для ізобарного потенціалу гетерогенної термодинамічної системи теж справедливі залежності:

$$\Delta G < 0; \quad G \rightarrow G_{\min}.$$

Досягнення стану рівноваги в гетерогенній системі залежить від її будови – числа фаз і компонентів. Це встановлює зв'язки між параметрами рівноваги і станом системи, причому, деякі параметри можуть залишатися вільними, тобто приймати довільні значення без зміни будови системи (числа фаз).

Вільні параметри називають ступенями свободи термодинамічної системи.

Зв'язок між ступенями свободи системи, та її будовою встановлює правило фаз Гіббса – Коновалова³:

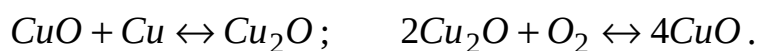
$$C = K - \Phi + 2, \quad (3.207)$$

де C – число ступенів свободи системи;

K – число компонентів у системі.

Φ – число фаз.

Наприклад, взаємодія міді з киснем продукує чотири речовини в чотирьох окремих фазах і може бути описана такими хімічними реакціями⁴:



З цих реакцій незалежні тільки дві, тому число компонентів, як різниця між числом речовин і числом реакцій між ними (див. залежність (3.204)), буде $K = 4 - 2 = 2$ (кисень і мідь).

Число фаз $\Phi = 4$, тоді число ступенів свободи такої системи реагентів відповідно до правила фаз Гіббса – Коновалова (3.207), буде

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 4 + 2 = 0.$$

³ Коновалов Дмитрій Петрович (1856-1929) російський хімік. Відкрив закони, якими регулюється склад рідкої і парової фаз подвійних систем в залежності від температури і тиску (закони Коновалова).

⁴ Знак « $\leftrightarrow$ » вживають іноді замість знаку рівності « $=$ » для особливого підкреслення зворотності хімічної реакції.

Отже, розглянута система взаємодії міді з киснем зовсім не має ступенів свободи. Така система називається нонваріантною (див. Рис. 3.1 а). Це означає, що є тільки одна така комбінація параметрів, при якій можливе існування всіх чотирьох фаз такої чотирифазної двокомпонентної системи. Зміна будь-якого з параметрів приведе до зміни числа фаз (зникне або фаза Cu_2O , або фаза CuO).

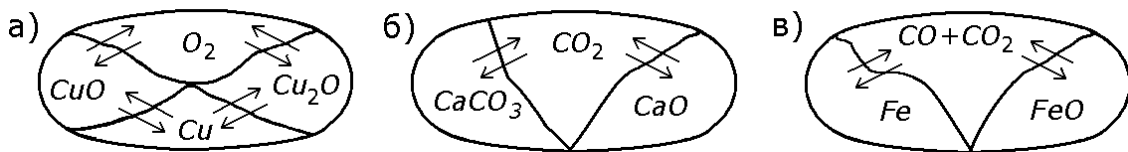


Рис. 3.1. Приклади гетерогенних термодинамічних систем:

- а) нонваріантна система взаємодії міді з киснем;
- б) моноваріантна система розкладу карбонату кальцію;
- в) біваріантна система відновлення заліза чадним газом.

Вище вже наводилася хімічна реакція (3.205) розкладу карбонату кальцію на оксид кальцію і вуглекислий газ: $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Розглядаючи її як зворотну, зазначимо, що в ній наявні три речовини ($N_{\text{реч}} = 3$) у трьох фазах ($\Phi = 3$), див. Рис. 3.1 б): карбонат CaCO_3 , оксид CaO і вуглекислий газ CO_2 .

Між цими речовинами можлива одна реакція взаємодії ($M_{\text{реак}} = 1$). Тоді, згідно з залежністю (3.204) число компонентів буде

$$K = N_{\text{реч}} - M_{\text{реак}} = 3 - 1 = 2.$$

Отже, термодинамічна система розкладу карбонату кальцію є двокомпонентною. Знайдемо число ступенів свободи цієї системи за правилом Гіббса – Коновалова (3.207), виходячи з того, що:

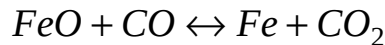
- число компонентів $K = 2$; число фаз $\Phi = 3$;
- число ступенів свободи: $C = 2 - 3 + 2 = 1$.

Відповідно до наведених положень термодинамічна система розкладу карбонату кальцію має одну ступінь свободи. Одна ступінь свободи означає, що один з параметрів можна довільно змінювати без того, щоб змінилось число фаз в системі. Таким параметром в даному випадку є парціальний тиск вуглекислого газу, який в залежності від температури, або від інших зовнішніх умов, може

приймати ті чи інші (з точки зору формальної логіки – довільні) значення:
 $P_{CO_2} = f(T)$.

Термодинамічна система, яка має одну ступінь свободи називається моноваріантною. В даному випадку ступінь свободи – це парціальний тиск вуглекислого газу P_{CO_2} . Він повністю визначає стан системи, тобто рівноважні співвідношення між компонентами – учасниками реакції при різних умовах.

Дещо інші властивості має ще одна гетерогенна система (Рис. 3.1 в) – відновлення оксиду заліза закисом вуглецю (стандартний доменний процес виплавки чавуну із залізної руди [7]):



Тут ми спостерігаємо чотири речовини ($N_{pec} = 4$), розташовані в трьох фазах ($\Phi = 3$): дві рідких фази (або твердих, залежно від температури, – це залізна руда (оксид заліза FeO) і виплавлене з неї залізо Fe), і газоподібна фаза, в якій зібрані закис CO і окис CO_2 вуглецю. Між цими речовинами можлива одна незалежна реакція ($M_{reak} = 1$). Отже, для цієї термодинамічної системи буде

- число компонентів (із залежності (3.204)) $K = 4 - 1 = 3$;
- число фаз $\Phi = 3$;
- число ступенів свободи за правилом Гіббса – Коновалова (3.207):
 $C = 3 - 3 + 2 = 2$.

Таким чином, ми знайшли, що термодинамічна система відновлення заліза закисом вуглецю є трифазною трикомпонентною системою з двома ступенями свободи.

Термодинамічна система з двома ступенями свободи, називається біваріантною. В такій системі є два параметри, які можуть довільно змінюватись без того, щоб система перемінила свою будову. В даному випадку це парціальні тиски закису вуглецю P_{CO} й окису вуглецю P_{CO_2} .

Приклад 3.1

Визначте, який вплив має температура на перебіг реакції відновлення заліза закисом вуглецю (чадним газом) CO .

Розв'язок: взагалі-то стратегічна мета цієї задачі – узнати, чи не можна було б збільшити продуктивність виплавки чавуну із залізної руди шляхом підвищення температури в доменній печі при проведенні плавки. Хімічна реакція цього процесу вже наводилася і аналізувалася вище.

Відтворимо її тут ще раз: $FeO + CO \leftrightarrow Fe + CO_2$.

Очевидно, що коли мова йде про вплив температури на перебіг хімічної реакції, то найпростіший аналітичний шлях – це знайти чисельний вираз константи рівноваги і встановити її залежність від температури. Зосередимо зусилля в цих двох напрямках. Вираз для константи рівноваги в цьому випадку буде мати вигляд: $K_p = \frac{[Fe] \cdot p_{CO_2}}{(FeO) \cdot p_{CO}}$. Оскільки число молів в ре-

зультаті реакції не міняється, то записуємо сумісно і концентрації компонентів газової фази (парціальні тиски) і концентрації компонентів конденсованих фаз (використовуються спеціальні металургійні позначки: прямокутні дужки [...] – металева фаза, круглі дужки (...) – шлакова фаза).

Враховуючи вкрай невисоку взаємну розчинність заліза Fe та його оксиду FeO (докладніше про це див. у цьому розділі нижче), будемо вважати, що концентрація кожного з цих компонентів у своїй фазі рівна приблизно одиниці (у шлаковій фазі $(FeO) \approx 1$ і в металевій фазі $[Fe] \approx 1$).

Тоді вираз для константи рівноваги набуває досить простого вигляду:

$$K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}.$$

Для знаходження самої константи рівноваги застосуємо рівняння ізотерми хімічної реакції ван'т-Гоффа (3.203), відповідно до якого:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT}.$$

В свою чергу, зміну ізобарного потенціалу знайдемо за формулою Уліха (2.151): $\Delta G = \Delta H_{298} - \Delta S_{298} T - \Delta C_{p298} T M_0$, в якій прирости ентальпії (ΔH_{298}), ентропії (ΔS_{298}) та теплоємності (ΔC_{p298}) визначимо за табличними даними (Додаток Г) згідно з рівнянням хімічної реакції:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= (\Delta H_{298})_{Fe} + (\Delta H_{298})_{CO_2} - (\Delta H_{298})_{FeO} - (\Delta H_{298})_{CO} = \\ &= 0 + (-393510) - (-263680) - (-110500) = -19330 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298} &= (S_{298})_{Fe} + (S_{298})_{CO_2} - (S_{298})_{FeO} - (S_{298})_{CO} = \\ &= 27,15 + 213,6 - 58,79 - 197,4 = -15,44 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{p298} &= (C_{p298})_{Fe} + (C_{p298})_{CO_2} - (C_{p298})_{FeO} - (C_{p298})_{CO} = \\ &= 25,23 + 37,13 - 48,12 - 29,15 = -14,91 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Виберемо початкову температуру, при якій могла б протікати вказана реакція. Очевидно, що це повинна бути температура, дещо більша за температуру плавлення заліза, наприклад, 1800 К.

Знайдемо зміну ізобарного потенціалу (ΔG) при вказаній температурі ($M_0 = 0,96$, див. Додаток Д):

$$\Delta G = -19330 - (-15,44) \cdot 1800 - (-14,91) \cdot 1800 \cdot 0,96 \approx 34200 \text{ Дж.}$$

Тепер знайдемо константу рівноваги:

$$\ln K_p = -34200 / (8,31 \cdot 1800) = -2,29, \text{ або: } K_p = e^{-2,29} = 0,102.$$

Припустимо, що в газовій фазі присутні лише чадний газ CO і вуглекислий газ CO_2 . Зовнішній атмосферний тиск приймемо рівним одиниці. Тоді сума парціальних тисків учасників газової фази теж буде рівна одиниці.

Це дає змогу скласти систему двох рівнянь з двома невідомими:

$$\begin{cases} p_{CO_2} + p_{CO} = 1 \\ \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = 0,102 \end{cases}.$$

З системи рівнянь знайдемо парціальні тиски вуглекислого газу (CO_2) та чадного газу (CO) при вказаній температурі 1800 К:

$$p_{CO_2} = 0,102 \cdot p_{CO}; \text{ тоді: } 0,102 \cdot p_{CO} + p_{CO} = 1; \text{ звідси:}$$

$$p_{CO} = \frac{1}{1,102} = 0,91; \quad p_{CO_2} = 1 - 0,91 = 0,09.$$

Для того, щоб встановити, як впливає температура на перебіг реакції, виконаємо всі ті ж самі обчислення для дещо більшої температури, наприклад, 2400 К:

Знайдемо приріст ізобарного потенціалу (зміни ентальпії, ентропії та теплоємності, обчислені за табличними даними, залишаться такими ж, як і в попередньому разі, а коефіцієнт $M_0 = 1,21$ - інший: $M_0 = 1,21$, див. Додаток Г):

$$\Delta G = -19330 - (-15,44) \cdot 2400 - (-14,91) \cdot 2400 \cdot 1,21 \approx 61000 \text{ Дж.}$$

В цьому випадку константа рівноваги буде

$$\ln K_p = -61000 / (8,31 \cdot 2400) = -3,06; \quad K_p = e^{-3,06} = 0,047.$$

Склавши і розв'язавши, аналогічно до попереднього, систему рівнянь знайдемо парціальні тиски:

$$p_{CO} = 0,96; \quad p_{CO_2} = 0,04.$$

Відповідь: з виконаних розрахунків – збільшення температури, при якій протікає хімічна реакція відновлення заліза, приводить до збільшення парціального тиску чадного газу CO (початкова речовина) і до зменшення парціального тиску вуглекислого газу CO_2 (кінцева речовина – продукт реакції). Такі показники свідчать про те, що підвищення температури приводить до зсуву рівноваги реакції вліво, тобто в сторону зменшення виходу кінцевих речовин в результаті реакції.

Як бачимо з Приклад 3.1, навіть такий загально абстрактний теоретичний аналіз конкретної хімічної реакції може продукувати важливі практичні наслідки. Він показує, що продуктивність виплавки чавуну із залізної руди при під-

вищенні температури зменшується, тому цей процес потрібно проводити при якомога меншій температурі і, отже, збільшити інтенсивність протікання реакції та вихід кінцевих продуктів (в тому числі й заліза) шляхом підвищення температури неможливо. Потрібно шукати принципово інші шляхи. І металурги справді досягають збільшення продуктивності виплавки чавуну шляхом збільшення об'єму доменної печі, або продуванням її природним газом чи киснем, але температуру при цьому намагаються втримувати найменшу з можливих – не нижчу за температуру плавлення компонентів.

3.1.4. Про дисоціацію карбонатів та про оптимальний склад газоутворюючих компонентів порошкового дроту

Основні положення вчення про константу рівноваги хімічних реакцій можуть бути успішно застосовані до аналізу певних процесів у реакційній зоні зварювання. Наприклад, для захисту реакційної зони від повітря іноді в складі електродних покриттів та порошкових дротів застосовують специфічні природні мінерали – солі вугільної кислоти, які мають загальну назву карбонати: $FeCO_3$, $MgCO_3$, $CaCO_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $BaCO_3$. Характерною особливістю цих хімічних з'єднань є те, що при нагріванні вони дисоціюють (розпадаються) на оксид і вуглекислий газ, утворюючи так званий газошлаковий захист⁵ реакційної зони: оксид покриває розплавлений метал зварювальної ванни, а вуглекислий газ відтісняє атмосферне повітря створюючи децицію захисного середовища.

Отже, при підвищенні температури карбонати дисоціюють за такою загальною схемою:



Вважаючи реакцію (3.208) зворотною, запишемо для неї в загальному вигляді константу рівноваги (при постійному тиску) K_p :

⁵ Докладніше про захист реакційної зони зварювання див. розділ 6

$$K_p = \frac{[MeO] \cdot p_{CO_2}}{(MeCO_3)}, \quad (3.209)$$

де $(MeCO_3)$ – концентрація карбонату;

$[MeO]$ – концентрація відповідного оксиду;

p_{CO_2} – парціальний тиск (концентрація в газовій фазі) вуглекислого газу.

Круглі дужки означають концентрацію відповідного компонента в шлаковій фазі, квадратні – в металевій фазі. Разом з молярними концентраціями компонентів у залежності (3.209) використовується й парціальний тиск, оскільки число молів речовин в результаті реакції не міняється.

Вище (див. залежність 3.205), на прикладі карбонату кальцію ($CaCO_3$) вже показувалося, що це є трифазна, двокомпонентна термодинамічна система з одним ступенем свободи. Те ж саме відноситься й до процесів розкладу будь-якого з наведених карбонатів.

Один ступінь свободи такої термодинамічної системи забезпечується при деяких ідеалізованих умовах: якщо розкладається чистий карбонат, тоді нічого крім оксиду і вуглекислого газу не може утворитись. Крім того, якщо оксид з карбонатом не змішуються і не розчиняються один в одному, а кожен виділяється в окрему фазу, тоді концентрація кожного з них в своїй фазі буде рівна одиниці ($(MeCO_3)=1,0$; $[MeO]=1,0$) і константа рівноваги виявиться рівною парціальному тиску вуглекислого газу (що відповідає правилу фаз Гіббса-Коновалова):

$$K_p = p_{CO_2}. \quad (3.210)$$

Виходячи із самого визначення константи рівноваги – вона встановлює єдино можливе при даних температурі і тиску співвідношення концентрацій реагуючих речовин, можемо стверджувати, що рівноважний парціальний тиск вуглекислого газу в реакції дисоціації карбонату (3.208) повністю визначає інтенсивність і межі протікання цієї реакції. То ж встановимо можливі, з точки зору формальної логіки, границі протікання узагальненої хімічної реакції розкладу карбонату, ґрунтуючись на заданих умовах.

Результат обчислень, який покаже при певній температурі рівність парціального тиску вуглекислого газу зовнішньому тиску, $p_{CO_2} = P_{атм}$ (у фізико-хімічних розрахунках зварювальних процесів зовнішній тиск приймається, як правило, рівним одиниці $P_{атм} = 1,0$) буде означати, що карбонат розклався повністю. Тобто, реакція відбулася, весь можливий оксид утворився і вуглекислий газ виділився.

Але цікаво було б дізнатися, при якій температурі починається розклад карбонату і виділення вуглекислого газу. І це неважко логічно визначити. Якщо процес розкладу відбувається в атмосфері повітря, тоді порівняння парціальних тисків вуглекислого газу в повітрі і рівноважного в результаті реакції дасть відповідь на це питання. Очевидно, що стверджувати про те, що реакція розкладу карбонату справді відбувається, можна лише тоді, коли рівноважний парціальний тиск вуглекислого газу в результаті протікання реакції перевищить парціальний тиск вуглекислого газу в атмосфері: $p_{CO_2} > (p_{CO_2})_{атм}$. За даними науковців [8] зараз в земній атмосфері вміст вуглекислого газу складає:

$$(p_{CO_2})_{атм} \approx 0,038 \% \text{ Мол.}, \text{ або } (p_{CO_2})_{атм} \approx 0,00038 \text{ атм.}, \text{ якщо } P_{атм} = 1,0$$

Таким чином, єдина ступінь свободи термодинамічної системи розкладу карбонату – рівноважний парціальний тиск вуглекислого газу, однозначно вкаже межі протікання цієї реакції:

$$(p_{CO_2})_{атм} < p_{CO_2} \leq P_{атм}. \quad (3.211)$$

Наведені судження ілюструє Рис. 3.2, на якому представлено узагальнену температурну залежність рівноважного парціального тиску вуглекислого газу в реакції розкладу карбонату (для зручності вертикальна шкала виконана логарифмічною). На цьому рисунку позначено температурний інтервал розкладу карбонату, який вкладається в межі $T_{поч} \dots T_{кін}$. Перша з цих температур ($T_{поч}$) відповідає рівноважному парціальному тиску вуглекислого газу, рівному його вмісту в атмосфері $p_{CO_2} = (p_{CO_2})_{атм}$ ($\ln(0,00038) = -7,87$). При нагріванні до

цієї температури ($T_{\text{поч}}$) карбонат починає розкладатись з виділенням вуглекислого газу.

Друга температура $T_{\text{кін}}$ відповідає рівноважному парціальному тиску вуглекислого газу, рівному зовнішньому $p_{\text{CO}_2} = P_{\text{атм}}$ ($\ln(1,0)=0$), див. рис. 3.2.

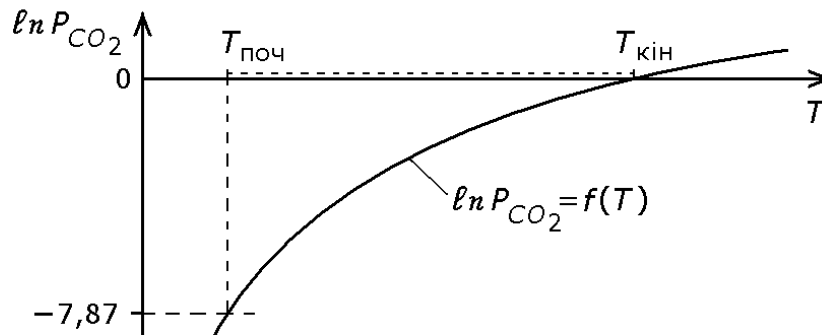


Рис. 3.2. Температурна залежність рівноважного парціального тиску вуглекислого газу в реакції розкладу карбонатів (схематично)

Таким чином, проблема визначення температурного інтервалу розкладу того чи іншого карбонату зводиться до процедури знаходження константи рівноваги реакції розпаду карбонату. Це можна виконати застосовуючи, наприклад, рівняння ізотерми хімічної реакції вант-Гоффа (3.203), або іншу прийнятну методику.

Важливість знань, хоча б теоретичних, про значення температур початку і кінця розкладу карбонатів ілюструє схема їх застосування наведена на Рис. 3.3 стосовно порошкового, так званого самозахисного, дроту [9].

Такий дріт являє собою оболонку, згорнуту з металевої стрічки (див. Рис. 3.3 а), яка заповнена всередині сипучим матеріалом. Для такого наповнювача є спеціальна назва — шихта. Шихту формують із суміші необхідних для захисту реакційної зони зварювання матеріалів, в тому числі й карбонатів. У правій частині цього рисунка зображено узагальнену епюру розподілу температур по вильоту електродного дроту: від температури навколишнього середовища в районі роликів подавального механізму до температури кипіння металу на торці дроту.

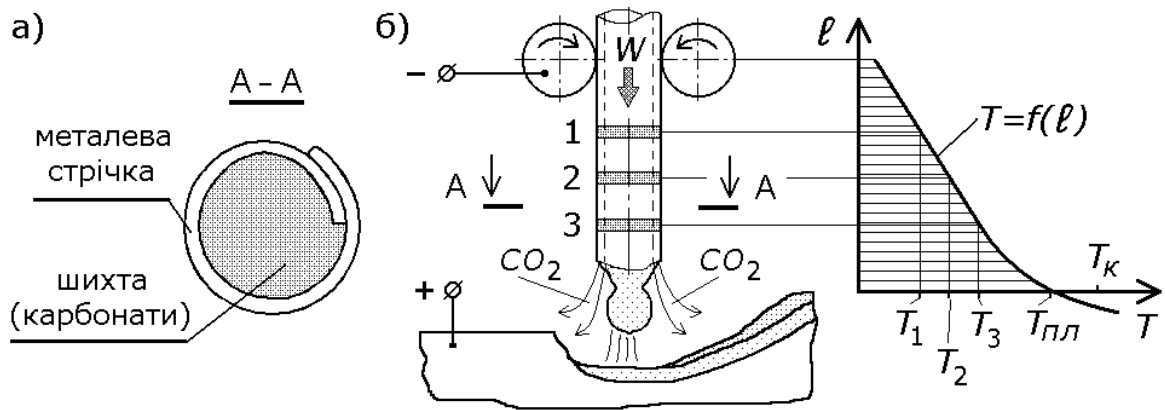


Рис. 3.3. Схема використання карбонатів для створення газового захисного середовища при зварюванні порошковим дротом:

а) поперечний розріз порошкового дроту; б) області вильоту дроту та розподіл температур вздовж вильоту (T_1 , T_2 , T_3 – температура підігрівання вильоту струмом, W – швидкість подачі дроту).

Уявімо собі, що деякий з карбонатів розкладається при температурі T_1 в області 1 (Рис. 3.3 б). Тоді вуглекислий газ, який при цьому утворюється збільшить тиск в області 1, що може привести до негативних наслідків: дріт роздується і наповнювач дроту (шихта) видалиться в атмосферу не створюючи захисту, або шихта надмірним тиском буде виштовхнута з оболонки в зварювальну ванну, що приведе до втрати захисту і порушення процесу зварювання.

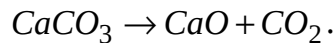
Інший крайній випадок – карбонат, який розкладається при температурі T_3 , в області 3. Тут поява вуглекислого газу, як продукту розкладу карбонату, є проблематичною з огляду на короткочасність перебування шихти при температурі T_3 . Карбонат з такою високою температурою розкладу може не встигати розкладатися і переходить в зварювальну ванну, де температура ще нижча. Отже і в цьому випадку захист реакційної зони порушується.

Очевидно, що існує деяка оптимальна температура розкладу карбонату T_2 в області 2 вильоту порошкового дроту. Якби при температурі T_2 можна було забезпечити розклад карбонату, то утворений при цьому вуглекислий газ якраз встигав би виділятися в потрібній зоні – на виході з вильоту (на торці) і створював би необхідне захисне середовище.

Приклад 3.2

Визначте температурний інтервал розкладу карбонату кальцію в атмосфері повітря.

Розв'язок: хімічна реакція між учасниками трифазної двокомпонентної термодинамічної системи розкладу карбонату кальцію вже наводилася вище. Відтворимо її тут для наочності ще раз:



Скористаємось залежністю (3.210) для знаходження рівноважного парціального тиску вуглекислого газу p_{CO_2} , а також рівнянням ізотерми хімічної реакції ван'т-Гоффа (3.203) для знаходження константи рівноваги (при постійному тиску) K_p .

Задамо температуру, наприклад 700 К, і знайдемо для цієї температури рівноважний парціальний тиск вуглекислого газу p_{CO_2} (або його логарифм натуральний $\ln(p_{\text{CO}_2})$):

$$\ln(p_{\text{CO}_2}) = \ln(K_p) = -\frac{\Delta G}{RT}.$$

Зміну ізобарного потенціалу ΔG , яка входить до цієї залежності, визначимо з формули Уліха (3.151): $\Delta G = \Delta H_{298} - \Delta S_{298} T - \Delta C_{p298} T M_0$, в якій прирости ентальпії (ΔH_{298}), ентропії (ΔS_{298}) та теплоємності (ΔC_{p298}) визначимо за табличними даними (Додаток Г) згідно з рівнянням хімічної реакції:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= (\Delta H_{298})_{\text{CaO}} + (\Delta H_{298})_{\text{CO}_2} - (\Delta H_{298})_{\text{CaCO}_3} = \\ &= (-635,1) + (-393,51) - (-1206000) = 177390 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298} &= (S_{298})_{\text{CaO}} + (S_{298})_{\text{CO}_2} - (S_{298})_{\text{CaCO}_3} = \\ &= 39,37 + 213,6 - 92,9 = 160,4 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{p298} &= (C_{p298})_{\text{CaO}} + (C_{p298})_{\text{CO}_2} - (C_{p298})_{\text{CaCO}_3} = \\ &= 42,8 + 37,13 - 81,85 = -1,92 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Тепер можемо знайти зміну ізобарного потенціалу ΔG (при заданій температурі 700 К множник $M_0 = 0,28$, див. Додаток Д):

$$\Delta G = 177390 - 160,4 \cdot 700 - (-1,92) \cdot 700 \cdot 0,28 = 65485 \text{ Дж.}$$

Тоді, рівноважний парціальний тиск вуглекислого газу при заданій температурі 700 К буде:

$$\ln(p_{\text{CO}_2}) = \ln(K_p) = -\frac{65485}{8,31 \cdot 700} = -11,25.$$

$$\text{Звідси: } p_{\text{CO}_2} = e^{-11,25} = 1,3 \cdot 10^{-5} = 0,000013.$$

Висновок поки що невтішний: отриманий результат менший за парціальний тиск (концентрацію) вуглекислого газу в атмосфері:

$$0,000013 < 0,00038.$$

Отже, при температурі 700 К ($\sim 430^\circ\text{C}$) розклад карбонату кальцію ще не відбувається.

Призначимо іншу, більш високу температуру, наприклад, 1100 К ($M_0 = 0,576$). Визначимо для цієї температури зміну ізобарного потенціалу:

$$\Delta G = 177390 - 160,4 \cdot 1100 - (-1,92) \cdot 1100 \cdot 0,576 = 2167 \text{ Дж.}$$

Тепер знайдемо рівноважний парціальний тиск вуглекислого газу при температурі протікання реакції 1100 К:

$$\ln(p_{\text{CO}_2}) = \ln(K_P) = -\frac{2167}{8,31 \cdot 1100} = -0,237.$$

$$\text{звідси: } p_{\text{CO}_2} = e^{-0,237} = 0,79.$$

Отримана величина значно перевищує парціальний тиск вуглекислого газу в атмосфері:

$$0,79 \gg 0,00038.$$

Отже, реакція розкладу карбонату кальцію при температурі 1100 К ($\sim 830^\circ\text{C}$) протікає досить інтенсивно. Мало того, отримане значення рівноважного парціального тиску вуглекислого газу вже близьке до одиниці, а це означає, що ми наближаємось до температури, при якій вказана реакція закінчується.

Відповідь: досягається методом послідовних наближень, оскільки в явному вигляді виразити температуру із наведених залежностей неможливо, можна знайти, що початку розкладу карбонату кальцію в атмосфері (коли $p_{\text{CO}_2} = (p_{\text{CO}_2})_{\text{атм}} = 0,00038$, відповідно $\ln(0,00038) = -7,87$) відповідає температура 788 К (515°C), а кінцю реакції розкладу (коли $p_{\text{CO}_2} = P_{\text{атм}}$, $\ln(1,0) = 0$) відповідає температура 1114 К (841°C).

Розв'язок прикладу 3.2 дає змогу стверджувати, що в атмосфері Землі карбонат кальцію (це такі речовини, як мармур, крейда, вапняк) розкладається в інтервалі температур $515 \dots 841^\circ\text{C}$.

Виконавши подібні обчислення для інших значень температури, отримаємо температурну залежність рівноважного парціального тиску вуглекислого газу в реакції розкладу карбонату кальцію. Вона наведена на Рис. 3.4 під номером 3. На цьому ж рисунку представлені у вигляді графіків температурні залежності рівноважних парціальних тисків вуглекислого газу й для інших реакцій розкладу карбонатів, обчислені за аналогічною методикою.

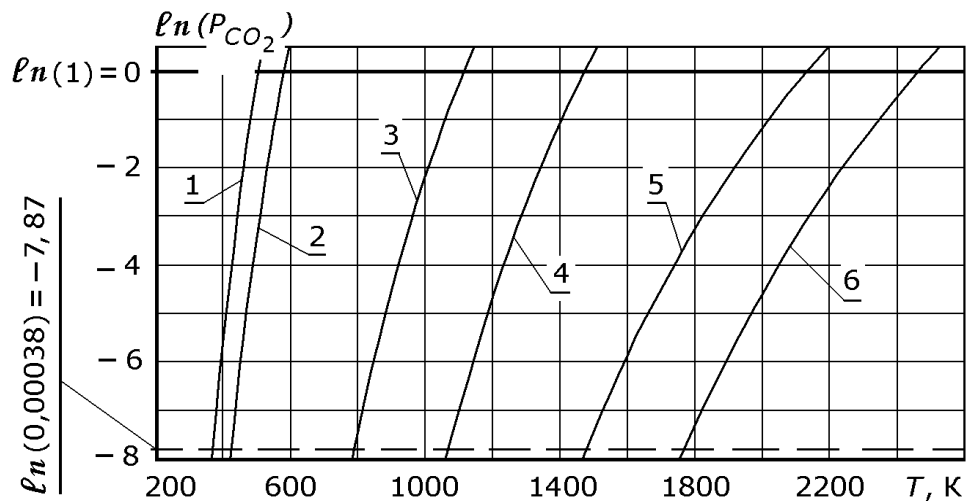


Рис. 3.4. Температурні залежності (розрахункові) рівноважного парціального тиску вуглекислого газу в реакціях розкладу карбонатів $\ln P_{CO_2} = f(T)$:

1 – $FeCO_3$; 2 – $MgCO_3$; 3 – $CaCO_3$; 4 – $BaCO_3$; 5 – Na_2CO_3 ; 6 – K_2CO_3 .

Використовуючи закономірності, наведені вище, можна підібрати карбонати у такому співвідношенні, щоб вони розкладались повністю у оптимальний для захисту реакційної зони проміжок часу, наприклад, в області 2 (рис. 3.3), або деінде, забезпечуючи, таким чином, якісний захист реакційної зони зварювання від повітря.

3.1.5. Дисоціація газів, як приклад рівноважного термодинамічного процесу в гомогенній системі

Дисоціацією⁶ називають явище розпаду молекул деякої складної речовини на складові частини. Такий розпад можливий, коли енергетичні характеристики молекули (кінетична енергія хаотичного теплового руху, або зовнішній локальний енергетичний вплив, наприклад зустріч молекули з високоенергетичним фотоном, тощо) перевищують енергію хімічного зв'язку її складових частин.

В залежності від фактору, який індукує достатній енергетичний рівень молекул, розрізняють *термічну та фотохімічну дисоціацію*.

Термічною дисоціацією називають процес розпаду молекул, який відбувається під дією високої температури.

⁶ Термін походить від латинського слова *dissotiacio* – роз'єднання.

Фотохімічною дисоціацією (або *фотодисоціацією*) називають процес розпаду молекул, який відбувається під дією квантів електромагнітних хвиль високих енергій (світла).

Останнє явище (фотодисоціація) не відіграє суттєвої ролі в реакційній зоні зварювання через відсутність там квантів світла (фотонів) достатнього енергетичного рівня. Натомість, термічна дисоціація речовин, наявних в реакційній зоні зварювання, протікає досить інтенсивно, з огляду на високі температури, притаманні газовій фазі зварювальної дуги ($\sim 5000...50000$ K).

Розподіл часток газу (в даному випадку, молекул) за швидкостями і, відповідно, за рівнем кінетичної енергії хаотичного теплового руху носить імовірнісний характер. Тому, завжди знайдеться якась частка молекул, які у своєму хаотичному русі в деякі моменти часу досягнуть кінетичної енергії, достатньої для руйнування. Залежно від температури, ця частка буде більшою чи меншою. При цьому в кожен момент часу при кожній температурі підтримується динамічна рівновага між частками, які утворились при дисоціації і частками які втратили достатній запас енергії і знову з'єднались у молекули.

В газовій фазі реакційної зони зварювання може перебувати чимало багатоатомних газів. Це, перш за все, молекулярні атмосферні гази (N_2 , O_2), пари води (H_2O), продукти взаємодій у реакційній зоні (CO , OH , NO , ін.), також частина захисних газів, наприклад CO_2 та інші. При високій температурі, яка існує в реакційній зоні зварювання, не всі вони і не завжди зможуть втримати свою багатоатомну будову, але будуть, більш або менш інтенсивно, розпадатися на складові елементи.

Таким чином, високотемпературна дисоціація газів у реакційній зоні зварювання є канонічним наочним прикладом рівноважного термодинамічного процесу в гомогенній системі, якою являється газова фаза.

Розглянемо для прикладу дисоціацію найпоширенішого атмосферного газу – азоту. Розпад при високій температурі молекул азоту на атоми може бути представлений як хімічна реакція (як зворотна хімічна реакція:

$$N_2 = 2 N; \quad N_2 \rightleftharpoons 2 N. \quad (3.212)$$

Для такої хімічної реакції, як і для будь-якої іншої, може бути записана константа рівноваги K_p (при постійному тиску), відповідно до визначення поняття константи рівноваги (див. рівняння (3.195 вище)) :

$$K_p = \frac{p_N^2}{p_{N_2}}. \quad (3.213)$$

де p_N – парціальний тиск азоту атомарного;

p_{N_2} – парціальний тиск азоту молекулярного.

Отже, константа рівноваги K_p і в цьому випадку, як і в усіх інших, встановить єдино можливе співвідношення концентрацій (в даному випадку вони виражені парціальними тисками) реагуючих речовин, тобто кількість у суміші молекул та атомів азоту при заданих температурі й тиску.

Якщо це так, тоді озброєні знаннями про те, як знаходити константу рівноваги (з рівняння ізотерми хімічної реакції ван'т-Гоффа (3.203)), та зміну (приріст) ізобарного потенціалу (за формулою Уліха (2.151)), ми, очевидно, зможемо визначити й рівноважне співвідношення молекулярного та атомарного азоту. Але в цьому випадку є деяка специфіка, яка полягає в тому, що і початкова речовина (азот молекулярний, N_2), і кінцева речовина (азот атомарний, N) утворюють єдину спільну газову фазу, в якій вони весь час змішуються, ніби розчиняючись одна в одній.

Тому інтенсивність процесу дисоціації прийнято визначати спеціальним показником, який називається ступінь дисоціації (α):

Ступінь дисоціації – це відношення числа часток газу які розпались до початкового числа часток (в розрахунку на один моль):

$$\alpha = \frac{n_i}{n_0}, \quad (3.214)$$

де n_i – число молекул, які розпались;

n_0 – початкове число молекул.

Визначимо цей показник для наведеної вище реакції дисоціації азоту. Для початку будемо вважати, що при деякій заданій температурі T ступінь дисоціації газу α відома. Користуючись цими величинами, а також залежністю (3.214) складемо можливе співвідношення між частками різних сортів (молекулами та атомами):

- число молекул початкове: n_0 ;

з цього початкового числа молекул деяка частина розпалася на атоми.

Їх кількість позначена n_i . Тоді, із залежності (3.214):

- число молекул, які розпались на атоми: $n_i = \alpha n_0$;

кожна молекула азоту, яка розпадається, згідно рівняння реакції (3.212) утворює два атоми азоту. Це означає, що кількість часток, які утворюються з тих, які розпалися, буде вдвічі більшою. Тобто:

- число атомів азоту в суміші: $2n_i = 2\alpha n_0$;

в суміші залишились ще молекули азоту, які не розпались на атоми; їх кількість буде рівна початковому числу молекул (n_0) за винятком числа тих, які розпались (n_i), тобто:

- число молекул азоту, які залишились в суміші:

$$n_0 - n_i = n_0 - \alpha n_0 = n_0(1 - \alpha);$$

в кожний поточний момент часу суміш (згідно реакції 3.212) складається з тих атомів, які утворились в результаті розпаду частини молекул ($2\alpha n_0$) та із залишку молекул ($n_0(1 - \alpha)$), отже:

- загальне число часток в суміші буде $n_0(1 - \alpha) + 2\alpha n_0 = n_0(1 + \alpha)$.

Тепер, знаючи загальну кількість часток в суміші, та кількості часток кожного сорту, можемо знайти концентрації часток, як відношення кількості часток кожного сорту до загальної кількості часток:

$$C_N = \frac{2\alpha n_0}{n_0(1 + \alpha)} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}; \quad C_{N_2} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}. \quad (3.215)$$

Згідно з першим законом Дальтона⁷ парціальний тиск кожного компонента газової суміші складає від загального тиску суміші частину, яка пропорційна концентрації цього компонента в суміші. Вважаючи тиск газової суміші рівним зовнішньому (P), одержимо:

– парціальний тиск атомарного азоту:

$$p_N = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)} P. \quad (3.216)$$

– парціальний тиск молекулярного азоту:

$$p_{N_2} = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} P, \quad (3.217)$$

тут: P – зовнішній тиск (при розрахунках зварювальних процесів він, зазвичай, приймається рівним одиниці, $P = 1,0$).

Маючи вирази (3.216) та (3.217) для парціальних тисків учасників термодинамічної системи хімічної реакції дисоціації азоту, підставимо їх у вираз (3.213) для константи рівноваги, одержимо:

$$K_p = \frac{p_N^2}{p_{N_2}} = \frac{\left[\frac{2\alpha}{(1+\alpha)} P \right]^2}{\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} P} = \frac{4\alpha^2(1+\alpha)}{(1-\alpha) \cdot (1+\alpha)^2} \cdot P = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)^2} P. \quad (3.218)$$

Після алгебраїчних перетворень виразу (3.218) отримаємо рівняння, яке пов'яже між собою константу рівноваги реакції дисоціації молекул азоту K_p , зовнішній тиск P та ступінь дисоціації α :

$$(K_p + 4P)\alpha^2 - K_p = 0. \quad (3.219)$$

З рівняння (3.219) знайдемо ступінь дисоціації:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}}. \quad (3.220)$$

⁷ Dalton, John (1766-1844), британський фізик і хімік. Крім законів його імені, винайшов символи хімічних елементів і вперше розташував їх у вигляді таблиці (згодом скоригована Д.І. Менделєєвим). Також першим описав хворобу очей, потім названу його іменем ("хвороба Дальтона", "дальтонізм").

Залежність (3.220) дає змогу знайти (при заданих температурі й тиску) ступінь дисоціації азоту, маючи на увазі, що шлях знаходження константи рівноваги відомий (вище це докладно описано). Подібно до наведеного може бути знайдена ступінь дисоціації й інших молекулярних газів, які дисоціюють за такою ж схемою, що й азот, наприклад: кисень, водень, ін.

Більш складні молекулярні гази розкладаються за складнішими схемами, наприклад:



Але й для них за наведеною вище методикою можна знайти прийнятні аналітичні вирази ступені дисоціації. Вони наведені в Таблиця 3.1.

Таблиця 3.1

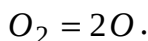
Деякі типові схеми дисоціації молекулярних газів та аналітичні вирази для визначення їх ступені дисоціації

№ п/п	Тип реакції	Рівняння
1	$A_2 \rightarrow 2A$	$(K_P + 4P)\alpha^2 - K_P = 0$
2	$AB \rightarrow A + B$	$(K_P + 1P)\alpha^2 - K_P = 0$
3	$2AB_2 \rightarrow 2AB + B_2$	$(K_P - 1P)\alpha^3 - 3K_P\alpha + 2K_P = 0$
4	$AB_2 \rightarrow A + 2B$	$4(K_P + 1P^2)\alpha^3 - 3K_P\alpha - K_P = 0$

Приклад 3.3

Визначте ступінь дисоціації кисню в температурному діапазоні реакційної зони зварювання ($\sim 2000 \dots 6000$ K).

Розв'язок: загальна схема дисоціації молекулярного кисню на атомарний така ж сама, як і в азоту, який щойно розглядався. Представимо процес дисоціації (розпаду) молекул кисню на атоми кисню у вигляді хімічної реакції:



Це дає змогу застосувати наведені закономірності (п.1. в таблиці 3.1).

Отже, знайдемо константу рівноваги реакції дисоціації кисню з рівняння ізотерми хімічної реакції ван'т-Гоффа (3.203): $\ln(K_P) = -\frac{\Delta G}{RT}$, а для знаходження приросту ізобарного потенціалу використаємо формулу Уліха (2.151): $\Delta G = \Delta H_{298} - \Delta S_{298} T - \Delta C_{p298} T M_0$.

Такий шлях вимагає, перш за все, знаходження приростів ентальпії (ΔH_{298}), ентропії (ΔS_{298}), та теплоємності (ΔC_{p298}) в результаті реакції дисоціації, які визначимо за вже знайомою методикою: сума кінцевих зна-

чень відповідної функції за винятком суми початкових значень (використовуємо дані з Додатку Г):

$$\Delta H_{298} = 2(\Delta H_{298})_O - (\Delta H_{298})_{O_2} = 2 \cdot 249180 - 0 = 498360 \text{ Дж.}$$

$$\Delta S_{298} = 2(\Delta S_{298})_O - (\Delta S_{298})_{O_2} = 2 \cdot 160,95 - 205,03 = 116,87 \text{ Дж.}$$

$$\Delta C_{p298} = 2(\Delta C_{p298})_O - (\Delta C_{p298})_{O_2} = 2 \cdot 21,9 - 29,36 = 14,44 \text{ Дж.}$$

Тепер знайдемо зміну ізобарного потенціалу при одній з температур у заданому інтервалі, наприклад, 3000 К (при цій температурі $M_0 = 1,408$, див. Додаток Д):

$$\Delta G = 498360 - 116,87 \cdot 3000 - 14,44 \cdot 3000 \cdot 1,408 = 86750 \text{ Дж.}$$

Виконані дії дають змогу знайти константу рівноваги хімічної реакції дисоціації кисню:

$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{86755}{8,31 \cdot 3000} = -3,48; \text{ звідси: } K_p = e^{-3,48} = 0,031.$$

І, нарешті, знаходимо із залежності (3.220) ступінь дисоціації кисню при заданій температурі (3000 К), вважаючи зовнішній тиск рівним одиниці ($P = 1,0$):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}} = \sqrt{\frac{0,031}{4 \cdot 1,0 + 0,031}} = 0,0876.$$

Отримана значення константи рівноваги дає змогу визначити при заданій температурі парціальні тиски (сиріч: концентрації) учасників реакції (вважаючи зовнішній тиск нормальним атмосферним: $P = 1,0$).

Отже, при 3000 К буде

парціальний тиск кисню атомарного (p_O) (залежність 3.216):

$$p_O = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)} P = \frac{2 \cdot 0,0876}{1+0,0876} \cdot 1,0 = 0,16;$$

парціальний тиск кисню молекулярного (p_{O_2}) (залежність 3.217):

$$p_{O_2} = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} P = \frac{1-0,0876}{1+0,0876} \cdot 1,0 = 0,84.$$

Всі перераховані дії виконаємо для більшої температури, наприклад, 4000 К ($M_0 = 1,67$), одержимо:

зміну ізобарного потенціалу:

$$\Delta G = 498360 - 116,87 \cdot 4000 - 14,44 \cdot 4000 \cdot 1,67 = -65634 \text{ Дж.}$$

константу рівноваги:

$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{-65634}{8,31 \cdot 4000} = 1,97; \text{ звідси: } K_p = e^{1,97} = 7,196.$$

і ступінь дисоціації кисню при 5000 К:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}} = \sqrt{\frac{7,196}{4 \cdot 1,0 + 7,196}} = 0,80.$$

Знайдемо й для цієї температури концентрації учасників реакції.

Отже, при 4000 К буде

парціальний тиск кисню атомарного:

$$p_O = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)} P = \frac{2 \cdot 0,8}{1+0,8} \cdot 1,0 = 0,89;$$

парціальний тиск кисню молекулярного (залежність 3.217):

$$p_{O_2} = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} P = \frac{1-0,8}{1+0,8} \cdot 1,0 = 0,11.$$

Відповідь: при 3000 К парціальний тиск кисню атомарного буде 0,16;
парціальний тиск кисню молекулярного буде 0,84;
при 4000 К парціальний тиск кисню атомарного буде 0,89;
парціальний тиск кисню молекулярного буде 0,11;

Приклад 3.3 показує, що процес дисоціації молекулярного кисню відбувається досить інтенсивно, але у вузькому інтервалі температур (при 3000 К ступінь дисоціації $\alpha \approx 9\%$, а при 4000 К вже $\alpha \approx 80\%$). Виконавши подібні обчислення для інших температур, одержимо залежність ступеню дисоціації кисню від температури $\alpha = f(T)$. Така залежність представлена на Рис. 3.5 (крива 2).

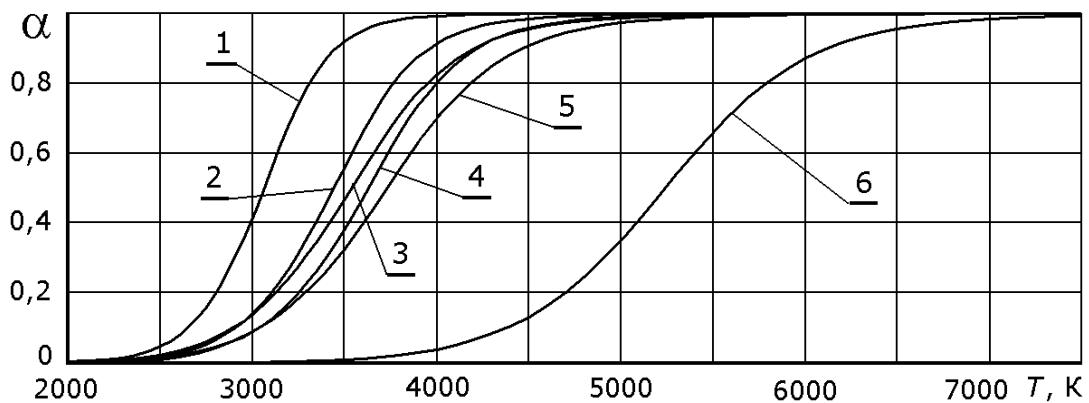
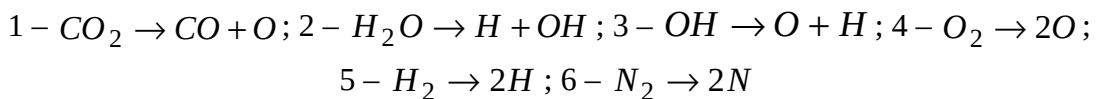


Рис. 3.5. Температурні залежності (розрахункові) ступенів термічної дисоціації молекулярних газів:



На цьому ж рисунку (рис. 3.5) наведені також розрахункові залежності ступеню дисоціації від температури для інших молекулярних газів, які можна зустріти в реакційній зоні зварювання. Як бачимо з наведеного, при температурах, притаманних реакційній зоні зварювання, молекулярні гази в більшій чи меншій мірі дисоціюють на атоми (від 20 % до 80 %), що відповідним чином необхідно враховувати при аналізі процесів взаємодій.

Крім того, Приклад 3.3 показує обмеженість застосування ізобарного потенціалу, як мірила протікання хімічної реакції, і універсальність константи рі-

вноваги, як критерію рівноважного співвідношення між реагуючими речовинами. Справді, якщо розглянути це на прикладі розкладу молекулярного кисню, то при температурах менших за ~ 3500 К, зміна ізобарного потенціалу реакції дисоціації кисню – позитивна ($\Delta G > 0$), і це повинно було б означати, що реакція не відбувається. Але розрахунок за константою рівноваги показує, що в певних межах ($0 < \alpha < 0,44$) дисоціація молекул кисню на атоми все ж таки має місце. При температурах, більших за ~ 3500 К⁸, значення зміни ізобарного потенціалу стає меншим нуля ($\Delta G < 0$), що повинно було б означати, що реакція відбувається. Але й при цих температурах теж не весь молекулярний кисень розпадається на атоми, а тільки деяка його частина ($\alpha > 0,44$). І лише при температурах, близьких до 5000 К, можна говорити про практично повну дисоціацію молекулярного кисню на атоми.

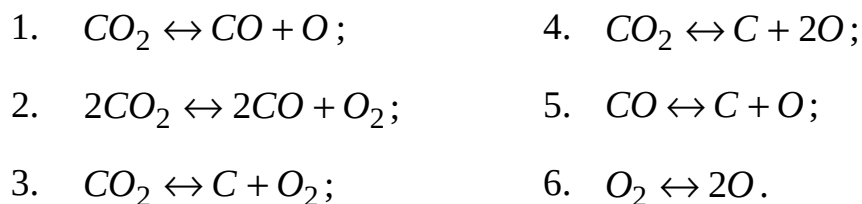
Звичайно, відтворена тут спрощена модель розрахунків ступеню дисоціації не завжди адекватно відповідає реальності, особливо для складних газів, таких як CO_2 , H_2O , C_2H_2 , SiF_4 , ін. Тому для деяких розповсюджених випадків дисоціації газів залежність ступеню дисоціації α від константи рівноваги $\alpha = f(K_p)$, або від температури $\alpha = f(T)$, подають у вигляді номограм, які наведені в літературі (див., наприклад, [10]).

Дійсний, реальний процес високотемпературного розпаду молекул складного газу на атоми насправді досить важко піддається теоретичному аналізу. Реалістичний розгляд цього процесу повинен включати в себе всі ймовірні взаємодії продуктів дисоціації між собою, а також можливу дисоціацію і самих цих продуктів.

Характерним прикладом такого аналізу є формування складу газової фази при зварюванні в середовищі вуглекислого газу. При високій температурі вуглекислий газ та його складові, можуть дисоціювати за різноманітними схемами. Крім того, продукти дисоціацій можуть вступати у різні взаємодії між собою. І продукти цих взаємодій теж можуть реагувати як з початковими речовинами,

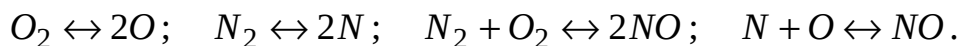
⁸ Якщо точніше, то рівноважна температура (при якій $\Delta G = 0$) складає в цьому випадку 3573 К.

так і з кінцевими. Тому дія високої температури на вуглекислий газ може спричинити, ймовірно, такий комплекс хімічних реакцій:



Для кожної з цих реакцій може бути записана константа рівноваги і обчислена ступінь дисоціації, але для того щоб знайти дійсний склад газової суміші, яка утворюється при розкладі вуглекислого газу, потрібно буде виразити ступені дисоціації для кожної реакції, об'єднати їх в систему рівнянь і потім вирішувати їх сумісно для кожної заданої температури. Рішення такої системи рівнянь [11] у вигляді графіків відповідних функцій для фіксованих значень температури при зовнішньому тиску ($P = 1,0$) наведено на Рис. 3.6 а. Як бачимо, хімічний склад суміші в інтервалі температур від 1000 К до 8000 К досить неоднорідний, але загальна тенденція до зменшення парціальних тисків складних компонентів і збільшення парціальних тисків простих складових (атомів, іонів) проглядається досить чітко.

Інший приклад складного процесу дисоціації – це газова суміш, яка утворюється при зварюванні у повітрі. При високій температурі, крім дисоціації головних складових повітря – азоту та кисню, можливе також утворення хімічних сполук між ними та між продуктами їх дисоціації:



В цьому випадку, як і в попередньому, залежності ступенів дисоціації всіх компонентів вирішуються сумісно у вигляді системи рівнянь [12], після чого знаходять парціальні тиски компонентів суміші. Рішення такої системи у вигляді графіків відповідних функцій наведено на рис. 3.6 б.

Можемо спостерігати, як розрахунки показують, що при температурах $\sim 2000 \dots 5000$ К в газовій фазі, яка початково складалася лише з азоту й кисню, з'являється нова складова – закис азоту (NO). Це явище відіграє дуже важливу роль в поясненні причин іноді спостережуваного аномально високого розчи-

нення азоту у вуглецевих сталях. Справа в тім, що розчинність в сталі закису азоту NO значно вища, ніж розчинність самого азоту, як молекулярного N_2 , так і атомарного N ⁹.

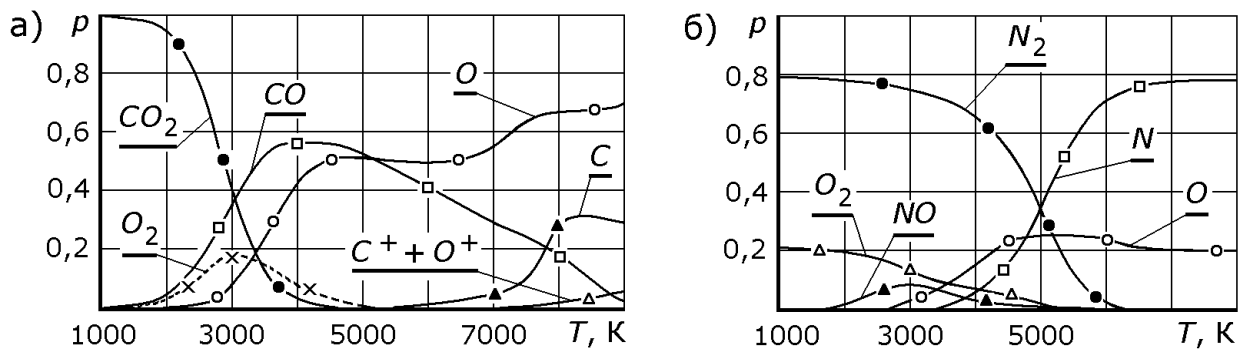


Рис. 3.6. Температурні залежності парціальних тисків компонентів, які утворюються при дисоціації:
а) вуглекислого газу; б) повітря.

Таким чином, розчинення утворюваного при вказаних температурах закису азоту може призводити до надмірного насичення сталі і азотом, і киснем, що являє собою надзвичайно шкідливе явище при зварюванні сталей.

3.2. Основи термодинаміки розчинів

3.2.1. Головні поняття і визначення

Всі складові частини реакційної зони зварювання – фази, в якому б стані вони не знаходились: твердому, рідкому чи газоподібному, обов'язково являють собою суміші різних речовин з більшим, або меншим, ступенем взаємодії між собою. Термодинамічні аспекти такої взаємодії невіддільні від теорій утворення і функціонування розчинів. Розглянемо їх детальніше.

Розчинами називаються гомогенні системи (без поверхонь розділу фаз), які являють собою багатокомпонентні суміші різних речовин, в яких частки речовин (молекули, атоми) рівномірно розповсюджені по всьому об'єму і їх концентрація може плавно і неперервно змінюватись у достатньо широких межах.

Остання властивість кардинально відрізняє розчини від хімічних з'єднань, яким притаманне цілком визначене кількісне співвідношення між видами ато-

⁹ Докладніше про взаємодію азоту зі сталлю див. розділ 4

мів, які входять до їх складу. І у випадку порушення цього співвідношення хімічне з'єднання перестає бути самим собою.

Розрізняють конденсовані (тверді й рідкі) і газові розчини. Останні часто називають просто – газовими сумішами.

Історично склалося так, що речовину, кількість якої (концентрація) у розчині є переважаючою і перевищує при цьому хоча б 50 %, називають розчинником, а всі інші речовини – розчиненими у даному розчиннику.

У випадку, коли кількості речовин у розчині одного порядку (сумірні), але жодна з них не перевищує половини, важко судити що є розчинником, а що – розчиненою речовиною. Тому в таких випадках зазначеної термінології «розчинник – розчинена речовина» уникають, називаючи всю суміш просто розчином.

Вважається, що розчинена речовина має обмежену розчинність, якщо, після досягнення певної концентрації в розчиннику, вона продовжує зберігатися в чистому вигляді в термодинамічній рівновазі з розчинником.

Гранична концентрація, до якої може розчинитись розчинена речовина в розчиннику, називається розчинністю цієї речовини.

Розчин, який знаходиться в термодинамічній рівновазі з нерозчиненим залишком, називається насиченим розчином. Насичення розчину може наступати не тільки як наслідок припинення самого процесу розчинення, але й в результаті утворення хімічних сполук між розчиненою речовиною і розчинником. Розчинність даної речовини залежить не тільки від природи розчинника, але й від вмісту в розчині інших речовин, а також від температури і тиску. Тому, вказуючи розчинність тієї чи іншої речовини, зазначають і тип розчинника, і склад розчину, також температуру і тиск. Впливом тиску можна знехтувати, якщо розчинені речовини і розчинник – конденсовані (рідкі чи тверді). В інших випадках фігурують як зовнішній тиск (його часто приймають рівним одиниці), так і парціальний тиск компонентів у газовій фазі.

3.2.2. Фізико-хімічна суть розчинення

Розчинення однієї речовини в іншій – досить складний фізики-хімічний процес, достеменно суть якого точно невідома й досі. Але, як це вже декларувалося вище, обмеженість знань проблеми не є перешкодою для термодинамічного аналізу.

Отже, загалом можна виділити дві групи явищ, пов'язаних між собою, які супроводжують утворення будь-якого розчину:

- *фізичні явища*: розсіювання часток (молекул, атомів) розчинених речовин по об'єму, який займає вся суміш;
- *хімічні явища*: руйнування старих хімічних зв'язків між частками початкових (вихідних) речовин і утворення нових зв'язків між частками різнорідних речовин у розчині.

Головний наслідок цих процесів полягає в тому, що при утворенні розчину речовини втрачають свої початкові термодинамічні властивості – утворюється нова однорідна речовина. Розсіювання атомів і молекул речовин, які змішуються при розчиненні, є результат тенденції до досягнення максимального числа мікростанів, тобто максимуму термодинамічної ймовірності, яка завжди існує в термодинамічних системах (самочинне збільшення хаосу).

Така тенденція існує і реалізується завдяки хаотичному руху, завжди притаманному часткам всіх речовин (атомам, молекулам) в будь-якому агрегатному стані. Механізм розсіювання часток, звичайно ж, в різних випадках різний, але в феноменологічній термодинаміці він не розглядається і суттєво не має значення.

Якщо тип і міцність зв'язків між частками в початкових речовинах і між частками у розчині однакові, то процес розчинення зводиться тільки до розсіювання таких часток. Якщо ж зв'язки відрізняються за своєю природою, то розчинення супроводжується явищами, характерними для хімічних реакцій: тепловими ефектами, змінами об'єму, порівняно з простою сумою об'ємів початкових речовин. Наявність хімічної взаємодії речовин, які вступають в розчинення, служить причиною обмеженої розчинності.

Фізична сторона процесу розчинення є предметом дослідження фізичної теорії розчинів, яка ґрунтується на закономірностях утворення так званого *ідеального розчину*, головною ознакою якого є повна тотожність зв'язків між частками в кожній з речовин, як поза межами розчину, так і в ньому. Щоправда, це не означає відсутності фізико-хімічних взаємодій між частками, як це прийнято для ідеального газу. Ідеальний розчин – це граничний тип розчину, скоріше абстрактна ідеалізація, яка майже не зустрічається на практиці.

Хімічна природа розчинів вивчена набагато слабше фізичної. Величезна розмаїтість розчинів, брак конкретних знань про закономірності взаємодій між частками в них, роблять хімічну сторону теорії розчинів найбільш складною і мало дослідженою проблемою фізичної хімії.

Тому сучасні теорії розчинів ([13], [14], [15], [16], [17], ін.) ґрунтуються переважно на фізичних теоріях, а хімічні взаємодії, можливі при розчиненні, враховуються шляхом аналітичного, або, здебільшого, дослідного визначення різного роду поправок і коефіцієнтів, з подальшим введенням їх в теоретичний розгляд.

3.2.3. Про розчини, які можуть приймати участь у взаємодіях в реакційній зоні зварювання

В загальному випадку при зварюванні металів у процесах взаємодій в реакційній зоні можуть приймати участь газові суміші і два види конденсованих розчинів: металеві та шлакові. Участь твердих розчинів у взаємодіях реакційної зони незначна, тому, зазвичай, не враховується.

Газові суміші складають газову фазу реакційної зони. В умовах високих температур (у газовій фазі реакційної зони зварювання це принаймні кілька тисяч Кельвінів) газові суміші являють собою практично ідеальні розчини. Власності їх компонентів цілком задовільно описуються рівнянням Клапейрона–Менделєєва (2.25), а самі ці компоненти зберігають в сумішах свою хімічну індивідуальність. Концентрація компонентів газових сумішей при різного роду взаємодіях залежить від температури й тиску і піддається досить точному розрахунку методами хімічної термодинаміки.

Металеві розчини – це розчини на основі металів (метал в цьому випадку є розчинником). В реакційній зоні зварювання металеві розчини можливі двох видів: тверді й рідкі. В твердому стані метали – це кристалічні тіла, для яких характерне, передовсім, впорядковане розташування часток, яке має ближній і дальній порядок. Це означає наявність кристалічної ґратки і збереження її параметрів неперервними в мікро- та макро-об'ємах металу. У вузлах кристалічної ґратки знаходяться іони атомів металу, а валентні електрони цих атомів повністю або частково усупільнені і знаходяться в хаотичному тепловому русі серед іонів. Така специфічна будова визначає й специфічні властивості металів та розчинів на їх основі, які виділяють їх з-поміж інших речовин.

Тверді металеві розчини, зазвичай, мають кристалічну ґратку розчинника. Вони утворюються по типу проникнення, коли атоми розчиненої речовини розташовуються в просторі між вузлами кристалічної ґратки розчинника, або по типу заміщення – це коли атоми розчиненої речовини заміняють собою атоми розчинника у вузлах кристалічної ґратки.

Розчин проникнення утворюється при розчиненні в металі елементів групи неметалів: кисню, водню, азоту, вуглецю, фосфору сірки, бора, тощо, атоми яких сильно відрізняються за своїми хімічними властивостями (за будовою зовнішньої електронної оболонки) від атомів металів.

Розчини заміщення утворюється при розчиненні в металі елементів (зазвичай, теж з групи металів), які мають подібні, або близькі, геометрію й параметри кристалічної ґратки та хімічні властивості. Крім того, атомні радіуси розчинника та розчиненого металу повинні не надто сильно різнитися (до 15 %).

Рідкі металеві розчини по багатьом параметрам зберігають показники, властиві їм у твердому стані. Це пояснюється тим, що при розплавленні металів і металевих розчинів порушується лише дальній порядок розташування часток, а ближній порядок зберігається. Тобто, частки в макрооб'ємах розташовуються хаотично, але в мікрооб'ємах ще зберігають правильне, характерне для кристала, розташування.

Розплавлення само по собі мало відбивається на взаємодії часток. Про це свідчить незначна зміна об'єму металу при його розплавленні (не більше 6 %) і невелика прихована теплота плавлення порівняно з теплотою випаровування¹⁰. Тому властивості рідкого металевого розчину при температурах, близьких до температури плавлення, мало відрізняються від його властивостей в твердому стані. Але ця подібність швидко втрачається з підвищенням температури. При досягненні рівноважної критичної температури (кипіння) властивості рідини не відрізняються від властивостей газу.

Розчинність речовин одна в одній при переході з твердого стану в рідкий різко зростає. Але, за незначними виключеннями, рідкі, а тим паче тверді розчини сильно відрізняються за своїми властивостями від ідеальних розчинів. Щоправда зі збільшенням температури така відмінність зменшується.

Шлакові розчини (або просто: шлаки) являють собою сплави окислів і солей металів. Вони утворюються при багатьох різновидах зварювання плавленням та в інших споріднених процесах двома шляхами: в результаті розплавлення спеціально введених в зону зварювання неметалевих сумішей (електродних покриттів, флюсів, і т.п.) і утворення неметалевих сполук при взаємодії металевих фази з газовою (наприклад, окислення).

Шлаки при зварюванні створюють фізичний захист розплавленого металу від повітря, його фізико-хімічну обробку (легування, рафінування), руйнування й зв'язування окисних та інших поверхневих і внутрішніх плівок. Шлак може служити також перетворювачем електричної енергії в теплоту (це явище успішно використовується при електрошлаковому зварюванні).

Так само, як і для металевих розчинів, для шлаків характерне перенесення ближнього розташування часток з твердого стану в рідкий. Тверді шлаки мають, зазвичай, кристалічну будову, яка може бути досить складної конфігурації, особливо, коли до складу шлаку входять різномірні компоненти, як наприклад лужні й кислотні окисли, або комплексні з'єднання на основі силікатів, загальної формули Si_xO_y .

¹⁰ Для заліза теплота плавлення складає 15,5 кДж/моль, а теплота випаровування 418 кДж/моль

Складні, важкопрогнозовані, а часто й непередбачувані комплексні з'єднання, які утворюються в твердих шлаках переносять свій ближній порядок розташування часток в розчин розплавленого шлаку і в значній мірі визначають властивості такого розплаву, які можуть дуже сильно відрізнятися від теоретичних передбачень.

Загалом, розплавлені шлаки являють собою найбільш складний і найменше вивчений вид розчинів, які дуже важко піддаються теоретичному аналізу. Докладніше про зварювальні шлаки викладено нижче (розділ 7).

3.2.4. Про способи вираження концентрації розчинів

Кожен компонент розчину приймає участь у взаємодіях залежно від своєї концентрації в розчині. В загальному вигляді показник концентрації відображає, яку частину (долю) об'єму, маси, і т.ін., займає даний компонент в розчині. Адекватне визначення концентрації є важливою задачею при аналізі розчинів, тому зупинимось на цьому особливо.

1. У відсотках по масі ($\%g_i$) прийнято виражати склад металевих сплавів і шлаків у довідниках, інженерно-технічних та нормативних документах:

$$\%g_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \cdot 100. \quad (3.221)$$

де m_i – маса i -того компонента, яка присутня в розчині;

Проблема з п.1 в тому, що відсотковий склад легко і зручно сприймається при передачі науково-технічних показників, але зовсім не придатний для будь-яких практичних розрахунків. Тому використовуються інші показники.

2. Масові долі (g_i) застосовують в інженерних розрахунках початкового рівня, приймаючи суму долей всіх учасників за 1,0. Масова доля виражається подібно до попереднього, але без множника (100 %):

$$g_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}. \quad (3.222)$$

3. У об'ємних долях (v_i) та в об'ємних відсотках ($\%v_i$) виражають кон-

центрації учасників газових сумішей для зручності їх порівняння, також для полегшення процедур приготування газових сумішей, коли гази поступають на змішувач з різних ємкостей

$$\text{у процентах: } \%v_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i} \cdot 100; \text{ у масових долях: } v_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i}. \quad (3.223)$$

де v_i – об'єм, який займає в загальному об'ємі розчину i -тий компонент.

4. В спеціальних одиницях розчинності (R_z): кількість об'єму газу на кількість маси металу виражають розчинність газів у металах

$$R_z = \frac{v_z}{m_{Me}}, \quad (3.224)$$

де v_z – об'єм газу (зазвичай, у см^3), розчиненого при стандартних термодинамічних умовах в певній кількості (m_{Me}) металу;

m_{Me} – кількість металу, на яку обчислюється розчинений об'єм газу (зазвичай, ця величина складає 100 грамів).

Всі ці зручні для технічних характеристик матеріалів способи вираження концентрацій розчинених речовин, на жаль, не придатні для застосування в фізико-хімічних та термодинамічних розрахунках, оскільки тут необхідні узгоджені показники, які відповідно до рівнянь хімічних реакцій виражають кількість речовини в молях. А та, в свою чергу, оперує кількостями речовини, які складаються з сумірної кількості часток (атомів, молекул). Тому в усіх тих випадках, коли в теоретичному аналізі, або в практичних розрахунках фігурують посилення на взаємодії, виражені хімічними реакціями, застосовують особливий вираз для концентрацій учасників:

5. Молярна концентрація (N_i), або молярний відсоток ($\%N_i$):

$$\text{у процентах: } \%N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100; \text{ у молярних долях: } N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (3.225)$$

де n_i – число молів даного компонента (молярна доля) в суміші чи в розчині,

$\sum n_i$ – загальне число молів речовин, які складають суміш або розчин.

В багатоконпонентних системах важко визначити які з речовин є розчиненими, а які розчинниками, через це часто загальне число молів речовин умовно приймається рівним одиниці: $\sum n_i = 1,0$, тоді концентрація визначається просто як молярна доля кожного компоненту: $N_i = n_i$.

3.2.5. Про перерахунки концентрацій розчинених речовин

При такому розмаїтті способів вираження концентрацій учасників сумішей і розчинів важливою задачею є перерахунок одного способу в інший, а найголовніше – у молярні концентрації, або молярні долі, необхідні для проведення фізико-хімічних (металургійних) розрахунків і теоретизувань.

Такий перерахунок легко здійснити, врахувавши атомні (молекулярні) маси компонентів, за наступною схемою:

$$\text{кількість молів } n_i \text{ в масі речовини } m_i \text{ буде } n_i = \frac{m_i}{A_i},$$

де A_i – атомна (молекулярна) маса речовини.

З виразу (3.222) знайдемо масу: $m_i = g_i \cdot \sum m_i$, тоді кількість молів буде

$$n_i = \frac{g_i \cdot \sum m_i}{A_i}.$$

Підставляючи цей вираз у залежність (3.225), отримаємо молярну долю i -того компонента:

$$N_i = \frac{\frac{g_i}{A_i}}{\sum \left(\frac{g_i}{A_i} \right)} = \frac{\frac{\%g_i}{A_i}}{\sum \left(\frac{\%g_i}{A_i} \right)}, \quad (3.226)$$

де g_i – масова доля i -того компонента ($\%g_i$ – масовий відсоток);

A_i – атомна (молекулярна) вага i -того компонента.

В залежності (3.226) припустимо використовувати як масові долі, так і масові відсотки – на отриманому результаті це не відобразиться (множник «100» в правій частині скорочується).

Приклад 3.4

Визначте молярні долі компонентів зварювального флюсу АН-348-В, якщо відомий його хімічний склад у відсотках по масі¹¹ (див. [18], або Додаток Е, таблиця Е.2):

	SiO_2	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	CaF_2
АН-348-В, % мас	42,0	32,0	6,0	8,0	7,0	5,0

Розв'язок: спочатку визначимо молекулярну масу кожного компонента:

$$(A)_{SiO_2} = 28,06 + 2 \cdot 16,0 = 60,06 \text{ а.о.}; \quad (A)_{MnO} = 54,93 + 16,0 = 70,93 \text{ а.о.};$$

$$(A)_{Al_2O_3} = 2 \cdot 27,0 + 3 \cdot 16,0 = 102,0 \text{ а.о.}; \quad (A)_{MgO} = 24,31 + 16,0 = 40,31 \text{ а.о.};$$

$$(A)_{CaO} = 40,08 + 16,0 = 56,08 \text{ а.о.}; \quad (A)_{CaF_2} = 40,08 + 2 \cdot 19,0 = 78,08 \text{ а.о.}$$

Тепер, застосовуючи залежність (3.226), знайдемо молярні долі компонентів.

Молярна доля кремнезему (SiO_2) буде

$$(SiO_2) = \frac{\frac{g_{SiO_2}}{(A)_{SiO_2}}}{\sum \left(\frac{g_i}{A_i} \right)} = \frac{\frac{42,0}{60,06}}{\frac{42,0}{60,06} + \frac{32,0}{70,93} + \frac{6,0}{102,0} + \frac{8,0}{56,08} + \frac{7,0}{40,31} + \frac{5,0}{78,08}} = \frac{42,0}{1,59} = 0,440.$$

Молярна доля оксиду марганцю MnO буде

$$(MnO) = \frac{\frac{g_{MnO}}{(A)_{MnO}}}{\sum \left(\frac{g_i}{A_i} \right)} = \frac{\frac{32,0}{70,93}}{\frac{42,0}{60,06} + \frac{32,0}{70,93} + \frac{6,0}{102,0} + \frac{8,0}{56,08} + \frac{7,0}{40,31} + \frac{5,0}{78,08}} = \frac{32,0}{1,59} = 0,284.$$

Подібним чином можна обчислити й молярні долі інших компонентів. Результати всіх цих обчислень наведено нижче в таблиці:

	SiO_2	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	CaF_2
АН-348-В, моль	0,440	0,284	0,0370	0,0897	0,1092	0,0403
АН-348-В, % мол.	44,0	28,4	3,70	8,97	10,92	4,03

Як бачимо, молярні долі компонентів досить сильно відрізняються від масових. Такі реалії, звичайно ж, потребують пильної уваги і повинні враховуватися при виконанні термодинамічних розрахунків.

Після виконання фізико-хімічних або термодинамічних розрахунків відповідь стосовно концентрацій реагуючих речовин буде отримана в молярних долях. Для можливості співставлення такої відповіді з відомими дослідними або довідковими фактами необхідно виконати зворотний перерахунок: від мо-

¹¹ В таблиці хімічного складу флюсу АН-348А не враховані несуттєві домішки

лярних долів перейти до масових. Аналогічні до попередніх судження приводять до такого виразу масової долі g_i i -того компонента:

$$g_i = \frac{N_i A_i}{\sum (N_i A_i)}, \quad (3.227)$$

де N_i – молярна доля i -того компонента;

A_i – атомна (молекулярна) вага i -того компонента.

Більш складні випадки перерахунків практично завжди можна звести до двох наведених, тому в даному викладі обмежимося саме ними.

Приклад 3.5

Дослідом було встановлено, що зі зразка металу низьковуглецевої сталі масою 0,2664 кг, вирізаного із зварного шва відразу після його виконання, під час витримки в стандартних термодинамічних умовах за деякий тривалий час виділилось 43,46 см³ молекулярного водню H_2 . Визначте, якою була початкова концентрація водню в сталі.

Розв’язок: відомо [19], що внаслідок дифузії практично весь водень, розчинений в металі, виділяється назовні. Тому будемо вважати, що на початку дослідів – відразу після зварювання – у 266,4 грамах металу зварного шва містилося 43,46 см³ водню. Це дає змогу легко й просто визначити концентрацію водню в зручних і звичних для спеціалістів-зварників, але позасистемних, одиницях (із залежності 3.224):

$$R_z = \frac{v_z}{m_{Me}} = \frac{43,46}{266,4/100} = 16,31 \text{ см}^3/100 \text{ г.}$$

Задачу можна було б вважати вирішеною, якби мета була лише довести до відома зацікавлених осіб об’єм водню, розчиненого в 100 грамах металу. Але, якщо необхідно проводити деякий фізико-хімічний аналіз, або розрахунки, тоді доведеться визначити концентрацію водню в молярних долях. Вирішимо і цю задачу, виходячи з уже встановленого факту, що в 0,1 кг металу було розчинено 16,31 см³ водню.

Спочатку встановимо скільки молів складає заявлений об’єм водню 16,31 см³ ($1,631 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$). Для цього скористаємось відомим фактом, що один моль газу при стандартних термодинамічних умовах займає об’єм 0,0224141 м³ (~22,4 літра).

Отже, відповідно до умов прикладу, в 0,1 кг металу було розчиненого водню: $\frac{1,631 \cdot 10^{-5}}{0,0224141} = 7,28 \cdot 10^{-4}$ моля водню.

Тепер визначимо, скільки молів заліза складає його маса величиною 0,1 кг. Атомна маса заліза $A_{Fe} = 55,85$ а.о. Це означає, що один моль заліза

має масу¹² $5,585 \cdot 10^{-2}$ кг.

Тоді, 0,1 кг заліза відповідає $\frac{0,1}{0,05585} = 1,79$ моля.

Маючи всі необхідні дані, знайдемо молярну концентрацію водню, скориставшись залежністю (3.225)

$$N_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2} + n_{Fe}} = \frac{7,28 \cdot 10^{-4}}{7,28 \cdot 10^{-4} + 1,79} = 4,06 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Висновок: початкова концентрація водню була $[H_2] = 4,06 \cdot 10^{-4}$ моль.

3.2.6. Класифікація розчинів

Складна і не завжди достеменно відома природа фізико-хімічних процесів розчинення та взаємодій розчинів спонукала створення абстрактних понять, які в тій чи іншій мірі відповідали б реаліям, але, в той же час, давали змогу розвитку аналітичних викладок. Тому, для зручності аналізу процесів, які протікають в розчинах та між розчинами, їх поділяють на окремі види, кожен з яких відрізняється певним рівнем абстрагованості.

Історично за цими абстракціями закріпились такі терміни:

1. Ідеальні розчини:

- а) розведені (нескінченно розведені) розчини;
- б) досконалі розчини.

2. Реальні розчини.

Кожна з цих абстракцій¹³ має свої особливості і застосовується в різних випадках залежно від ступеню наближеності до реальних процесів.

В реальних умовах розчини невіддільні від газової фази, яка, або існує незалежно, взаємодіючи з розчином (як, наприклад, повітря), або створюється з випарів самого розчину. Тому розчини часто розглядають як результат взаємодії рідини з газовою фазою. В термодинамічних розрахунках зварювальних процесів так буває практично завжди. При цьому концентрації компонентів у

¹² Моль – одиниця кількості речовини, яка містить стільки ж структурних елементів (атомів, іонів, молекул, ін.) скільки їх є в 0,012 кг ізотопу вуглецю ¹²C. Число атомів в 1 молі ¹²C є число Авогадро $N_0 = 6,022 \cdot 10^{23}$.

¹³ Абстракцією являється також і поняття реального розчину.

газовій фазі характеризують їх парціальні тиски – доля кожного компонента в загальному тиску системи.

Розгляд термодинамічних характеристик функціонування розчинів передбачає умовне виділення деякої ізольованої термодинамічної системи (див. Рис. 3.7), в якій може бути кілька розчинів і спільна газова фаза.

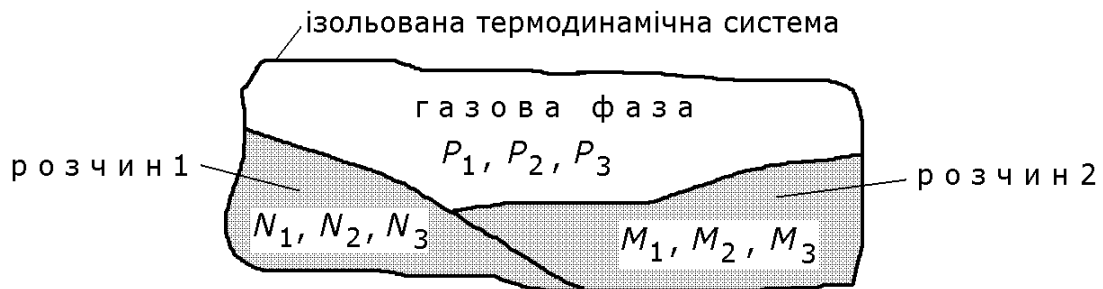


Рис. 3.7. Схема умовної ізольованої термодинамічної системи, яка складається з двох (або кількох) розчинів та спільної газової фази:

N_1, N_2, N_3 – концентрації компонентів 1, 2, 3 в розчині 1;

M_1, M_2, M_3 – концентрації компонентів 1, 2, 3 в розчині 2;

p_1, p_2, p_3 – парціальні тиски компонентів 1, 2, 3 в газовій фазі.

В такій умовно відокремленій від навколишнього середовища системі процеси зводять до рівноважних, або до послідовностей рівноважних процесів, що значно полегшує термодинамічний аналіз, а в ряді випадків просто робить такий аналіз взагалі можливим.

Взаємодія рідкої та газової фаз завжди супроводжується процесами випаровування-конденсації, через це парціальні тиски компонентів у газовій фазі називають спеціальним старовинним терміном «пружність пари», застосовуючи цей термін як до розчинника, так і до розчинених в ньому речовин.

Спочатку розглянемо взаємодію розчинника з газовою фазою.

3.3. Випаровування. Пружність пари розчинника. Закон Рауля

Процес випаровування будь-якої рідини при температурі, меншій за температуру кипіння ϵ , в загальному вигляді, зворотним процесом, у якому частина атомів (молекул) рідини, яка набрала достатню кінетичну енергію теплового руху, покидає рідину і переходить в газову фазу, а частина атомів (молекул) з

газової фази, яка не має достатнього запасу енергії, повертається в рідину. Якщо, звичайно, рідину сукупно з газовою фазою оголосити ізольованою термодинамічною системою. Такий підхід дає змогу представити процес випаровування як зворотну хімічну реакцію і застосувати до неї відомі методи термодинамічного аналізу.

3.3.1. Випаровування чистих металів

Для металу, який контактує з газовим середовищем в ізольованій термодинамічній системі, хімічну реакцію випаровування можна подати так:



Тепер, абстрагуючись від справжньої суті процесу, запишемо для цієї хімічної реакції (як і для будь-якої іншої) константу рівноваги (при умові постійного тиску $p = \text{const}$):

$$K_p = \frac{(p_{Me})_{\text{газ}}}{[N_{Me}]_{\text{рід}}}. \quad (3.229)$$

де p_{Me} – концентрація (парціальний тиск) металу в газовій фазі;

N_{Me} – концентрація металу в рідкій фазі (в розплаві).

Якщо випаровується чистий метал, який не знаходиться в розчині і не містить домішок, тоді його концентрація (молярна доля) в рідкій фазі рівна одиниці ($N_{Me} = 1,0$).

Але це означає, що константа рівноваги процесу випаровування, представленого як хімічна реакція, дорівнює парціальному тиску металу, який випаровується:

$$K_p = (p_{Me})_{\text{газ}}. \quad (3.230)$$

З іншого боку, для всякого рівноважного процесу (а саме таким є процес випаровування в ізольованій термодинамічній системі) справедливе рівняння ізотерми хімічної реакції ван'т-Гоффа (описувалось тут вище, див. п. 3.1.2):

$$\ell n K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT}. \quad (3.231)$$

де T – температура, при якій відбувається випаровування;

R – універсальна газова постійна (8,31 Дж/(моль·К));

ΔG^0 – зміна ізобарного потенціалу в результаті реакції: в даному випадку це є приріст ізобарного потенціалу в результаті процесу випаровування:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{вип}}.$$

Тепер можна знайти парціальний тиск металу в газовій фазі при будь-якій заданій температурі:

$$\ln(p_{\text{Me}}) = \ln K_p = -\frac{\Delta G_{\text{вип}}}{RT}. \quad (3.232)$$

Зміна ізобарного потенціалу в результаті випаровування визначається відповідно до правил обчислення ізобарного потенціалу – як різниця між вільною енергією (в даному випадку це ентальпія випаровування, $H_{\text{вип}}$) та зв'язаною енергією (добуток ентропії випаровування на температуру, $S_{\text{вип}} \cdot T$).

Процедура спрощується тим, що випаровування – процес обов'язково ізотермічний (випаровування завжди відбувається при постійній температурі), тому теплоємність в результаті випаровування не змінюється: $\Delta C_p = 0$, і немає потреби визначати ентальпію і теплоємність, як суму двох складових: від абсолютного нуля до стандартної термодинамічної температури і від неї до заданої температури T , як це робилось в попередніх випадках. Отже, буде

$$\Delta G_{\text{вип}} = H_{\text{вип}} - S_{\text{вип}} T, \quad (3.233)$$

де $H_{\text{вип}}$ – ентальпія випаровування – це є не що інше, як прихована теплота випаровування;

$S_{\text{вип}}$ – ентропія випаровування;

T – температура (за абсолютною шкалою, К), при якій досліджується процес випаровування.

Ентальпія випаровування $H_{\text{вип}}$ та ентропія випаровування $S_{\text{вип}}$ є табличні величини, які наводяться в довідниках теплофізичних властивостей речовин. Для деяких матеріалів ці дані наведені в даному посібнику у Додатку В.

Тепер можемо знайти рівноважний парціальний тиск металу в газовій фазі (пружність пари) при будь-якій заданій температурі:

$$\ln(p_{Me}) = -\frac{H_{вип}}{RT} + \frac{S_{вип}}{R}. \quad (3.234)$$

Виведена залежність пружності пари металу (p_{Me}) від його теплофізичних властивостей ($H_{вип}$, $S_{вип}$) і температури (T) робить можливим обчислення температури кипіння металу, використовуючи той факт, що при кипінні парціальний тиск (пружність пари) металу над його розплавом стає рівним зовнішньому тиску, тобто умовою кипіння є рівність:

$$p_{Me} = P_{зовн}. \quad (3.235)$$

Використовуючи останню залежність (3.235) та табличні дані щодо значень ентальпії та ентропії випаровування можна вирахувати температуру кипіння металу при різних значеннях тиску.

а) При нормальному зовнішньому тиску, $P_{зовн} = 1,0$.

В цьому випадку $p_{Me} = P_{зовн} = 1,0$, отже: $\ln(p_{Me}) = 0$. Підставляючи цей нуль в залежність (3.233), отримаємо: $0 = -\frac{H_{вип}}{RT_{кип}} + \frac{S_{вип}}{R}$, звідси температура кипіння металу буде

$$T_{кип} = \frac{H_{вип}}{S_{вип}}. \quad (3.236)$$

Як бачимо, *температура кипіння металу при нормальному зовнішньому тиску визначається відношенням ентальпії випаровування цього металу до ентропії процесу випаровування.*

б) При зовнішньому тиску, відмінному від нормального (наприклад, у деякому вакуумі, $P_{зовн} < 1,0$).

Температуру кипіння металу при будь-якому зовнішньому тиску знайдемо шляхом алгебраїчних перетворень виразу (3.233):

$$T_{кип} = \frac{H_{вип}}{S_{вип} - R \cdot \ln P_{зовн}}. \quad (3.237)$$

Остання залежність (3.237) показує, що при значно зниженому тиску (наприклад, у вакуумі, коли $P_{зовн} < 1,0 \cdot 10^{-3}$), температура кипіння металу може суттєво зменшуватись, наближаючись до температури плавлення. При цьому зменшується інтервал температур від плавлення до кипіння $T_{пл} \dots T_{кип}$.

Іноді може навіть спостерігатись таке явище, що температура кипіння металу при зменшеному тиску (у вакуумі) стає меншою за температуру плавлення. Все це може призводити до небажаних наслідків, наприклад, до інтенсивного утворення пор, що іноді справді спостерігається при електронно-променевому зварюванні, яке відбувається в глибокому вакуумі, або в інших випадках зварювання у вакуумі (зварювання у відкритому космосі).

Приклад 3.6

Визначте температуру кипіння алюмінію при нормальному атмосферному тиску та у вакуумі, при $P_{зовн} = 1,0 \cdot 10^{-12}$ Па.

Розв'язок: перш за все потрібно перевести абсолютні одиниці тиску у відносні: враховуючи, що нормальному атмосферному тиску ($P_{зовн} = 1$) відповідає 101325 Па, то заданому тиску буде відповідати доля від атмосферного, рівна приблизно $P_{зовн} = 1 \cdot 10^{-7}$.

Необхідні для розв'язку дані знайдемо в Додатку В:

ентальпія випаровування алюмінію $H_{вип} = 272,0$ кДж/моль,

ентропія випаровування алюмінію $S_{вип} = 117,1$ Дж/(моль·К).

Для визначення температури кипіння алюмінію при нормальному зовнішньому тиску скористаємось залежністю (3.236):

$$T_{кип} = \frac{H_{вип}}{S_{вип}} = \frac{272000}{117,1} = 2323 \text{ К.}$$

Для визначення температури кипіння алюмінію при зменшеному зовнішньому тиску скористаємось залежністю (3.237):

$$T_{кип} = \frac{H_{вип}}{S_{вип} - R \cdot \ln P_{зовн}} = \frac{272000}{117,1 - 8,314 \cdot \ln(1 \cdot 10^{-7})} = 1083 \text{ К.}$$

Відповідь: температура кипіння алюмінію при зовнішньому тиску $P_{зовн} = 1,0 \cdot 10^{-12}$ Па складає 1083 К.

Як бачимо з прикладу 3.6, досить глибокий вакуум зменшив температуру кипіння алюмінію більш, ніж вдвічі. Зрозуміло, що таке суттєве зменшення температури кипіння металу у вакуумі повинно бути враховане в практичних конструкторських та технологічних розробках.

3.3.2. Випаровування з розчину. Закон Рауля

Метал, який кипить, або випаровується, може містити в собі інші розчинені в ньому речовини, тобто, виступати розчинником. Це означає, що концентрація цього металу в рідкій фазі N_{Me} стає дещо меншою одиниці (в молярних долях): $N_{Me} < 1,0$.

Але ніщо не заважає і в цьому випадку подати процес випаровування цього металу, як хімічну реакцію згідно рівняння (3.228). Константу рівноваги цієї хімічної реакції запишемо аналогічним чином (згідно з виразом 3.229): $K_p = \frac{p_{Me}}{N_{Me}}$ і знайдемо звідси парціальний тиск металу (розчинника) в газовій фазі:

$$p_{Me} = K_p \cdot N_{Me}. \quad (3.238)$$

Раніше було показано (див. залежність 3.229), що константа рівноваги такої реакції являє собою парціальний тиск (пружність пари) металу при випаровуванні його в чистому вигляді (позначимо його p_{Me}^0), тобто:

$$K_p = p_{Me}^0. \quad (3.239)$$

Після підстановки виразу (3.239) у залежність (3.238), отримаємо:

$$p_{Me} = p_{Me}^0 \cdot N_{Me}. \quad (3.240)$$

Щойно виведена залежність (3.240) показує, що зменшення концентрації металу, який випаровується, в газовій фазі (p_{Me}^0) пропорційне зменшенню його концентрації в рідкій фазі (p_{Me}).

Ця важлива закономірність відома як закон Рауля¹⁴, і формулюється наступним чином:

Пружність пари розчинника над розчином менша, ніж пружність пари чистого розчинника і пропорційна молярній долі розчинника.

¹⁴ Raoult François-Marie, 1830 – 1901, французький фізик і хімік, академік, нагороджений медаллю Деві (1892) – вищою нагородою Королівського наукового товариства Великобританії

Формальна логіка підказує, що при утворенні розчину концентрація розчинника завжди менша одиниці (він розбавляється розчиненими речовинами): $N_{Me} < 1,0$, тому завжди буде справедливим співвідношення:

$$p_{Me} < p_{Me}^0. \quad (3.241)$$

Так само логічно обчислити хімічний потенціал μ_{Me} розчинника за загальною методикою, наведеною раніше (див. залежність 2.182):

$$\mu_{Me} = \mu_{Me}^0 + RT \ln(N_{Me}), \quad (3.242)$$

де μ_{Me}^0 – хімічний потенціал взаємодії чистого металу (ізобарний потенціал);

R – універсальна газова постійна;

T – температура, при якій відбувається взаємодія (за абсолютною шкалою температур, K);

N_{Me} – концентрація металу-розчинника¹⁵.

Залежність (3.242) спонукає до корисних роздумів і приводить до важливих висновків:

Якщо концентрація металу-розчинника менша одиниці $N_{Me} < 1,0$, тоді логарифм числа, меншого одиниці, буде меншим нуля: $\ln(N_{Me}) < 0$, але в такому разі з рівності (3.242) впливає нерівність: $\mu_{Me} < \mu_{Me}^0$. Тобто, хімічний потенціал металу-розчинника (дещо розведеного розчиненими компонентами) завжди менший за хімічний потенціал цього металу в чистому вигляді. Такий самий логічний підхід може бути застосований і до будь яких інших речовин: неметалів, сполук, і т.д.

Отже, утворення розчину супроводжується зменшенням хімічного потенціалу речовини-розчинника ($\Delta\mu < 0$). А це означає, що розчинення є самочинний термодинамічний процес. Для його протікання не потрібні ніякі зовнішні сили чи енергетичні ефекти. Потрібна лише одна умова: можливість безпосереднього, або опосередкованого (наприклад, через газову фазу) контакту речовин.

¹⁵ Тут, як і завжди в таких судженнях, фігурує молярна концентрація.

3.4. Ідеальні розчини

Розрізняють два види абстракцій, які підпадають під поняття ідеального розчину¹⁶: це нескінченно розведений розчин і досконалий розчин. Розглянемо по черзі кожен з них.

3.4.1. Нескінченно розведений розчин. Закон Генрі

Нескінченно розведений розчин – це такий розчин, у якому цілком відсутні хімічні зв'язки між атомами (молекулами) розчиненої речовини між собою та з атомами (молекулами) розчинника. Властивості термодинамічної системи нескінченно розведеного розчину подібні (з погляду термодинаміки) на властивості ідеального газу (що, власне, й спровокувало появу такої абстракції) [20]. Головною особливістю ідеального газу якраз є те, що в ньому між всіма частками (атомами чи молекулами), відсутні хімічні зв'язки.

В реальності всякий розчин обов'язково взаємодіє з газовою фазою (наприклад, атмосферне повітря, якщо система відкрита, або випари рідкої фази, якщо система ізольована). В зв'язку з цим важливим показником будь-якого розчину є пружність пари (парціальний тиск) кожного з компонентів у газовій фазі, який, як підказує формальна логіка, повинен бути залежним від концентрації цього компонента в розчині. Очевидно, що й концентрація компонента в розчині повинна бути так само залежною від його парціального тиску в газовій фазі. Ці взаємостосунки розчину і газової фази регулює закон Генрі¹⁷, який формулюється так:

Концентрація компонента, розчиненого в рідині з газової фази, є пропорційною його парціальному тиску в газовій фазі.

$$N_i = K_{\Gamma} \cdot p_i \quad (3.243)$$

де N_i – концентрація i - того компонента в розчині;

¹⁶ Стосовно розчинів терміни "ідеальний", або далі "досконалий", зовсім не мають прямої дії. Вони вжиті до такого типу розчинів лише з огляду на зручність, з якою ті піддаються термодинамічному аналізу. Так само невимушено можна було б називати їх веселими, сумними, живими або мертвими, і т.д. Але історично склалися саме такі назви.

¹⁷ Henry William, 1774 – 1836, британський хімік і лікар. Член Лондонського Королівського товариства (з 1809 року)

p_i – концентрація (парціальний тиск) i - того компонента в газовій фазі (над розчином);

K_H – коефіцієнт пропорційності (постійна Генрі).

Газова фаза може містити кілька компонентів, здатних розчинятися в розчині, з яким вона контактує. Тоді, стосовно ідеальних розчинів, вступає в дію ще одне правило: другий закон Дж. Дальтона, згідно з яким:

Кожен компонент газової фази розчиняється в розчині індивідуально, підкоряючись тільки власному значенню постійної Генрі (так, ніби інших компонентів не існує).

Постійна Генрі є властивістю даної речовини в даному розчині при деяких фіксованих значеннях температури й тиску. Ця постійна визначається дослідним шляхом в певних умовах для кожної пари розчинник – розчинена речовина.

Взаємодії речовин, які знаходяться в розчинах, визначають користуючись значеннями їх хімічних потенціалів. Але, для обчислення хімічних потенціалів розчинників та розчинених речовин застосовують відмінні методи.

В нескінченно розведеному розчині концентрація розчинника (N_1) може вважатись такою, що наближається до одиниці, $N_1 \rightarrow 1$, і його хімічний потенціал визначають за вже наведеною вище (розділ 2, п. 2.6.4) методикою, подібно до ідеального газу:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1, \quad (3.244)$$

де μ_1^0 – хімічний потенціал (ізобарний потенціал) чистого розчинника – без розчинених речовин.

Концентрація розчиненої речовини (N_2) в нескінченно розведеному розчині навпаки: наближається до нуля, $N_2 \rightarrow 0$, але, як показують досліди, на інтенсивність взаємодій величина концентрації впливає досить сильно, хоча й не так функціонально як для розчинника.

Тому хімічний потенціал розчиненої речовини обчислюється за більш складною методикою:

$$\mu_2 = \psi_2^0 + RT \ln N_2, \quad (3.245)$$

де ψ_2^0 – спеціальна величина: потенціал ψ_2^0 – має фізичний смисл ізобарного потенціалу розчиненої речовини у випадку, якщо її концентрація в розчині складає один молярний відсоток (це так званий, «моляльний розчин»).

Величина цього особливого (моляльного) потенціалу ψ_2^0 визначається теж дослідним шляхом і, так само, як і постійна Генрі, окремо для кожної пари розчинник – розчинена речовина.

Такого роду складнощі, які вимагають попереднього визначення великих масивів дослідних величин, та ще й у специфічних умовах, в яких відбувається взаємодія, накладають суттєві обмеження на застосування абстракції ідеального нескінченно розведеного розчину до аналізу процесів у реакційній зоні зварювання, та й у металургії взагалі.

Головне, що можна винести з цих суджень – це загальні закономірності взаємозв'язку рідкої та газової фаз. Найвагоміша з них – це усвідомлення чіткої залежності концентрації речовини, розчиненої в рідкій фазі, від величини парціального тиску цієї речовини в газовій фазі [21].

Набагато більшого поширення при аналізі високотемпературних фізико-хімічних процесів за участю металів набула абстракція ідеального досконалого розчину. Зупинимось на цьому докладніше.

3.4.2. Досконалий розчин

Досконалий розчин – це такий розчин, в якому парціальні тиски всіх компонентів розчину лінійно залежать від їх концентрацій у розчині.

Кілька вимог повинні виконуватись для того, щоб розчин можна було вважати досконалим. Ці вимоги пов'язані з методикою обчислення хімічного

потенціалу компонентів розчину та із взаємодією розчину з газовою фазою. Отже, по черзі:

- а) хімічний потенціал μ_1 розчинника (позначка 1) ідеального нескінченно розведеного розчину виражає правило, формальний вираз якого (3.244) наведено вище.
- б) припустимо, що ідеалізований розчин, який розглядається тут як кандидат в досконалі розчини, утворюється без зміни об'єму і без будь-яких теплових ефектів. Таке припущення дає змогу і для розчиненої речовини (позначка 2) застосувати той же принцип визначення хімічного потенціалу μ_2 , що й для розчинника, тобто:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln N_2. \quad (3.246)$$

- в) припустимо тепер, що такий спосіб вираження хімічного потенціалу справедливий для всіх компонентів розчину (позначка i):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i. \quad (3.247)$$

N.B.! не забуваймо, що тут μ_i^0 – це хімічний потенціал чистої i -тої речовини, тобто її ізобарний потенціал у даній взаємодії у випадку, коли вона вступає в цю взаємодію не будучи ані розчинником, ані розчиненою речовиною;

N_i – концентрація i -тої речовини в розчині (мольна доля);

R – універсальна газова постійна;

T – температура розчину (абсолютна, за шкалою Кельвіна).

В такому ідеалізованому розчині, який відповідає вимозі, формалізованій у залежності (3.247), з точки зору термодинамічних постулатів не виявляється різниці між розчинником і розчиненими речовинами. Властивості всіх речовин у суміші підпадають під однакові закони і правила.

Але такий висновок дає змогу застосувати закон Рауля (3.240) до всіх компонентів такого розчину в рівній мірі. Отже, можна стверджувати, що пру-

жність пари (рівноважний парціальний тиск) в газовій фазі всіх компонентів такого розчину підкоряється закону Рауля:

$$p_i = p_i^0 \cdot N_i. \quad (3.248)$$

Тобто, парціальний тиск в газовій фазі кожного компонента побудованої тут моделі розчину є пропорційний молярній концентрації цього компонента в рідкій фазі (лінійно залежить від концентрації).

Якщо газова фаза утворюється лише з компонентів, випаруваних з даного розчину, тоді загальний тиск газової фази буде складатися з суми парціальних тисків всіх компонентів і виявиться теж лінійною функцією концентрації:

$$P = \sum p_i = \sum (p_i^0 \cdot N_i). \quad (3.249)$$

Виведені щойно закономірності дозволяють дати таке визначення досконалого розчину:

Досконалим слід вважати такий розчин, у якого парціальні тиски всіх компонентів у газовій фазі, створеній цим розчином, лінійно пропорційні їх концентраціям у розчині ($p_i = f(N_i)$) – є лінійна функція).

Висловлену тезу ілюструє схема наведена на Рис. 3.8. Горизонтальна шкала символізує тут зміну концентрації компонентів розчину (зліва направо: компонент 2 від 0 до 1,0; компонент 1, відповідно, від 1,0 до 0). Вертикальні шкали показують рівноважний парціальний тиск (пружність пари) цих же компонентів у газовій фазі.

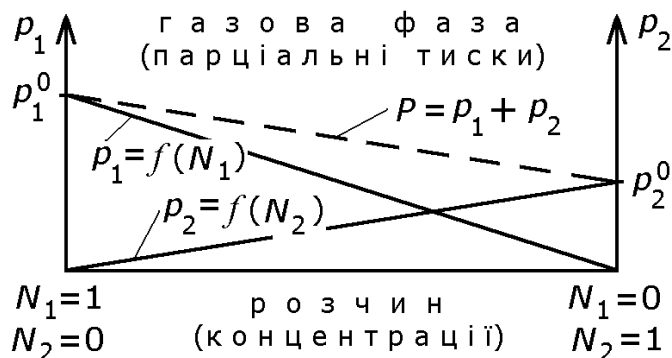


Рис. 3.8. Схематична залежність парціальних тисків компонентів досконалого розчину у газовій фазі від їх концентрацій у розчині

Концентраціям, рівним одиниці, в кожному випадку відповідає пружність пари чистого (нічим не розбавленого) компонента першого (p_1^0) і компонента другого (p_2^0). Відповідно, зміна концентрації компонентів призводить до зміни пружності пари: від максимального значення p_i^0 , характерного для чистого компонента ($N_i = 1$), до нуля, коли цей компонент відсутній ($N_i = 0$). Прямі лінійні залежностей $p_1 = f(N_1)$ і $p_2 = f(N_2)$, а також $P = p_1 + p_2$ якраз і означають, що розчин є досконалим. При цьому обидва компоненти є повністю рівноправними у формуванні розчину, жодному з них не приписуються якісь особливі властивості розчинника чи розчиненої речовини.

Використовуючи абстракцію досконалого розчину, взаємодію між розчиненими речовинами обчислюють так само, як і між чистими компонентами (константа рівноваги, формула Уліха, рівняння ван'т-Гоффа і т. ін.), тільки замість ізобарних потенціалів реагуючих речовин вживаються значення їх хімічних потенціалів, обчислені згідно залежності (3.247). В більшості випадків, особливо коли потрібен не стільки кількісний, скільки якісний аналіз процесів і взаємодій компонентів, обмежуються саме абстракцією досконалого розчину,

3.4.3. Реальні розчини, поняття активності

Поняття реального розчину, в його термодинамічному застосуванні, використовують у випадках, коли ресурси якісного аналізу, ґрунтованого на абстракції досконалого розчину вичерпані, але потрібні більш точні, або більш детальні теоретичні відомості про взаємодії розчинів, чи їх компонентів. Термін «реальний» закріпився за такого роду абстракцією через те, що користування нею вимагає наявності результатів досліджень реально виготовлених розчинів.

Властивості реальних розчинів в більшій, або меншій мірі, але завжди відрізняються від ідеалізованих схем. Розглядаючи розчини, які іменують реальними, їх намагаються штучними прийомами наблизити до ідеальних нескінченно розведених або ідеальних досконалих розчинів. В металургійних теоріях та розрахунках, в тому числі й стосовно реакційної зони зварювання, абстрак-

цію нескінченно розведеного розчину застосовують в тих рідкісних випадках, коли концентрація розчиненого компоненту справді досить незначна (наприклад, розчини газів у металах). В інших випадках (особливо це відноситься до шлакових розчинів) послуговуються абстракцією досконалого розчину. І лише в деяких особливих випадках, коли є достатня кількість дослідних фактів, можна скористатись для фізико-хімічного аналізу моделлю реального розчину.

Ступінь віддаленості властивостей розчину, іменованого реальним, від ідеалізованої схеми оцінюють по відхиленню фактичної, визначеної дослідним шляхом, залежності пружності пари (парціального тиску) компонентів над розчином від концентрацій цих компонентів у розчині, від прямолінійної залежності, яку визначає закон Рауля (див. тут вище п. 3.3.2).

Таке відхилення може бути двох видів: або визначена експериментально залежність пружності пари (рівноважного парціального тиску) від концентрації компонента у розчині проляже нижче від ідеалізованої прямої, яка характеризує досконалий розчин (закон Рауля), або така крива проляже вище від ідеалізованої прямої. Відповідно й реальні розчини класифікують на два види (див. Рис. 3.9):

- а) Розчини з негативними відхиленнями від закону Рауля (рис. 3.9, а).
- б) Розчини з позитивними відхиленнями від закону Рауля (рис. 3.9, б).

В кожному з цих видів реальних розчинів відхилення може бути:

- незначним (воно позначено пунктиром – - - -),
- значним (воно позначено зірочкою – * * *),
- або екстремальним (позначено кружками – о о о)¹⁸.

Відхилення реалістичної дослідної кривої від ідеалізованої прямої, яку постулює закон Рауля, означає, що утворення розчину з даних двох компонентів супроводжується додатковими побічними ефектами. При різних видах відхилення (негативне чи позитивне) ці ефекти різні і відрізняються вони один від одного наступним:

¹⁸ Суцільна лінія на рис. 3.9 відповідає зміні парціального тиску компонентів розчину відповідно до закону Рауля (як у ідеального досконалого розчину).

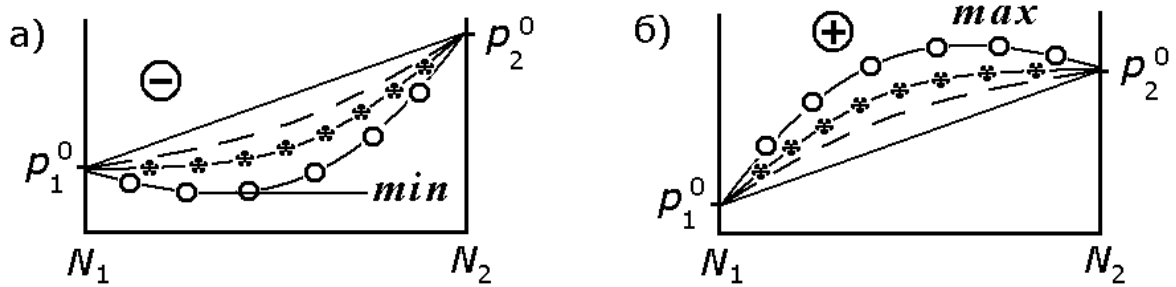


Рис. 3.9. Залежності пружності пари (рівноважних парціальних тисків) компонентів реального розчину від концентрації їх у розчині:

- а) з негативним відхиленням від закону Рауля;
 б) з позитивним відхиленням від закону Рауля.

а) негативне відхилення
 від закону Рауля:

- розчин утворюється легше, ніж досконалий;
- зміна ентальпії при утворенні розчину: $\Delta H < 0$, тобто теплота змішування виділяється, процес розчинення екзотермічний;
- *min* – означає, що утворюються хімічні сполуки речовини (1) з речовиною (2).

б) позитивне відхилення
 від закону Рауля:

- розчин утворюється важче, ніж досконалий;
- зміна ентальпії при утворенні розчину: $\Delta H > 0$, тобто теплота змішування поглинається, процес розчинення – ендотермічний;
- *max* – означає розшарування речовин (1) і (2), або утворення двох не змішуваних розчинів (1) в (2) і (2) в (1).

Всі наведені судження стосовно розчинів, іменованих реальними, мають на меті важливу практичну задачу: винайти спосіб, яким можна було б застосувати до будь-якого розчину закономірності, виведені для досконалих розчинів. Такий спосіб лежить у площині взаємодії розчину з газовою фазою.

Справді, ступінь відхилення властивостей реального розчину від досконалого цілком адекватно виражає різниця в пружності пари газової фази (див. Рис. 3.9), практично дослідженої в експерименті, від теоретичної за законом прямої пропорційності Рауля. Якби вдалося якимось чином завести цю різницю в ті залежності, якими описують досконалі розчини, тоді їх можна було б використовувати і для аналізу реальних розчинів. Це можливо наступним шляхом.

Розглянемо уважно Рис. 3.10. На ньому суцільна крива відображає реальну залежність пружності пари компонентів розчину від зміни концентрації. Пунктиром показана подібна залежність, але прямолінійна – так, ніби розчин був би досконалим. Нехай деякій реальній (дійсній) концентрації розчиненого

компонента N_δ відповідає дійсне (реальне) значення пружності пари p_δ . Якби розчин був досконалим, то цьому значенню пружності пари (назвемо його фіктивним $p_{\text{фік}}$, причому $p_{\text{фік}} = p_\delta$) відповідало б деяке фіктивне ж значення концентрації $N_{\text{фік}}$ згідно пунктирної прямої, проведеної для умовного досконалого розчину.

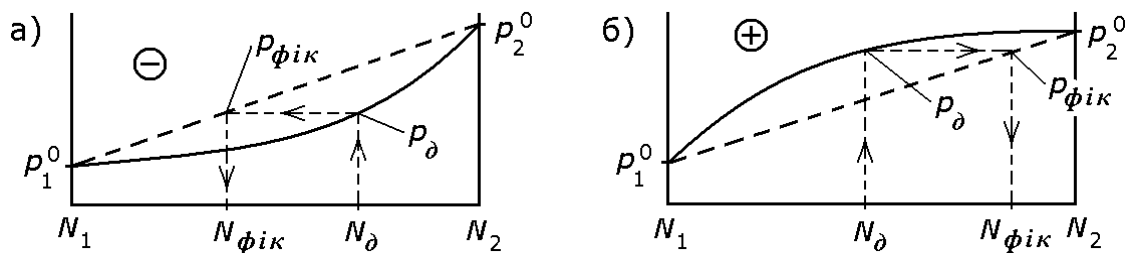


Рис. 3.10. До методики обчислення фіктивних концентрацій та активностей компонентів реальних розчинів:

- а) з негативним відхиленням від закону Рауля;
- б) з позитивним відхиленням від закону Рауля.

Отже, знайдена описаним тут способом фіктивна концентрація розчиненої речовини $N_{\text{фік}}$, якби розчин був досконалим, то створила б рівноважний парціальний тиск (пружність пари), який відповідав би лінійному закону досконалого розчину Рауля. Це дає підстави застосувати до реального розчину закономірності досконалого розчину, але при цьому потрібно використовувати замість дійсного значення концентрації N_δ – її фіктивне значення $N_{\text{фік}}$.

Термодинамічна активність

активністю¹⁹ (даного компонента в даному розчині) називається *фіктивне значення концентрації, при якому створюється рівноважний парціальний тиск розчиненого компонента в газовій фазі, який відповідає лінійному закону досконалого розчину,*

Заміна реальних концентрацій розчинених речовин їх активностями дає змогу умовно вважати розчин ідеальним досконалим і вести термодинамічні розрахунки як для досконалого розчину, використовуючи замість концентрації

¹⁹ Іноді вживають термін «термодинамічна активність»

значення термодинамічної активності. Наприклад, значення хімічного потенціалу компонентів розчину обчислюється в цьому випадку так:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i). \quad (3.250)$$

де a_i – активність i -того компонента в розчині.

Активності компонентів у розчинах визначаються експериментально, як результат досліджень газової фази – прямих вимірів парціального тиску того чи іншого компонента при температурі і тиску, які відповідають реальним умовам існування розчину [22]. Знаючи фактичне значення парціального тиску i -того компонента в газовій фазі розчину та пружність пари цього компонента в чистому вигляді, активність його в цьому розчині визначають як відношення цих величин:

$$a_i = \frac{(p_\partial)_i}{p_i^0}, \quad (3.251)$$

де $(p_\partial)_i$ – дійсне значення парціального тиску i -того компонента в газовій фазі розчину;

p_i^0 – пружність пари чистого i -того компонента (на Рис. 3.10 це парціальний тиск p_2^0).

Із залежності (3.251) можемо спостерігати, що величина активності пропорційна парціальному тиску компонента в газовій фазі, отже, характеризує тенденцію цього компонента до виходу з даної фази.

Активність компонентів у розчинах, близьких за властивостями до досконалих, завжди менша одиниці ($(p_\partial)_i < p_i^0$) і тільки для компонента в чистому стані настає рівність $a_i = 1$. Там же, у досконалих розчинах, збігаються значення дійсної та фіктивної концентрацій розчиненого компонента. Отже, очевидно, що активність компонента в досконалomu розчині рівна його мольній долі в цьому розчині: $a_i = N_i$.

Якщо властивості розчину відхиляються від досконалого, тоді, відповідно, неможлива й рівність активності компонента та його концентрації: $a_i \neq N_i$.

Ступінь відхилення властивостей реального розчину від досконалого визначає спеціальна величина, яка називається коефіцієнтом активності:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}. \quad (3.252)$$

Якщо розчин досконалий, тоді, відповідно до цих визначень, коефіцієнт активності будь-якого компонента в ньому рівний одиниці: $\gamma_i = 1$. Але, якщо розчин не є досконалим, а відноситься до категорії реальних, тоді ця рівність, природно, порушується. В реальних розчинах коефіцієнт активності компонентів може бути як меншим одиниці – це розчини з негативним відхиленням від закону Рауля, так і більшим одиниці – це розчини з позитивним відхиленням від закону Рауля.

З визначення активності випливає ще одна важлива властивість цього показника: якщо замість концентрації (мольної долі) вживати активність, то закон Рауля зберігає свою форму і для реальних розчинів.

Справді, з виразу (3.251) буде:

$$(p_{\partial})_i = a_i p_i^0. \quad (3.253)$$

Таким чином, використання поняття активності зберігає для аналізу розчинів уже відомі закономірності в їх звичній формі, що значно спрощує теоретичні викладки. В той же час, застосування цієї нової функції – активності – є лишень формальним прийомом, який спрощує термодинамічні співвідношення і дозволяє провадити розрахунки рівноважних процесів за участю реальних розчинів. Поняття активності само по собі не розкриває механізми міжчастинних взаємодій в розчинах. Для цього потрібне залучення молекулярно-статистичних, та квантово-механічних теорій. Але, термодинамічний аналіз і не потребує знання таких механізмів. Власне, щоб підкреслити таку відстороненість поняття активності від реалій дійсних механізмів взаємодій часток в розчинах, до неї додають уточнюючий термін «термодинамічна» і називають термодинамічною активністю.

Поняття активності може бути успішно застосоване й до розведених розчинів (такими є, наприклад, розчини газів у металах), застосування до яких абстракції ідеального нескінченно розведеного розчину утруднене відсутністю достатньої кількості експериментальних даних щодо молярних потенціалів розчинених речовин.

В розведених розчинах, як показувалося вище, для розчинника справедливий закон Рауля (3.240, або 3.248), а для розчиненої речовини – закон Генрі (3.243). З огляду на високу (близьку до одиниці) концентрацію розчинника в такому розчині, поняття активності може бути перенесено на нього беззастережно. Тобто, зв'язок пружності пари розчинника з його парціальним тиском в газовій фазі цілком адекватно виражає залежність (3.253).

Для розчиненої речовини в такому розчині вибір початкових координат (стандартного стану) повинен бути виконаний таким чином, щоб в розчині будь-якої концентрації виконувався закон Генрі. Співставлення рівнянь (3.253) і (3.243) показує: для цього необхідно, щоб виконувалась рівність початкового (стандартного) значення пружності пари чистої розчиненої речовини p_i^0 величині, зворотній постійній Генрі цієї речовини:

$$p_i^0 = \frac{1}{K_H}. \quad (3.254)$$

При цих умовах пружність пари (рівноважний парціальний тиск) розчиненого компонента (p_i) виражає залежність:

$$p_i = \frac{a_i}{K_H}, \quad (3.255)$$

де a_i – активність розчиненого компонента;

K_H – постійна Генрі розчиненого компонента в даному розчині.

Таким чином, в ідеальному нескінченно розведеному розчині активність компонента рівна його концентрації $a_i = N_i$, а в реальному розведеному розчині закон Генрі зберігає свою дію при заміні концентрації активністю. Розгляда-

ючи такі розчини теж вводять коефіцієнт активності, як відношення активності до концентрації, подібно до досконалих розчинів (див. залежність 3.252).

Викладене ще раз підтверджує важливу властивість показника активності: застосування цієї величини зберігає форму і суть термодинамічних рівнянь, виведених для ідеальних розчинів, але робить ці рівняння придатними для застосування й до реальних розчинів²⁰.

В той же час, якщо застосування поняття активності значно спрощує, а в ряді випадків робить можливим взагалі, термодинамічний аналіз розчинів і їх взаємодій, то постає наступне питання – це практичне визначення активності компонентів різних розчинів.

Активності та коефіцієнти активності компонентів розчинів знаходять дослідним шляхом, іноді за допомогою обчислень. Загалом, це надзвичайно складна задача, особливо для розчинів, які можливі в реакційній зоні зварювання, з огляду на їх агресивну до будь-якого середовища суть та високотемпературні умови існування. Для визначення активностей летючих компонентів використовують прямі виміри пружності пари, для інших застосовують складні методики, засновані на порівнянні тієї чи іншої термодинамічної величини, вимірної в досліді, з її значенням, розрахованим для ідеального розчину. Наприклад, порівнянням констант рівноваги реакцій, знайдених дослідним шляхом і розрахунковим [23], [24].

Якщо реакція за участю досліджуваного компонента супроводжується гальванічним ефектом, то активність може бути визначена шляхом порівняння значень максимальної корисної роботи (максимальна корисна робота гальванічного елемента пропорційна електрорушійній силі, при умові, що струм близький до нуля). Саме такий метод (він називається метод електрорушійних сил) застосовували українські дослідники В.В. Підгаєцький та В.І. Галинич для визначення активностей компонентів зварювальних флюсів (шлаків) [25], [26].

²⁰ Це стосується лише рівноважного стану, або безперервної послідовності рівноважних станів термодинамічної системи, яка включає в себе розчин.

Результати цих вимірів стосовно активностей оксидів марганцю і кремнію, в різних за хімічним складом зварювальних флюсах, наведено в Таблиця 3.2.

Таблиця 3.2

Порівняння концентрацій та активностей деяких компонентів в розповсюджених марках зварювальних флюсів²¹

Марка флюсу	Вміст компонента		Активність		Коефіцієнт активності	
	(SiO_2)	(MnO)	a_{SiO_2}	a_{MnO}	γ_{SiO_2}	γ_{MnO}
АН-348А	0,437	0,299	0,42	0,0215	0,96	0,072
АН-8	0,381	0,245	0,23	0,0087	0,60	0,0355
АН-60	0,482	0,365	0,52	0,0202	1,08	0,055
АН-26	0,299	0,031	0,30	0,0058	1,0	0,187
АН-20	0,266	0,0	0,155	—	0,582	—
АНФ-14	0,198	0,0	0,078	—	0,39	—
48-ОФ-6	0,06	0,0	0,0079	—	0,132	—

З тих пір, як були виконані ці досліді пройшло багато часу, дані про активності різних компонентів розчинів, присутніх у реакційній зоні зварювання, значно поповнені (див., наприклад, [22], [27]), але вони все ще є далеко не достатніми для побудови адекватних теоретичних моделей взаємодій. Накопичення відповідного фактажу суттєво стримується складними умовами проведення дослідів та розмаїтістю типів розчинів, які утворюють різні зварювальні матеріали в різних випадках того чи іншого виду зварювання.

Навіть побіжний аналіз даних, наведених у Таблиця 3.2, показує наскільки суттєво відрізняються показники мольної концентрації та показники активності компонентів (особливо це стосується оксиду марганцю MnO) і, отже – наскільки далеко відстоять реальні розчини зварювальних шлаків від досконалих.

²¹ Докладніше хімічний склад флюсів наведено в Додатку Е

3.5. Взаємодія двох розчинів. Закон розподілу Нернста-Шилова

Реакційна зона зварювання містить, зазвичай, не один, а кілька розчинів (як мінімум це два розчини: розплавлені метал і шлак). Очевидно, що коли розчини контактують, зберігаючи поверхню розділу (не змішуються один з одним), розчинені в них речовини можуть переходити з одного розчину в інший. Розглянемо цей процес на прикладі двох ідеальних нескінченно розведених розчинів, які не змішуються і не розчиняються один в одному, але утворюють спільну термодинамічну систему (Рис. 3.11), яку для спрощення оголосямо ізольованою. Нехай в кожному з цих розчинів є розчинений деякий компонент N_i в різних концентраціях: $(N_i)^I$ та $(N_i)^{II}$.

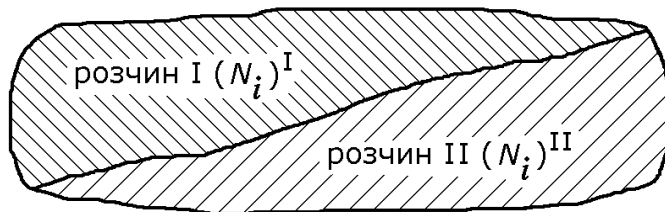


Рис. 3.11. Ізольована термодинамічна система двох незмішуваних розчинів

Якщо поверхня розділу між цими розчинами проникна для вказаного компонента (він може переходити з одного розчину в інший), тоді процес переходу цього компонента продовжиться до настання рівноваги. Стан рівноваги визначають термодинамічні характеристики, а саме, хімічні потенціали даного компонента в кожному розчині. Перехід компонента з одного розчину в інший буде продовжуватись, поки не наступить рівність хімічних потенціалів цього компонента в обох розчинах (буде вичерпана рушійна сила такого переходу), тобто:

$$(\mu_i)^I = (\mu_i)^{II}. \quad (3.256)$$

Скористаємось тепер виразом для хімічного потенціалу компонента в ідеальному нескінченно розведеному розчині (3.245) і складемо рівняння з виразу (3.256):

$$(\psi_i^0)^I + RT \ln(N_i)^I = (\psi_i^0)^{II} + RT \ln(N_i)^{II}. \quad (3.257)$$

З рівняння (3.257) після нескладних алгебраїчних перетворень одержимо співвідношення концентрацій i -того компонента в цих двох розчинах:

$$\ln \frac{(N_i)^I}{(N_i)^{II}} = - \frac{(\psi_i^0)^{II} - (\psi_i^0)^I}{RT}. \quad (3.258)$$

Права частина рівності (3.258) містить в собі тільки постійні для заданих умов величини, отже й ліва частина являє собою деяку постійну величину:

$$\ln \frac{(N_i)^I}{(N_i)^{II}} = \text{const}.$$

Але це означає, що відношення концентрацій під знаком логарифма теж є постійною величиною:

$$\frac{(N_i)^I}{(N_i)^{II}} = \text{const}.$$

Подібний аналіз можна виконати і для досконалого розчину, і для будь-якого реального. Всякий раз виявиться, що співвідношення концентрацій розчиненої в контактуючих розчинах речовини є деяка постійна (для заданих умов) величина, позначимо її L_N :

$$\frac{(N_i)^I}{(N_i)^{II}} = L_N. \quad (3.259)$$

Отримана постійна величина L_N називається константою розподілу і визначається так:

$$\ln(L_N) = - \frac{\Delta\psi_i^0}{RT}. \quad (3.260)$$

Приріст потенціалу $\Delta\psi_i^0$, в свою чергу, визначається різницею моляльних²² потенціалів розчиненої речовини в контактуючих розчинах:

$$\Delta\psi^0 = (\psi_i^0)^{II} - (\psi_i^0)^I, \quad (3.261)$$

де $(\psi_i^0)^I$, $(\psi_i^0)^{II}$ – моляльні потенціали розчиненої i -тої речовини в розчині (I) та в розчині (II).

²² Про моляльні розчини див. докладніше розділ 3, п. 2.4.1

Постійна величина (L_N), виведена в рівнянні (3.259) називається *константа розподілу* при постійному тиску. Вона залежить тільки від температури і не залежить від концентрацій розчиненої речовини у контактуючих розчинах. Отже, розподіл речовин, розчинених в контактуючих розчинах регулюється спеціальним правилом, яке називається закон розподілу (іноді вживають термін «закон Нернста–Шилова») і формулюється так:

Закон розподілу (Нернста-Шилова)

В двох не змішуваних розчинах, які контактують між собою, встановлюється єдино можливе для даних умов співвідношення концентрацій розчиненої речовини між розчинами, яке визначається константою розподілу.

Закон розподілу і постульована ним константа розподілу є саме тими факторами, які встановлюють співвідношення елементів, або хімічних з'єднань, між рідкими фазами – металевою і шлаковою – в реакційній зоні зварювання. Це стосується, головним чином, оксидів, в тому числі й FeO , а також деяких елементів, надзвичайно шкідливих (навіть у мікродозах) для властивостей зварного шва, як наприклад, сірка S та фосфор P (докладніше про це див. розділ 8 даного Посібника).

В той же час, і досліди, і теоретичний аналіз [28], [29], [30] показують, що кінетика взаємодії між рідкими фазами розвивається значно слабше (іноді на порядок і більше), ніж між рідкою і газовою фазою. Це означає, що коли деяка речовина може взаємодіяти з газової фази з двома рідкими фазами, то така взаємодія значно перевищить у своїй інтенсивності ту взаємодію, яка може розвинути стосовно цієї речовини між рідкими фазами.

Взаємодії розчинів, звичайно ж, відіграють суттєву роль у комплексі процесів, які відбуваються в реакційній зоні зварювання, але їх значення менш важливе, ніж взаємодії розчинів з газовою фазою, особливо, з огляду на короткочасність таких взаємодій (час існування зварювальної ванни, зазвичай, від кількох секунд до кількох десятків секунд [31]). Тому в подальшому викладі дещо детальніше розглянемо специфіку взаємодії газової і рідкої фаз.

3.6. Розчинність газів в металах

З огляду на заявлену на початку викладу обмеженість даного посібника подіями, які відбуваються в реакційній зоні зварювання, в цьому підрозділі розглядається лише розчинність газів в рідких металах. З дослідних даних [18] [32], [33], відомо, що розчинність газів у металах, навіть у розплавлених, складає дуже незначні величини (це, як правило, десяті або соті долі відсотка). Цей важливий факт дає змогу вважати такі розчини наближеними за властивостями до ідеальних нескінченно розведених розчинів. При цьому ми не повинні забувати, що розчинення газу в металі, як і інші взаємодії між газовою і рідкою фазами, є зворотний процес, подібний випаровуванню $\leftrightarrow$ конденсації (Рис. 3.12).

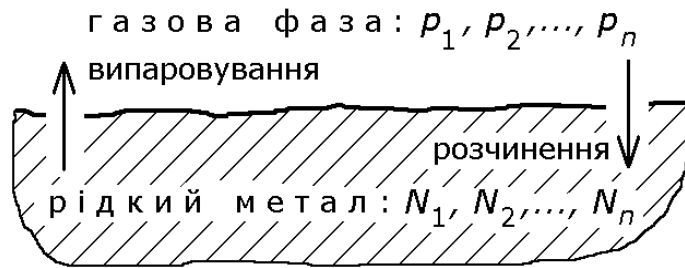


Рис. 3.12. Схема зворотного процесу розчинення газу в металі:

$p_1, p_2, \dots, p_n$ – парціальні тиски газів; $N_1, N_2, \dots, N_n$ – концентрації газів у металі.

Суттєвою є ще одна особливість розчинення газу металом: в металах розчиняються тільки одноатомні гази. Двоатомні або багатоатомні гази спочатку адсорбуються поверхнею розплавленого металу, потім дисоціюють на цій поверхні і тільки після цього, уже в атомарному стані, розчиняються металом. Тому розглянемо окремо розчинність в металах одноатомних та двоатомних газів²³.

3.6.1. Розчинення одноатомного газу в металі

Рівняння Дальтона-Генрі

При наявності взаємно протилежних процесів розчинення та випаровування, які, вочевидь, відбуваються між газовою та рідкою фазами, обов'язково настане момент рівноваги: коли скільки газу розчиниться в металі, стільки його

²³ Розчинення в розплавленому металі газу з числом атомів в молекулі більшим ніж два є процесом практично неймовірним і, стосовно реакційної зони зварювання, ним можна знехтувати

й випарується з нього. Очевидно, вміст розчиненого газу, який відповідає цьому моменту і буде означати розчинність даного газу в даному металі (при певних фіксованих умовах: тиску та температурі).

У випадку, коли настає рівновага між процесами розчинення та випаровування будь-якого компонента, наявного і в газовій, і в рідкій фазі, це означає рівність хімічних потенціалів μ_i цього компонента в кожному з середовищ:

$$\begin{aligned} &\text{і в газі } (\mu_i)_{\text{газ}}, \text{ і в рідині } (\mu_i)_{\text{рід}} : \\ &(\mu_i)_{\text{газ}} = (\mu_i)_{\text{рід}}. \end{aligned} \quad (3.262)$$

Учасники рівності (3.262) мають свої аналітичні вирази. Для речовини в газовій фазі хімічний потенціал виражає залежність (3.181), а для речовини в рідкій фазі хімічний потенціал описує залежність (3.245). Використаємо ці залежності, одержимо рівняння:

$$\mu_i^0 + RT \ln(p_i) = \psi_i^0 + RT \ln N_i. \quad (3.263)$$

Згрупуємо учасників рівняння (3.263) так, щоб можна було знайти співвідношення концентрацій розчиненого газу в газовій і в рідкій фазах:

$$RT \ln N_i - RT \ln p_i = \mu_i^0 - \psi_i^0. \quad (3.264)$$

З виразу (3.264) знайдемо:

$$\ln \frac{N_i}{p_i} = \frac{\mu_i^0 - \psi_i^0}{RT}. \quad (3.265)$$

Звідси відношення концентрацій буде

$$\frac{N_i}{p_i} = e^{\frac{\mu_i^0 - \psi_i^0}{RT}}. \quad (3.266)$$

З виразу (3.266) визначимо концентрацію розчиненого газу:

$$N_i = e^{\frac{\mu_i^0 - \psi_i^0}{RT}} \cdot p_i. \quad (3.267)$$

Згідно з законом Генрі (3.243) концентрація розчиненої речовини N_i пропорційна її парціальному тиску p_i в газовій фазі через коефіцієнт пропорційності K_H , який названо постійною Генрі: $N_i = K_H \cdot p_i$.

Перший співмножник правої частини рівності (3.267) якраз і є таким коефіцієнтом пропорційності, отже, для процесу розчинення одноатомного газу в металі постійна Генрі буде мати вигляд:

$$K_H = e^{\frac{\mu_i^0 - \psi_i^0}{RT}}, \quad (3.268)$$

де μ_i^0 – ізобарний потенціал i – тої речовини (в даному випадку це газ, який розчиняється в металі) в чистому вигляді (не в розчині і нерозведеної) – обчислюється за табличними величинами ентальпії, ентропії та теплоємності в стандартних термодинамічних умовах.

ψ_i^0 – моляльний потенціал i – тої речовини (хімічний потенціал в 1 % Мол розчині: таблична величина).

Алгебраїчні вправи (3.263...3.268) покликані наочно показати, що постійна Генрі є справді постійною величиною, але притаманною саме даній речовині при даній температурі: в аналітичному виразі для неї фігурують властивості речовини (моляльний потенціал та ізобарний потенціал) і температура, при якій відбувається розчинення²⁴.

Розчинення газів у металах є настільки важливим процесом в металургії, та й взагалі у фізичній хімії, що залежність (3.267) виділяють окремо, визначаючи в ній коефіцієнт пропорційності не із залежності (3.268), а дослідним шляхом прямих вимірів, окремо для кожної пари газ-метал.

Позначивши такий дослідний коефіцієнт K'_H , з виразу (3.267) отримаємо залежність, яка зв'яже концентрацію N'_i розчиненого в металі одноатомного газу з його парціальним тиском в газовій фазі p_i :

²⁴ Крім того, тут вважається, що розчинення газу в металі відбувається при постійному зовнішньому тиску, рівному атмосферному, а останній приймається рівним одиниці.

$$N'_i = K'_G \cdot p_i. \quad (3.269)$$

Аналітично-емпіричний вираз (3.269) іноді називають рівнянням (законом) Дальтона-Генрі, який формулюють так:

Закон Дальтона-Генрі:

Концентрація розчиненого в металі одноатомного газу лінійно пропорційна його парціальному тиску в газовій фазі.

З огляду на відомі труднощі визначення реальних значень складових виразу (3.268), рівняння (3.269) має значно більше поширення при аналізі процесів розчинення газів у металах. Стосовно ж значень емпіричної константи K'_G , то їх можна знайти в спеціальній літературі (див., наприклад, [20], [32], [33]).

Слід відзначити також, що одноатомні гази (якщо це не інертні захисні гази) можливі в реакційній зоні зварювання практично завжди, як продукти дисоціації молекулярних газів, причому, вони присутні там в незначних кількостях (див. вище рис. 3.6). Натомість, ймовірність зустрічі розплавленого металу з молекулярними газами (особливо, з двоатомними газами) значно більша.

3.6.2. Розчинення двоатомного газу в металі. Закон Сівертса

Теорія стверджує і практика доводить [32], [34], [35], що розчинення двоатомного газу в металі відбувається за складною схемою, яка включає процес дисоціації молекул газу на складові атоми безпосередньо на поверхні металу, в якому розчиняється газ.

Схематично це можна представити, як хімічну реакцію дисоціації молекулярного газу (умовного A_2) на атоми (умовно A), які складають його молекулу: $A_2 \rightarrow 2A$.

Вказана реакція відбувається на поверхні металу і передус розчиненню цього газу в металі.

В умовах рівноваги між газовою та рідкою фазою в цьому випадку теж буде справедливою рівність хімічних потенціалів i – того компонента (тобто газу, який розчиняється) в обох фазах: в газовій фазі і в рідкій фазі (в металі).

Але, при переході у розчин такого газу, молекули якого в процесі розчинення дисоціюють на окремі атоми, число молів у рідині подвоюється відносно числа молів у газовій фазі, оскільки кожен моль молекулярного газу з газової фази дає два моля атомарного газу в розчині: $A_2 = 2A$.

Отже на одиницю хімічного потенціалу i – тої речовини в газовій фазі прийдеться два хімічних потенціали цієї речовини в рідині:

$$(\mu_i)_{\text{газ}} = 2(\mu_i)_{\text{рід}}. \quad (3.270)$$

Використаємо й тут (в рівнянні 3.270) вирази для хімічних потенціалів i – того компонента в газовій (3.181) та в рідкій (3.245) фазах і підставимо їх у залежність (3.270), одержимо:

$$\mu_i^0 + RT \ln p_i = 2(\psi_i^0 + RT \ln N_i). \quad (3.271)$$

Згрупувавши, як і попереднього разу однорідні члени рівняння до купи, отримаємо зручний для перетворень вираз:

$$2RT \ln N_i - RT \ln p_i = \mu_i^0 - 2\psi_i^0. \quad (3.272)$$

З виразу (3.272) знайдемо:

$$\ln \frac{N_i^2}{p_i} = \frac{\mu_i^0 - 2\psi_i^0}{RT}. \quad (3.273)$$

Звідси визначимо співвідношення концентрацій:

$$\frac{N_i^2}{p_i} = e^{\frac{\mu_i^0 - 2\psi_i^0}{RT}}. \quad (3.274)$$

Тепер знайдемо концентрацію розчиненого в металі газу:

$$N_i^2 = e^{\frac{\mu_i^0 - 2\psi_i^0}{RT}} \cdot p_i. \quad (3.275)$$

Видобувши корінь з лівої і правої частин рівності (3.275), одержимо вираз для концентрації розчиненого в металі двоатомного газу:

$$N_i = e^{\frac{\mu_i^0 - 2\psi_i^0}{2RT}} \cdot \sqrt{p_i}. \quad (3.276)$$

Знову, як і в попередньому випадку, бачимо подібність до закону Генрі (3.243). Перший співмножник у виразі (3.276) може бути ідентифікований як постійна Генрі для процесу розчинення двоатомного газу в металі:

$$e^{\frac{\mu_i^0 - 2\psi_i^0}{2RT}} = K_G.$$

(Фізичний зміст величин μ_i^0 та ψ_i^0 роз'яснювався вище).

Тоді, концентрацію двоатомного газу, розчиненого в металі, в залежності від парціального тиску цього газу в газовій фазі, буде представляти вираз:

$$N_i = K_G \cdot \sqrt{p_i}. \quad (3.277)$$

Як бачимо, на відміну від закону Генрі (3.243), або рівняння Дальтона-Генрі (3.269), виведена залежність (3.277) декларує не пряму пропорційність концентрації розчиненого в металі молекулярного газу його парціальному тиску, але квадратному кореню з цієї величини.

Тому останню рівність (3.277) виділяють окремо. Вона носить назву закону Сівертса, або закону квадратного кореня.

Закон Сівертса (закон квадратного кореня):

Концентрація розчиненого в металі двоатомного газу є пропорційна кореню квадратному парціального тиску цього газу в газовій фазі.

Теоретичне визначення коефіцієнту пропорційності K_G , позначеного вище (залежність 3.277) як постійна Генрі для двоатомного газу, пов'язане з традиційними труднощами знаходження потенціалів μ_i^0 та ψ_i^0 , тому, як і для одноатомних газів, для двоатомних цей коефіцієнт теж знаходять дослідним шляхом і тоді закон Сівертса в його емпіричному виразі для двоатомних газів набуває вигляду:

$$N_i'' = K_G'' \cdot \sqrt{p_i}, \quad (3.278)$$

де N_i'' – концентрація розчиненого в металі газу;

p_i – парціальний тиск газу в газовій фазі;

K_G'' – коефіцієнт пропорційності (має фізичний зміст постійної Генрі), який визначається дослідним шляхом для кожної пари газ-метал. Значення цього коефіцієнта можна знайти в тих же джерелах, що й для постійної K_G' .

Деякі приклади практичних значень величини коефіцієнту K_G'' для різних пар метал-газ при різних температурах наведено нижче в таблиці (таблиця 3.3).

Залежність (3.278), яка пов'язує концентрацію розчиненого в металі двоатомного газу з його парціальним тиском в газовій фазі зручна тим, що дозволяє оперувати реальними величинами вмісту газу в кожній з фаз: у газовій фазі – це парціальний тиск молекулярного газу, у металевій – концентрація атомарного газу.

Залежність коефіцієнтів пропорційності в рівняннях (3.269) та (3.278) від температури і експоненціальний характер цих залежностей спонукали дослідників подавати ці коефіцієнти у вигляді логарифмічних рівнянь у функції температури. Масив таких рівнянь, однакових по формі але різних по виду, досить великий і суперечливий. Не вдаючись в подробиці (допитливих доправимо до першоджерел [36], [37], [38], [39], [41]), та ґрунтуючись на методиках, застосованих у роботах Походні І.К. [9] та Коха Б.А. [10] тут наведено найбільш реалістичні з цих рівнянь, спираючись також і на досвід їх застосування Лебедевим Б.Д. [40] (див. Таблиця 3.3).

Таблиця 3.3

Рівняння для визначення коефіцієнта пропорційності K_G'' розчинення двоатомних газів у рідких металах²⁵

№ п/п	Метал розчинник	Розчинний газ, [% мас]	Рівняння для K_G'' $\ln K_G'' =$	Інтервал температур, К	Джерело

²⁵ Виходячи з того, що коефіцієнти пропорційності описує експоненціальна функція, тут подано рівняння в натуральних логарифмах, хоча в першоджерелах (з огляду на їх давність) фігурують десяткові логарифми.

1	Залізо Fe	Азот N_2	$-2610/T - 1,77$	1900...2900	Явойський В. [41]
2	Залізо Fe	Водень H_2	$-4375/T - 3,64$	1800...2900	Hozaki H. [42]
3	Титан Ti	Водень H_2	$-5457/T - 4,52$	2000...2600	Галактіонова Н. [43]
4	Нікель Ni	Водень H_2	$-3592/T - 4,07$	1900...2900	
5	Мідь Cu	Водень H_2	$-5990/T - 6,95$	1350...1800	

Приклад 3.7

Визначте прогнозовану розчинність атмосферних газів в металі зварювальної ванни при зварюванні сталі в повітрі без захисту та при застосуванні самозахисного порошкового дроту (докладніше див. тут вище п. 3.1.4), компоненти якого утворюють газову фазу, здатну на 70 % розбавити собою атмосферне повітря.

Розв'язок: спочатку виконаємо першу частину завдання (реакційна зона зварювання без захисту). Відсутність захисту реакційної зони зварювання передбачає, що газову фазу утворює повітря. Головними складовими повітря є азот (N_2) (парціальний тиск в атмосфері Землі $p_{N_2} \approx 0,77$) і кисень (O_2) (парціальний тиск там же $p_{O_2} \approx 0,21$) [20].

В граничному (найгіршому для металу зварювальної ванни) випадку будемо вважати, що повітря повністю займає газову фазу і парціальні тиски його компонентів біля поверхні ванни відповідають наведеним величинам. Прийmemo температуру металу зварювальної ванни, як деяку середньозважену величину з результатів дослідів, наведених в [19]: $T \approx 1900$ К.

Скористаємось залежністю (3.278) і визначимо ймовірну концентрацію азоту та кисню:

$$\text{Для азоту: } N''_{az} = (K''_F)_{N_2} \cdot \sqrt{p_{N_2}}.$$

Коефіцієнт пропорційності знайдемо з Таблиця 3.3:

$$\ln(K''_F)_{N_2} = -2610/T - 1,77 = -2610/1900 - 1,77 = -3,14.$$

$$\text{звідси: } (K''_F)_{N_2} = e^{-3,14} = 0,043.$$

Отже, концентрація азоту, розчиненого в металі зварювальної ванни буде

$$N''_{az} = 0,043 \cdot \sqrt{0,77} = 0,0378 \text{ \% мас.}$$

$$\text{Для кисню залежність аналогічна: } N''_{кис} = (K''_F)_{O_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}.$$

Коефіцієнт пропорційності знайдемо теж з Таблиця 3.3:

$$\ln(K''_F)_{O_2} = -14550/T + 6,295 = -14550/1900 + 6,295 = -1,363.$$

$$\text{звідси: } (K''_F)_{O_2} = e^{-1,363} = 0,117.$$

Отже, концентрація кисню, розчиненого в металі зварювальної ванни буде

$$N''_{кис} = 0,117 \cdot \sqrt{0,21} = 0,0536 \text{ \% мас.}$$

Тепер розглянемо другу частину завдання. Газоутворюючі компоненти порошкового дроту створюють додаткову газову фазу, яка згідно з умовою задачі розбавляє собою повітря в реакційній зоні зварювання на 70 %. Це

означає, що атмосферних газів залишається там лише 30 %. В цьому випадку парціальний тиск азоту буде становити: $p_{N_2} = 0,77 \cdot 0,3 = 0,231$, а кисню: $p_{O_2} = 0,21 \cdot 0,3 = 0,063$. Коефіцієнти пропорційності K''_f не залежать від концентрацій чи парціальних тисків, тому збережуть свої значення.

Отже, скористаємось залежністю (3.278) ще раз, уже для нових значень парціальних тисків компонентів в нових умовах:

$$\text{Для азоту: } N''_{az} = 0,043 \cdot \sqrt{0,231} = 0,021 \text{ \% мас.}$$

$$\text{Для кисню: } N''_{кис} = 0,117 \cdot \sqrt{0,063} = 0,0294 \text{ \% мас.}$$

Відповідь: а) при зварюванні в атмосфері без захисту прогнозована розчинність азоту в металі шва буде 0,0378 % мас., кисню 0,0536 % мас.

б) при вказаних умовах розбавлення атмосферного повітря у газовій фазі реакційної зони на 70 %, прогнозована розчинність азоту буде 0,021 % мас., кисню 0,0294 % мас.

В подальшому викладі (див. розділ 5) буде показано, що максимальний допустимий вміст азоту в металі зварного шва низьковуглецевої сталі не повинен перевищувати 0,04 % мас., а кисню 0,02 % мас.

Виконані в попередньому прикладі (приклад 3.7) розрахунки свідчать, що такі рівні розчинності вказаних газів, при зварюванні у повітрі, знаходяться на грані допустимого для азоту і перевищують допустимий для кисню. Але, якщо повітря досить сильно (щонайменше в п'ять разів) розбавлене штучно створеним в реакційній зоні газовим середовищем, то рівень вмісту розчиненого азоту може бути меншим допустимого, але рівень розчиненого кисню і в цьому випадку перевищує допустимий.

Теоретичні закономірності розчинення газів у металах, наведені тут, не враховують взаємодій, які можливі як між компонентами газової фази, так і між компонентами газової та металевої фаз. Але такі взаємодії можуть суттєво впливати на рівень насиченості зварюваного металу газами [44].

Наприклад, утворення в газовій фазі при високій температурі закису азоту NO, який теж може розчинятися в залізі, сильно збільшує подальше насичення металевої фази як азотом, так і киснем. З іншого боку, кисень є активний елемент, який інтенсивно вступає у взаємодії з іншими учасниками реакційної зони зварювання, часто утворюючи сполуки, які, в свою чергу, є розчинними в металевій фазі. Такого роду процеси, взаємно доповнюючи один одного, значно

спотворюють теоретично прогнозовану насиченість металевої фази газами і потребують спеціального розгляду.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Дайте визначення константи рівноваги хімічної реакції.
2. Що називають парціальним тиском?
3. В яких випадках у запису константи рівноваги хімічної реакції можна застосовувати сумісно молярні концентрації і парціальні тиски компонентів?
4. Чому молярна концентрація компоненту не може бути більша за 100 %?
5. Чому молярна концентрація компоненту не може бути менша нуля?
6. Дайте визначення рівнянню ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа.
7. Які показники пов'язує між собою рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа?
8. Дайте визначення числа компонентів термодинамічної системи.
9. Які параметри термодинамічної системи називають вільними або степенями свободи?
10. Яка залежність пов'язує між собою число вільних параметрів термодинамічної системи, число фаз і число компонентів у ній?
11. Як застосовують карбонати для захисту реакційної зони зварювання і як визначають температури їх розкладу?
12. Що називають ступенем дисоціації газу?
13. Як термодинамічними методами можна визначити ступінь дисоціації молекулярного газу при високій температурі?
14. Як визначити ступінь дисоціації одноатомного газу?
15. Що називається розчином?
16. Що називається розчинником?
17. Яка різниця існує між розчинником і розчиненою речовиною?
18. Як визначити розчинник у багатокомпонентному розчині?
19. Які показники застосовують для характеристики розчинів і як їх класифікують?
20. Чи випаровуються розчинені речовини з розчину?
21. Що називають пружністю пари?
22. Чи існує така порогова температура, нижче якої компоненти не випаровуються з розчину?

23. Як визначається пружність пари розчинника над розчином?
24. Яким чином можна з термодинамічних характеристик речовини визначити температуру її кипіння?
25. Як впливає величина тиску на температуру кипіння речовини?
26. Як визначається пружність пари розчиненої речовини?
27. Чи являються показники пружності пари і парціального тиску тотожними?
28. Наведіть формулювання Закону Генрі.
29. Наведіть формулювання Закону Рауля.
30. Які типи розчинів відносять до досконалих розчинів?
31. На які види поділяють реальні розчини?
32. Дайте визначення термодинамічної активності речовини в розчині.
33. Як відбувається взаємодія двох розчинів через спільну газову фазу?
34. Дайте визначення закону розподілу.
35. Які закономірності регулюють розчинність одноатомних газів у металах?
36. Які закономірності регулюють розчинність двоатомних газів у металах?
37. Дайте визначення Закону квадратного кореня (Сівертса) розчинності двоатомних газів.
38. Чи всі двоатомні гази підкоряються Закону Сівертса?
39. Які молекулярні гази не підкоряються Закону квадратного кореня (Сівертса) і чому?

СПИСОК ПОСИЛАНЬ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Любавский К. В. Металлургия сварки плавлением : Справочник по сварке : т. 1. М : Машгиз, 1960. 402 с.
2. Ерохин А. А. Основы сварки плавлением. Физико-химические закономерности. М., "Машиностроение", 1973. 448 с.
3. Герасименко П. Юнна теорія та електрохімічна взаємодія шлаку і металу при виробництві сталі. К : Наукова думка, 1966. 139 с.
4. Потапов Н. Н., Любавский К. В. К вопросу о взаимодействии металла со шлаком в реакционной зоне при сварке под флюсом // Сварочное производство, 1971 №7. с. 9-11
5. Яцимирський В. К. Фізична хімія рівноважних систем. Київ : Наукова думка, 1992. 332 с.
6. Загальна та неорганічна хімія : підручник для студентів вищих навчальних закладів. / Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Лєдовських В. М., Іванов С. В. Київ : Пед. преса, 2000. 784 с.
7. Криль Я. А., Геворкян Е. С., Луцак Д. Л. Матеріалознавство. Сталь : класифікація, виробництво, споживання, маркування : навчальний посібник Львів : Новий світ 2000, 2019. 267 с.
8. Дембинская Н. Наблюдается самое высокое содержание углекислого газа в атмосфере. <http://science.compulenta.ru/240819/>, 2006.
9. Походня И. К., Суптель А. М., Шлепаков В. Н. Сварка порошковой проволокой. Київ : Наукова думка, 1972. 280 с.
10. Кох Б. А. Основы термодинамики металлургических процессов сварки. Л. : Судостроение, 1975. 240 с.
11. Плешанов А. С., Зайцев С. Г. Состав, термодинамические и газодинамические свойства углекислого газа // Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур. М. : 1962. с. 15...35
12. Дятлов В. И. О составе газовой фазы при нагревании воздуха // Автоматическая сварка 1962, №9. с. 89
13. Ерёмин Е. М. Основы химической термодинамики. М. : Машиностроение, 1986. 274 с.
14. Глосарій термінів з хімії / укладачі: Й. Опейда, О. Швайка. Донецьк : Вебер, 2008. 738 с.
15. Лебідь В. І. Фізична хімія. Київ : Центр навчальної літератури, 2002. 447 с.
16. Теорія металургійних процесів : підручник / Охотський В. Б. та ін. Київ : ІЗМН, 1997. 512 с.

17. Левітін Є. Я., Бризицька А. М. Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студ. ВНЗ. Харків : ЗС, 2017. 512 с.
18. Підгаєцький В. В. Флюси для механізованого електрозварювання. Київ : Держтех-видав УРСР, 1961. 135 с.
19. Походня И. К. Газы в сварных швах. М. : Машиностроение, 1972. 256 с.
20. Яворський В. Т. Основи теоретичної хімії. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2016. 378 с.
21. Основи металургійного виробництва металів : підручник / Чернега Д. Ф. та ін. – Київ : Вища школа, 2006. 503 с.
22. Бурылев Б. П., Кретов А. И., Мойсов Л. П. Термодинамическая активность компонентов сварочных флюсов // Автоматическая сварка. 1973 № 2. с. 67-69
23. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М. : Металлургия, 1976. 543 с.
24. Лаптев Д. М. Задачи и упражнения по термодинамике растворов. М.: Металлургия, 1965. 254 с.
25. Герасименко Л. А, Подгаецкий В. В. // Автоматическая сварка, 1963 №12. с. 37-41
26. Галинич В. И., Герасименко Л. А // Автоматическая сварка 1968 №6. с. 62-66
27. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов: в 2 ч. М. : Металлургиздат, 1962. ч. 1: Реакции между газообразными и твердыми фазами. 671 с.; М. : Металлургия, 1966. ч. 2: Взаимодействие с участием расплавов. 703 с.
28. Ерохин А. А. Кинетика металлургических процессов дуговой сварки. – М. : Машиностроение, 1964. 256 с.
29. Кузьменко В. Г. Особенности реакции взаимодействия фтористого кальция и кремнезема при 800...1900 °С. Автоматическая сварка // 1980 № 6. с. 33-35.
30. Взаимодействие расплавленного металла с газом и шлаком / под. ред. Попель С. И. Свердловск : УПИ им. С. М. Кирова, 1975. 179 с.
31. Коперсак В. М. Теорія процесів зварювання-1. Джерела нагрівання та теплові процеси при зварюванні : текст лекцій. Київ : НТУУ КПІ, 2011. 384 с.
32. Смителс Г. Газы и металлы. М. : Металлургиздат, 1940. 289 с.
33. Морозов А. Н. Водород и азот в стали. М. : Металлургия, 1968. 304 с.
34. Походня И. К., Швачко В. И., Портнов О. М. Математическое моделирование абсорбции газов металлом в процессе сварки. Автоматическая сварка // 2000 № 7. с. 13-17.
35. Lupis C. H. P., Elliot J. F. Generalized interaction coefficients: I part. Acta Metallurgica. 1966. V.14. P.529-537

36. Новожилов Н. М. Основы металлургии дуговой сварки в газах. М. : Машиностроение, 1979. 231 с.
37. Самарин А. М. Физико-химические основы раскисления стали. М. : Изд-во АН СССР, 1956. 507 с.
38. Чипман Дж., Эллиот Дж. Физическая химия жидкой стали : пер. с англ. : в сб. Производство стали в электропечах. М. : Металлургия, 1965. 465 с.
39. Баталін Г. І., Зиневич Т. Н. Термодинаміка розкислення сплавів на основі заліза. Київ : Наукова думка, 1991. 324 с.
40. Лебедєв Б. Д. Розрахунки в теорії зварювальних процесів. Київ : НМК ВО, 1993. 176 с.
41. Явойский В. И. Теория процессов производства стали. М. : Металлургия, 1967. 547 с.
42. Hozaki H, Ban-ya S., and others. Effect of Carbon, Silicon, Phosphorus, and Nickel on the Solubility of Hydrogen in Liquid Iron. Journal Iron and Steel Institute of Japan, vol. 52, 1966
43. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М. : Металлургия, 1967. 247 с.
44. Лакомский В. И. Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах / Отв. ред. Б. Е. Патон. Київ : Наукова думка, 1992. 232 с.

РОЗДІЛ 4. ВЗАЄМОДІЇ РОЗПЛАВЛЕНОГО МЕТАЛУ ЗВАРЮВАЛЬНОЇ ВАННИ З ОСНОВНИМИ КОМПОНЕНТАМИ ГАЗОВОЇ ФАЗИ

4.1. Про основні компоненти газової фази реакційної зони зварювання

Історично склалося так, що хімічні взаємодії за участю металів прийнято називати металургійними процесами. Такі взаємодії відбуваються, зазвичай, при високих температурах і за участю рідких (розплавлених) металів, що й враховує особлива наука – металургія. Традиційна «велика» металургія складалась і розвивалась, як наука про хімічні і фізико-хімічні взаємодії, що супроводжують процеси виплавки сталі та інших металів і сплавів. Головним викликом, з яким стикаються виготовлювачі металів від найдавніших часів і дотепер, є шкідливий вплив повітря на якість отриманого металу [1]. Така ж проблема характерна і для зварювальних технологій. Але при дуговому зварюванні, не зважаючи на короткий час перебування металу в рідкому стані, шкідливий вплив повітря проявляється ще сильніше. Цьому сприяють як велика площа поверхонь взаємодій (ванна, краплі електродного металу, ін.), так і надто висока, порівняно з традиційною металургією, температура в реакційній зоні – ряд речовин нагріваються значно вище температур плавлення, інші – аж до температур кипіння [2].

Основні компоненти повітря: азот, кисень та продукт дисоціації вологи – водень є активними речовинами і можуть інтенсивно взаємодіяти з рідкими металами, їх сполуками, а також переходити в твердий метал шва, значно погіршуючи його властивості та продукуючи дефекти.

Азот, будучи надмірно розчинений в рідкому металі при нагріванні, виділяється з нього при охолодженні, що призводить до утворення пор. Переходячи в твердий метал в розчиненому стані, або у вигляді з'єднань з іншими елементами (нітридів), азот суттєво погіршує властивості металу зварних швів, особливо такий показник як холодостійкість. Крім того, надлишок розчиненого в сталі азоту викликає таке шкідливе явище, як старіння металу (уповільнене руйнування),

головна небезпека якого полягає в тому, що воно може проявитись через тривалий час (сотні, іноді тисячі, годин) після виконання зварного шва.

Водень, розчиняючись в рідкому металі при нагріванні і виділяючись з нього при охолодженні, може викликати появу пор. В твердому металі, затримуючись під час дифузії на дефектах кристалічної ґратки, він погіршує пластичність і може сприяти появі тріщин. Також, будучи розчиненим в атомарному стані, водень може збиратись в несучільностях твердого металу (і, навіть, на дефектах кристалічної ґратки), переходячи при цьому в молекулярну форму, що приводить до різкого збільшення тиску і теж може ініціювати розвиток тріщин.

Кисень в умовах зварювання може вступати у взаємодію практично з будь-якими елементами, наявними в реакційній зоні. Переходячи в твердий метал у вигляді з'єднань з іншими елементами (оксидів), кисень сприяє утворенню неметалевих включень в металі шва, що значно погіршує його експлуатаційні характеристики. Те ж стосується й розчиненого в металі кисню – його наявність значно погіршує механічні властивості металу. Крім того, розчинений в рідкій сталі кисень, взаємодіючи в ній при певних умовах з вуглецем, може утворювати гази (закис вуглецю (чадний газ) CO або оксид вуглецю CO_2) проваючи появу пор [3].

Спільна одночасна присутність в реакційній зоні, азоту, водню і кисню посилює негативний вплив кожного з них на властивості металу шва через взаємодію їх між собою і високу активність продуктів таких взаємодій [4], [5]. Метал зварних швів, виконаних дуговим зварюванням в повітрі без захисту, має незадовільні властивості і такі шви є, як правило, непридатними до експлуатації. Внаслідок цього захист реакційної зони зварювання від повітря, або знешкодження його негативного впливу, є необхідною умовою отримання якісного зварного з'єднання при будь-якому способі зварювання [6].

Подальший виклад присвячено докладному розгляду взаємодій перерахованих вище головних складових повітря з розплавленим металом зварювальної ванни на прикладі низьковуглецевих сталей, як найбільш розповсюдженого конструкційного матеріалу.

4.2. Практичні аспекти взаємодії головних учасників газової фази реакційної зони з металом зварювальної ванни

4.2.1. Взаємодія азоту з металом зварювальної ванни при зварюванні низьковуглецевих сталей

4.2.1.1. Причини і наслідки наявності азоту в реакційній зоні зварювання

Джерелом азоту (N_2) при зварюванні є атмосферне повітря. В повітрі, як зазначалося вище, вміст азоту складає 77 % Мол. Розчинність азоту в залізі в значній мірі залежить від структури кристалічної ґратки заліза (α -залізо, γ -залізо, чи δ -залізо). Тому розчинність азоту в залізі характеризує складна ламана лінія [7], представлена схематично на рис. 4.1.

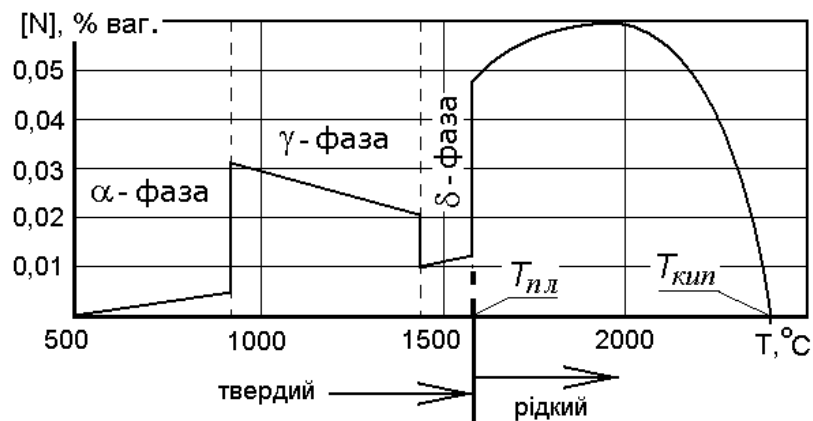
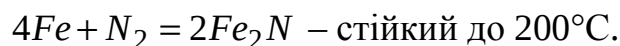
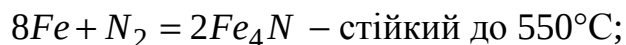


Рис. 4.1. Температурна залежність розчинності азоту в залізі (схематично)

Азот може не тільки розчинятись в залізі але й утворювати з ним хімічні сполуки, взаємодіючи за такими реакціями:



Розчинність азоту в рідкому залізі добре узгоджується з законом квадратного кореня Сівертса (див. розділ 3, п. 3.6.2):

$$C_{[N]} = K \cdot \sqrt{P_{N_2}}, \quad (4.279)$$

де коефіцієнт пропорційності K є функція температури: $K = f(T)$.

Суттєва різниця спостерігається в розчинності азоту в твердому та рідкому залізі. При кристалізації заліза розчинність азоту в ньому зменшується втричі

(див. рис. 4.1), і якщо азот є розчинений в рідкому металі в надмірній кількості, то в момент кристалізації мусить утворитись пересичений розчин азоту в сталі.

Максимальна розчинність азоту, як хімічного елементу (N) в залізі, як у хімічному елементі (Fe) не перевищує 0,06 % ваг.

В той же час на практиці, при взаємодії розплавленого металу низьковуглецевої сталі з повітрям (вміст азоту 77 % Мол), спостерігається значне перевищення цього порогу розчинності азоту. Наприклад, дослідження вмісту азоту в металі зварного шва при наплавленні в повітрі сталевим електродним дротом, без будь-якого захисту і без обмазки, показує значне перевищення фізично наявного в металі шва азоту над його теоретично можливою максимальною розчинністю [8] (див. таблицю 4.1).

Таблиця 4.1

Вміст азоту в металі зварного шва при наплавленні в повітрі сталевим дротом без захисту і без обмазки

Діаметр електроду, мм.	6,0	4,0	2,0	1,0
Вміст азоту $[N]$, % ваг.	0,105	0,130	0,180	0,218

Азот з залізом утворює діаграму стану азот-залізо подібну до діаграми стану вуглець-залізо [9].

Але головною аномалією розчинності азоту в сталі є суттєве перевищення кількості азоту в сталі при наявності в газовій фазі над розплавом ще й кисню (див. рис. 4.2) [10].

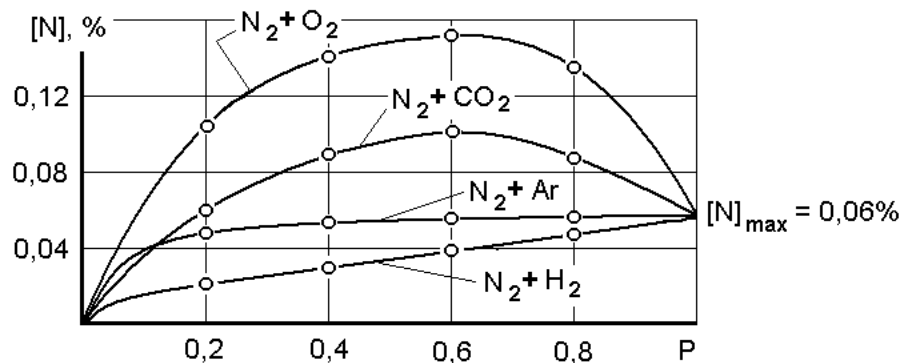


Рис. 4.2. Розчинність азоту в сталі в залежності від складу газової фази

$[N]$, % – кількість розчиненого в сталі азоту; P – тиск суміші (азот + інший газ) над розплавленим металом; $[N]_{\max}$ – максимальна розчинність чистого азоту в залізі.

Це відбувається тому, що при високій температурі, за наявності кисню, можлива реакція утворення закису азоту: $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$

Закис азоту NO , в свою чергу, легше долає поверхневий бар'єр тому що при розчиненні, яке обов'язково супроводжується дисоціацією складних молекул газу на складові атоми, енергія дисоціації мінімальна для третьої з наведених реакцій:

- $O_2 \rightarrow 2O$;
- $N_2 \rightarrow 2N$;
- $NO \rightarrow N + O$.

Вміст газів в металі зварного шва при ручному дуговому зварюванні різними типами електродів вивчав В.В. Підгаєцький¹. Результати цих дослідів наведено нижче в таблиці (див. таблицю 4.2). Як це видно з результатів вимірювань, наведених у таблиці 4.2, головним фактором збільшення, чи зменшення кількості розчиненого азоту в металі зварного шва виступає вплив газової фази реакційної зони зварювання – чим більше виділяється при розплавленні електроду додаткової газової фази, яка відтісняє із зони зварювання атмосферне повітря, тим менше азоту (і кисню) спостерігається в металі зварного шва.

Таблиця 4.2

Вміст газів в металі зварного шва при ручному дуговому зварюванні різними типами електродів

Тип електрода	Тип шлаку	V_z , см ³	Δ_{ATM} , %	% ваг.	
				[N]	[O]
без захисту	відсутній	0,8	96,0	0,144	0,123
рудно – кислий	$MnO_2 - TiO_2 - FeO$	35	10,4	0,037	0,043
фтористо - кальцієвий	$CaCO_3 - SiO_2 - CaF_2$	48	5,2	0,026	0,013
органічний	целюлоза C_nH_m	88	1,7	0,012	0,06

Позначення: V_z – загальний об'єм газів, які утворюються при плавленні 1 см довжини електрода;

Δ_{ATM} – доля повітря в атмосфері дуги;

[N], [O] – вміст в металі шва розчинених газів: азоту і кисню.

¹ Підгаєцький Володимир Володимирович (1914 – 1991) видатний український науковець в галузі металургії зварювання, доктор наук, професор, зав. відділом ІЕЗ ім. Є.О. Патона, Сталінська премія 1952 року

Азот, в свою чергу, будучи розчиненим в металі зварного шва, суттєво впливає на його механічні властивості (див. рис. 4.3).

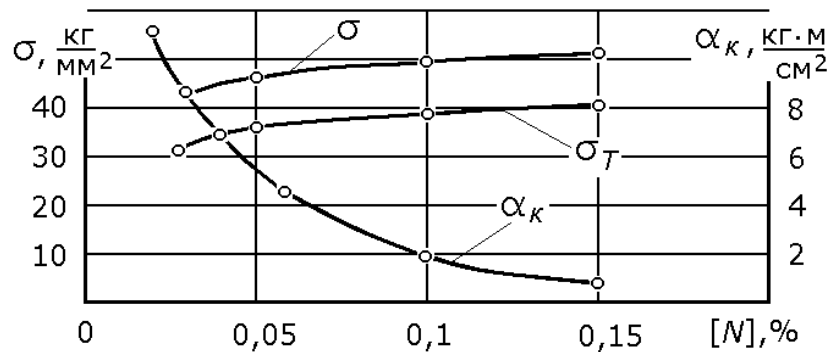


Рис. 4.3. Залежність механічних властивостей низьковуглецевої сталі металу зварного шва від кількості розчиненого в ньому азоту

σ – границя міцності;

σ_T – границя текучості;

α_K – ударна в'язкість (робота руйнування одиниці площі перетину).

Розчинений в сталі азот підвищує показники статичної міцності металу зварного шва. Величини границі міцності (σ) і границі текучості (σ_T) зростають, але, натомість, значно погіршує показники динамічної міцності – ударна в'язкість (α_K) різко погіршується.

Причому, жахливим фактом являється те, що погіршення показників динамічної міцності може наступити не негайно, а через деякий, іноді досить тривалий, час після виконання зварного шва.

Такий процес поступового, з часом, погіршення показників динамічної міцності металу називають *старіння сталі*.

4.2.1.2. Про явище старіння сталей, насичених азотом

Теорія пов'язує процес старіння сталі з різким зменшенням розчинності азоту та нітрідів азоту в ній при зниженні температури.

По-перше – це різке (в рази) зменшення розчинності азоту в сталі при кристалізації металу (див. рис. 4.1).

По-друге – це перепади розчинності азоту в сталі при охолодженні синхронно із структурними перетвореннями кристалічної ґратки металу (див. рис. 4.1 при температурах, менших за температуру плавлення $T_{пл}$).

По-третє – це загальне зменшення розчинності азоту в сталі зі зменшенням температури (див. рис. 4.4).

При цьому не забуваймо, що при температурах менших за $\sim 500^{\circ}\text{C}$ залізо утворює з азотом хімічні сполуки – нітриди.

Нижче, для прикладу (рис. 4.4), наведена залежність від температури розчинності нітриду азоту Fe_4N в залізі (перераховано на чистий азот).

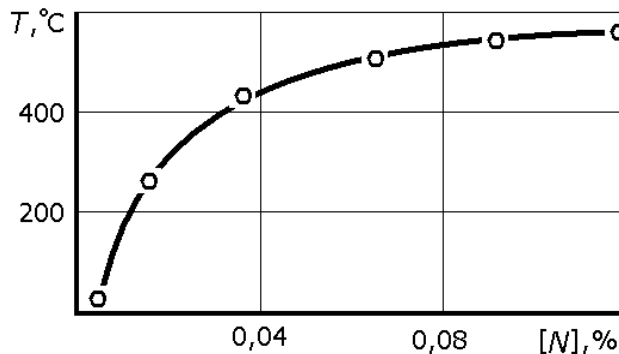


Рис. 4.4. Температурна залежність розчинності нітриду азоту Fe_4N в залізі (перераховано на чистий азот)

Легко бачити, що, якщо при температурі 600°C в сталі було розчинено 0,08 % N , то при температурі 200°C , коли розчинність азоту складає $\approx 0,03$ %, зайва (надлишкова) кількість азоту змушена буде утворити пересичений розчин. Після утворення в сталі насиченого або пересиченого розчину азоту N та нітриду азоту Fe_4N , з подальшим зниженням температури, утворені нітриди виділяються з розчину і утворюють окрему фазу.

За дослідями французького науковця Д. Сеферіана [11], нітриди в пересиченому розчині – це голчасті включення в матриці основної структури твердого металу (див. рис. 4.5).

Підкреслимо окремо, що всі ці явища відбуваються в твердому, уже закристалізованому, металі зварного шва.

Старіння сталі – поступове виділення нітридів у окрему фазу є довготривалий процес – воно може продовжуватись кілька сотень, або навіть тисяч, годин після зварювання.

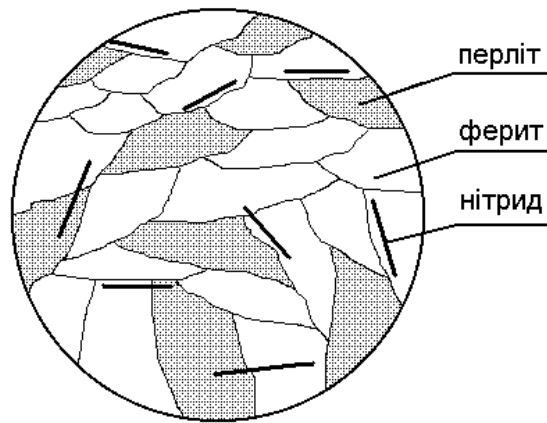


Рис. 4.5. Вигляд нітридів заліза на фоні ферито-перлітної структури низьковуглецевої сталі в окулярі металографічного мікроскопу (схематично)

Явище старіння сталі призводить до збільшення міцності металу, що, здавалось би й непогано загалом, але водночас різко знижує показники пластичності: твердість (див. табл. 4.3), ударну в'язкість, відносне видовження.

Таблиця 4.3

Зміна твердості сталі, насиченої азотом, з часом після зварювання

Термін після зварювання, годин	0	2	4	24	92	576
Твердість, <i>HV</i>	105	111	116	126	134	143

Процес старіння може призводити до крихкого руйнування зварної конструкції, чий шви насичені азотом. Таке «затримане» руйнування – особливо підступне, воно може відбуватись через значний проміжок часу (дні, місяці) після виготовлення зварної конструкції, тому несе в собі значну небезпеку для її експлуатації. Описане явище зустрічається при недбалому захисті реакційної зони зварювання від повітря і може спостерігатись навіть внаслідок неякісного виконання прихваток перед зварюванням.

Таким чином, насичення металу зварного шва азотом являє собою досить небажане, а в ряді випадків ще й небезпечне явище.

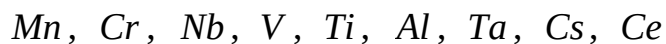
4.2.2. Способи захисту металу зварного шва від надмірного розчинення в ньому азоту і спричиненого цим шкідливого впливу

Можна класифікувати два принципово різні напрямки запобігання насиченню металу зварювальної ванни азотом:

- *металургійні шляхи* – хімічне зв'язування азоту в сполуки з подальшим видаленням цих сполук за межі реакційної зони зварювання (в шлак, подібно до розкислення);
- *технологічні шляхи* – фізична ізоляція реакційної зони зварювання від атмосферного повітря.

Реалізація металургійних шляхів вимагає введення в реакційну зону зварювання елементів з більшою, ніж у заліза спорідненістю до азоту, чиї сполуки з азотом були б стійкі при високих температурах і могли бути видалені за межі реакційної зони. Такі роботи проводились практиками зварювального виробництва і науковцями [12], але далі лабораторних дослідів не просунулись.

Теорія, на жаль, не дає в цьому випадку достатньо варіантів для успішних дій. Відомі елементи, які мають більшу спорідненість до азоту ніж залізо і чиї нітриди стійкі при високій температурі. Це, наприклад такі елементи (розташовані в порядку наростання хімічної спорідненості до азоту):



Але, як показують досліді (Д. Сеферіан [11]) сполуки цих елементів з азотом погано видаляються зі зварювальної ванни (слабо коагулюють, та повільно випливають), а, залишаючись в металі, приймають участь в утворенні всіх тих же голчастих нітрідів, що зводить нанівець їх позитивну роль.

Крім того, ці елементи інтенсивно окисляються і в присутності кисню часто вигорають (окисляються) ще до початку взаємодії з азотом. Таким чином, металургійні шляхи запобігання насиченню металу зварювальної ванни азотом виявляються неефективними.

Технологічні шляхи захисту металу зварювальної ванни від азоту передбачають витіснення його з газової фази. Таке витіснення атмосферного повітря, і разом з ним азоту, можливе кількома шляхами:

- застосування вакууму – фізичне видалення повітря із зони зварювання (дуже дорого вартісний спосіб, але має право на існування і, як не дивно, використовується, наприклад, при електронно-променевому зварюванні²);
- застосування середовища захисного газу, який примусово подається в реакційну зону зварювання, забезпечуючи роль витісняючого атмосферне повітря фактора;
- створення штучного газового середовища при зварюванні покритим електродом або під флюсом – застосовуються карбонати та інші газоутворюючі речовини, які, нагріваючись теплом джерела зварювального нагрівання, розкладаються, або вступають у взаємодії, з утворенням додаткового газового середовища, яке відтісняє атмосферне повітря.

Шкідливий вплив атмосферного азоту проявляється не лише при зварюванні сталей, але й при зварюванні активних металів (наприклад, алюмінію Al , титану Ti , магнію Mg) та їх сплавів. Азот є небажана домішка в цих випадках, тому що утворює з такими елементами стійкі при високих температурах сполуки (нітриди), які, зазвичай, в досить значній мірі здатні розчинятись в металі основи. Це призводить до інтенсивного насичення металу зварювальної ванни азотистими сполуками, які після кристалізації металу і при подальшому охолодженні утворюють у зварюваному металі пересичені розчини, забруднюють собою метал зварного шва, значно погіршуючи його властивості.

Таким чином, азот являє собою досить шкідливу домішку при зварюванні практично всіх широкоживаних сталей і сплавів, появи його в реакційній зоні зварювання належить ретельно уникати, а це можна забезпечити тільки надійною ізоляцією зони зварювання від повітря.

Але, існує ще й парадокс корисної ролі азоту в реакційній зоні зварювання. Це спостерігається в таких випадках:

а) при зварюванні специфічних матеріалів, які слабо взаємодіють, або зовсім не взаємодіють, з азотом. Це такі матеріали, як мідь Cu , срібло Ar , золото

² Вакуум при електронно-променевому зварюванні потрібен ще й для функціонування самої зварювальної установки такого типу.

Au, платина *Pt*, паладій *Pd*, тощо. В цих випадках азот, з яким вони не взаємодіють, використовується часто навіть як захисний газ.

б) при зварюванні високолегованих аустенітних сталей кріогенної техніки, наприклад, типу X25H15AT. Азот – сильний аустенізатор, він значно понижує температуру аустенітного перетворення, до -190°C , зберігаючи аустенітну структуру сплаву. Причому, в таких сплавах він залишається в твердому розчині не утворюючи нітридів. Аустенітний метал зберігає нормальні показники ударної в'язкості до температури, нижчої за -190°C .

4.3. Взаємодія водню з металом зварювальної ванни при зварюванні низьковуглецевих сталей

4.3.1. Причини і наслідки наявності водню в металі зварного шва

Вперше на особливу роль водню у формуванні кінцевої якості наплавленого металу наштовхнуло дослідників значне погіршення властивостей зварних швів, виконаних в умовах контакту реакційної зони зварювання з вологою, помічене ще отцями-засновниками зварювання [13].

Чистий водень (H_2) практично відсутній в складі повітря, тому він може потрапляти в реакційну зону зварювання тільки як продукт розпаду інших речовин, до складу яких він входить. В залежності від обставин виконання зварного шва це можуть бути такі шляхи:

- реакції розпаду горючих вуглеводів, які застосовуються при газовому зварюванні:
$$\text{C}_n\text{H}_m \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{m-2} + \text{H}_2;$$
- реакції розпаду високомолекулярних вуглеводів органічного типу, або з електродного покриття (у випадку, коли до складу покриття входить органічна складова), або із маслянистих забруднень, можливих на зварюваних крайках:
$$\text{C}_n\text{H}_m(\text{OH})_k \rightarrow \text{C} + \text{O}_2 + \text{H}_2;$$
- реакція розпаду молекул води (якщо волога присутня в реакційній зоні зварювання):
$$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}_2, \quad \text{або} \quad \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}.$$

Перший і другий з наведених шляхів зустрічаються лише за специфічних умов відповідних способів зварювання, а третій є універсальним, бо волога, в тій чи іншій мірі, завжди присутня в реакційній зоні при зварюванні. Хоча відносний вміст води в повітрі досить незначний навіть при самих несприятливих умовах, її шкідливий вплив значно посилюється завдяки адсорбції: поверхні зварюваних деталей та зварювальних матеріалів з часом перебування на відкритому повітрі накопичують достатньо велику кількість води. Особливо схильні до цього явища сипучі зварювальні матеріали (наприклад, флюси), або зварювальні матеріали, вироблені з сипучих (наприклад, електродні покриття).

Стосовно електродних покриттів слід також зазначити, що одним з обов'язкових компонентів для їх виготовлення є так зване «рідке скло» – силікат натрію, який включає в себе приховану (кристалізаційну) воду (загальна формула $n(\text{SiO}_2) \cdot m(\text{Na}_2\text{O}) \cdot k(\text{H}_2\text{O})$). Випалюючи готові електроди при високій температурі (300...400°C) можна звести кількість кристалізаційної води до певного мінімуму, але при зберіганні у вологому повітрі вона знову накопичується на протязі кількох діб.

Ще одним несподіваним джерелом води в реакційній зоні зварювання є іржа на зварюваних крайках. Хімічна формула іржі, зазвичай, пропагується хіміками, як гідроксид заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$, (або $\text{Fe}(\text{OH})_2$, або їх суміш), але вона справедлива тільки в хімічній лабораторії.

Утворення природної іржі на залізі і його «чорних» сплавах відбувається в умовах спільної дії як води, так і атмосферного кисню, тому супроводжується появою складного хімічного з'єднання $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, де число молекул води n теоретично може бути як завгодно великим, залежно від умов ржавіння.

Підсумовуючи, відзначимо такі головні шляхи потрапляння води в реакційну зону зварювання:

- адсорбована вода (з атмосфери);
- кристалізаційна вода (зі зварювальних матеріалів);
- іржа на зварюваних крайках.

Загалом, прийнято вважати [2], [14], що головним постачальником водню в реакційну зону є хімічні реакції розпаду (дисоціації) молекул води. Відтак, водень в газовій фазі реакційної зони зварювання може бути присутнім у формі молекулярного H_2 , атомарного H та іонізованого H^+ .

З огляду на високий потенціал іонізації атома водню ($\sim 13,5$ В), іонізований водень в помітних кількостях зустрічається в реакційній зоні зварювання лише при досить високих температурах³. Тому реально можна говорити про наявність в реакційній зоні лише молекулярного та атомарного водню. Співвідношення між цими елементами регулює ступінь дисоціації α (див. розділ 3, п. 3.1.5).

Нижче, на рис. 4.6, наведено спробу порівняння ймовірності того чи іншого шляху утворення атомарного водню за величиною ступеню дисоціації деяких речовин – його постачальників.

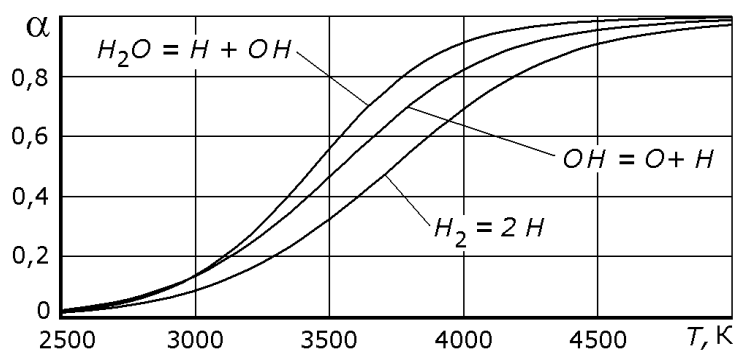


Рис. 4.6. Температурні залежності ступенів дисоціації деяких речовин – ймовірних постачальників атомарного водню в реакційну зону зварювання

Головний постачальник водню в реакційну зону зварювання – волога – маючи складну молекулу H_2O дисоціює при високій температурі на складові: атомарний водень H і гідроксильну групу OH . При цьому, вказані вище (див. рис. 4.6), реакції дисоціації перекриваються, а їх продукти доповнюють один одного. Тому обчислення всього набору можливих взаємодій при дисоціації парів води, як системи рівнянь (в залежності від температури), являє собою досить громіздку задачу. Вирішення її, виконане свого часу в роботі [15], наведено у вигляді графіка на рис. 4.7.

³ Ступінь іонізації водню сягає 1 % при температурі більшій 9000 К

Такими, як наведені на рис. 4.7, будуть парціальні тиски компонентів у випадку дисоціації газової фази, яка на 100 % складається з води. Для інших умов значення парціальних тисків будуть, відповідно, меншими. Отже, такі гази і в таких максимальних кількостях, як на рис. 4.7, можливі в реакційній зоні зварювання при її надмірній зволоженості.

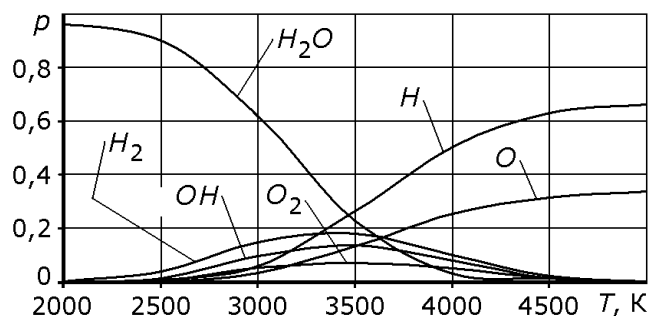


Рис. 4.7. Парціальні тиски компонентів газової фази при дисоціації парів води

Можемо бачити, що в інтервалі від температури плавлення до температури кипіння заліза ($\sim 1800 \dots 3000$ К) головними складовими серед продуктів дисоціації води є молекулярний водень H_2 і гідроксил OH . Останній, до речі є малоактивною речовиною, до того ж практично нерозчинною в залізі і його сплавах [16]. Наявні в суттєвих кількостях також атомарний водень H , молекулярний кисень O_2 та атомарний кисень O .

Наведені на рис. 4.6 і рис. 4.7 графіки наочно демонструють, що при температурах, близьких до температури кипіння заліза (~ 3070 К), ступінь дисоціації різних молекулярних газів, які містять водень сягає досить значних величин ($\sim 8 \dots 18$ %), що означає суттєву присутність (приблизно в тих же відсотках) атомарного водню в реакційній зоні зварювання.

Різні метали по-різному взаємодіють з воднем, тому за цією ознакою їх поділяють на два типи:

а) метали, які вступають в хімічну реакцію з воднем (наприклад, титан Ti , тантал Ta , ніобій Nb , ванадій V , молібден Mo , та ін.), утворюючи гідриди: складні сполуки з інтерметалідним типом міжатомних зв'язків загальною хімічною формулою Me_nH_m . Більшість таких гідридів нестійкі при високих темпе-

ратурах і розпадаються вже при температурі близько $300...400^{\circ}\text{C}$, але при нормальній температурі їх наявність різко погіршує властивості цих металів.

б) метали, які не вступають в хімічну реакцію з воднем при температурі $T > 20^{\circ}\text{C}$ і не утворюють гідридів. До них відноситься й залізо Fe , а також інші елементи (наприклад, нікель Ni , кобальт Co , мідь Cu , та ін.).

Розчинність водню в рідкому залізі (в зв'язку з відсутністю хімічної взаємодії між ними) добре узгоджується з законом квадратного кореня Сівертса (див. розділ 3, п. 3.6.2), згідно з яким концентрація (по масі) розчиненого в металі атомарного водню $[H]\%$ пропорційна кореню квадратному парціального тиску молекулярного водню p_{H_2} в газовій фазі через деякий коефіцієнт пропорційності:

$$[H]\% = (K)_{H_2} \cdot \sqrt{p_{H_2}}, \quad (4.280)$$

де $(K)_{H_2}$ – коефіцієнт пропорційності (постійна Генрі для двоатомного газу), який визначається дослідним шляхом для кожної пари метал – газ.

Стосовно коефіцієнта пропорційності $(K)_{H_2}$ одностайної думки серед дослідників і практиків зварювального виробництва немає. В науковій літературі [17], [18], [19], [20], [21], [22] можна зустріти до десятка, може й більше, різних виразів цієї величини. В межах даного посібника зупинимось на рівнянні, наведеному в роботі [22], як найбільш вірогідному для умов зварювання, згідно з яким:

$$\ln(K)_{H_2} = 4375/T - 3,64.$$

Звідси отримаємо вираз для коефіцієнта пропорційності:

$$(K)_{H_2} = 0,0263 \cdot e^{-\frac{4375}{T}}. \quad (4.281)$$

Зверніть увагу, що в наведених тут залежностях завжди застосовується абсолютна шкала температур (за Кельвіном).

Приклад 4.1

Визначте найбільшу можливу в залізі кількість розчиненого водню при нормальному зовнішньому атмосферному тиску $P_{атм} = 1,0$ при темпе-

ратурах 1800 K і 2800 K.

Розв'язок: Очевидно, що розчинність водню буде найбільшою у випадку, коли він повністю заповнює газову фазу над розплавом, тобто при концентрації водню в газовій фазі рівній одиниці: $p_{H_2} = 1,0$. Скористаємось залежностями (4.280) і (4.281).

Спочатку знайдемо коефіцієнт пропорційності при заданих температурах:

$$\text{при } 1800 \text{ K: } (K)_{H_2} = 0,0263 \cdot e^{-\frac{4375}{T}} = 0,0263 \cdot e^{-\frac{4375}{1800}} = 0,002314;$$

$$\text{при } 2800 \text{ K: } (K)_{H_2} = 0,0263 \cdot e^{-\frac{4375}{T}} = 0,0263 \cdot e^{-\frac{4375}{2800}} = 0,005513.$$

Тепер можемо знайти концентрацію розчиненого в металі водню при його парціальному тиску в газовій фазі $p_{H_2} = 1,0$.

З рівняння (4.280) одержимо відповіді на поставлені в прикладі питання:

$$[H]\% = (K)_{H_2} \cdot \sqrt{p_{H_2}} = 0,002314 \cdot \sqrt{1,0} = 0,002314 \% \text{ при } T = 1800 \text{ K};$$

$$[H]\% = (K)_{H_2} \cdot \sqrt{p_{H_2}} = 0,005513 \cdot \sqrt{1,0} = 0,005513 \% \text{ при } T = 2800 \text{ K}.$$

4.3.1.1. Про спеціальні об'ємно-масові одиниці вимірювань концентрації розчиненого в металі водню

Мізерні величини (у відсотках по масі, див. приклад 4.1) можливих концентрацій розчиненого в металі водню спонукали дослідників запровадити для виразу розчинності спеціальну одиницю вимірювань: об'єм розчиненого газу в деякій визначеній кількості металу (звичайно, при стандартних термодинамічних умовах). Зазвичай, це кількість кубічних сантиметрів (см^3) в 100 грамах металу: $[\frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}}]^4$.

Зручна в технічних вимірюваннях позасистемна одиниця вимірювання розчинності газу в металі $[\text{см}^3/100 \text{ г}]$ створює певні труднощі при виконанні термодинамічних розрахунків. Тому окремо зупинимось на перерахунку цього специфічного виразу концентрації в інші одиниці вимірювань. Такий перерахунок цілком можливий і нескладний, якщо скористатись тим фактом, що один моль газу при стандартних термодинамічних умовах завжди займає один і той

⁴ Інколи ця позасистемна одиниця вимірювань застосовується й до інших розчинених в металах газів, але найбільше і найширше закріпилося її вживання саме до розчинів водню в металах.

же об'єм, а саме: $V_M \approx 22,4$ л, або $V_M \approx 22400$ см³. Тоді, масову концентрацію газу в металі $[R]\%$ можна визначити із залежності:

$$[R]\% = \frac{M_{R_2}}{22400} [R]_{об}, \quad (4.282)$$

де M_{R_2} – молекулярна маса газу;

$[R]_{об}$ – об'ємно-масова концентрація газу в металі, см³/100 г.

Подальший перерахунок масової концентрації розчиненого в металі газу в мольні долі (або відсотки) докладно описаний вище (див. розділ 3, п. 3.2.5).

Залежність (4.282) дає можливість здійснити й зворотній перерахунок – перейти від масових одиниць концентрації до об'ємно-масових:

$$[R]_{об} = \frac{22400}{M_{R_2}} [R]\%. \quad (4.283)$$

Приклад 4.2

За умовами прикладу 4.1 визначте об'ємно-масову концентрацію розчиненого в залізі водню.

Розв'язок: молекулярну масу водню визначимо, користуючись Періодичною таблицею хімічних елементів Масра-Менделєєва [23]:

$$M_{H_2} = 2 \cdot A_{H_2} = 2 \cdot 1,008 = 2,016 \text{ а.о.}$$

Тепер знайдемо із залежності (4.283) об'ємно-масову концентрацію водню в розплавленому залізі у випадку чисто водневої газової фази ($p_{H_2} = 1,0$) при температурі 1800 К:

$$[H]_{об} = \frac{22400}{M_{H_2}} [H]\% = \frac{22400}{2,016} \cdot 0,002314 = 25,71 \frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}}.$$

І аналогічно для чистого водню в газовій фазі ($p_{H_2} = 1,0$) при температурі 2800 К буде

$$[H]_{об} = \frac{22400}{M_{H_2}} [H]\% = \frac{22400}{2,016} \cdot 0,00551 = 61,2 \frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}}.$$

4.3.1.2. Про особливості розчинення водню в металі зварного шва на прикладі низьковуглецевої сталі

Описана тут ідеалізована картина розчинення водню в рідкому (розплавленому) залізі досить сильно спотворюється при високих температурах двома факторами.

По-перше, зі збільшенням температури відбувається дисоціація молекулярного водню, що приводить до появи в газовій фазі атомарного водню і поступового наростання його парціального тиску. По-друге, збільшення температури від температури плавлення до температури кипіння приводить до збільшення парціального тиску (пружності пари) випаруваного заліза біля його поверхні⁵. На рис. 4.8 наведена спроба хоча б розрахунково сумістити ці процеси.

Як бачимо, вплив процесу дисоціації можна признати суттєвим вже від температури ~ 2700 К (парціальний тиск атомарного водню p_H стає більшим за 5 %). Стосовно ж пружності пари заліза над розплавом p_{Fe} , то ця величина досягає 5 % вже при 2500 К і зростає значно інтенсивніше. Вплив обох факторів значно спотворює прогнозовані рівні розчинності водню, тому розглянемо їх докладніше.

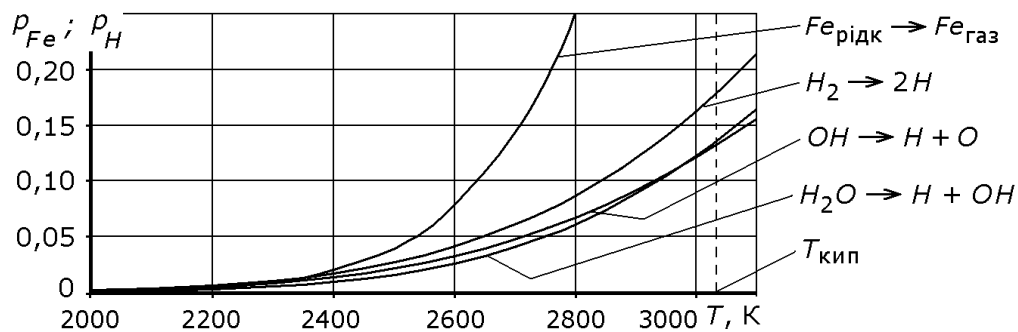


Рис. 4.8. Порівняння температурних залежностей парціальних тисків випарів заліза (пружність пари) p_{Fe} та атомарного водню p_H у різних реакціях його утворення в реакційній зоні зварювання.

Вище вже показувалося, що атомарний і молекулярний газ розчиняються в розплавленому металі за різними законами (див. розділ 3, п. 3.6.1, п. 3.6.2). В той же час розчиненим в металі може бути лише атомарний газ. Тому атоми газу розчиняються в металі безпосередньо, а молекули перед розчиненням адсорбуються поверхнею і дисоціюють на ній на атоми. Тому, в залежності від співвідношення між атомарною і молекулярною складовою, різна кількість водню буде розчиненою в металі. Це співвідношення визначається ступенем дисоціації газу, який, в свою чергу, залежить від температури. Теорія, яка описує всі ці явища, надто гро-

⁵ Про розрахунки парціальних тисків випарування металів (пружність пари) докладніше див. розділ 3, п. 3.3.1, п. 3.3.2

міздка і складна, тому допитливих відішлемо до класичного оригіналу першоджерела [24], а тут наведемо лише його кінцевий висновок.

Згідно з ним вплив дисоціації газу при підвищенні температури рекомендується враховувати спеціальним показником степені в законі квадратного кореня Сівертса:

$$[H]\% = (K)_{H_2} \cdot \sqrt{(p_{H_2})^{1+\alpha}}. \quad (4.284)$$

Легко бачити, що вираз (4.284) тим більше наближений до виразу (4.280), який відповідає закону квадратного кореня Сівертса для водню, чим менший ступінь дисоціації молекулярного водню α .

І навпаки: чим більшим буде ступінь дисоціації водню (чим ближче він буде наближатись до одиниці), тим більше вираз (4.284) буде переходити в лінійний закон розчинення Генрі, характерний для одноатомних газів. В межах від температури плавлення і до дещо більшої (~ 2200 K) вказану залежність (4.284) вважають прийнятною для практичних розрахунків. Але при більших температурах і вона починає давати значну похибку.

Другою причиною спотворення теоретичної картини розчинності водню в залізі, його сплавах, або інших металах, є інтенсивне випаровування металу при наближенні до температури кипіння. Це призводить до різкого збільшення парціального тиску (пружності пари) випарів металу над розплавом (див. рис. 4.9). Випаруваний метал розбавляє собою водень над розплавом, що призводить до відносного зменшення його парціального тиску і, відповідно, зменшенню кількості водню, розчиненої в металі.

У абстрагованому і максимально ідеалізованому випадку, якщо припустити, що ніяких інших компонентів, крім водню і випарів металу, в газовій фазі немає, можна вважати, що загальний парціальний тиск цієї суміші над поверхнею розплавленого металу є рівним зовнішньому тиску $P_{атм}$ (останній в такого роду розрахунках завжди приймається рівним одиниці: $P_{атм} = 1,0$).

Якщо це так, тоді реальний парціальний тиск водню $(p_{H_2})_{реал}$ над розплавом, з якого інтенсивно випаровується метал, буде відрізнятися від початко-

вого в $(1 - p_{Me})$ разів, де p_{Me} – парціальний тиск (пружність пари) випаруваного металу.

Тобто, з врахуванням випаровування металу-розчинника, реальний парціальний тиск водню над розплавом буде

$$(p_{H_2})_{реал} = p_{H_2} (1 - p_{Me}). \quad (4.285)$$

Останню залежність застосуємо у виразі (4.284) для визначення концентрації розчиненого водню, одержимо:

$$[H]\% = (K)_{H_2} \cdot \sqrt{\{p_{H_2} (1 - p_{Me})\}^{1+\alpha}}. \quad (4.286)$$

Парціальний тиск (пружність пари) p_{Me} випаруваного металу виражає залежність: $\ln(p_{Me}) = -\frac{H_{вип}}{RT} + \frac{S_{вип}}{R}$, яка вже була докладно описана вище (рівняння (розділ 3, рівняння 3.234)).

Звідси шляхом потенціювання (антилогарифм) знайдемо парціальний тиск випарів металу над розплавом при заданій температурі T :

$$p_{Me} = e^{-\frac{H_{вип}}{RT}} \cdot e^{\frac{S_{вип}}{R}}. \quad (4.287)$$

Нагадаємо, що тут:

$H_{вип}$ – ентальпія випаровування металу;

$S_{вип}$ – ентропія випаровування металу;

(ентальпія та ентропія випаровування металу є табличні величини, вони наведені в Додатку В);

R – універсальна газова постійна;

T – температура, при якій відбувається випаровування (за шкалою Кельвіна).

До речі, саме за цим рівнянням (4.287) розраховано графік температурної залежності парціального тиску випаруваного заліза $p_{Fe} = f(T)$, наведений вище на рисунку (рис. 4.8).

Іноді, при виконанні великих масивів обчислень, може бути продуктивною процедура підстановки значення парціального тиску парів металу з виразу (4.287) у вираз для концентрації розчиненого водню (4.286).

У випадку виконання такої маніпуляції, отримаємо теоретично найбільш узагальнену формулу (математичну модель), яка виражає температурну залежність розчинності водню в металі (справедлива лише для випадків, коли між металом-розчинником і воднем немає хімічної взаємодії):

$$[H]\% = (K)_{H_2} \cdot \sqrt{\left\{ p_{H_2} \left(1 - e^{-\frac{H_{\text{вип}}}{RT}} \cdot e^{\frac{S_{\text{вип}}}{R}} \right) \right\}^{1+\alpha}}, \quad (4.288)$$

де $(K)_{H_2}$ – коефіцієнт пропорційності (постійна Генрі для двоатомного газу, в даному випадку, водню H_2), який визначається дослідним шляхом;

можна скористатись, наприклад, залежністю (4.281);

p_{H_2} – парціальний тиск (концентрація) водню в газовій фазі;

$H_{\text{вип}}$ – теплота випаровування металу, в якому розчиняється водень;

$S_{\text{вип}}$ – ентропія випаровування металу, в якому розчиняється водень;

T – температура, при якій відбувається розчинення водню в металі;

R – універсальна газова стала

α – ступінь дисоціації

Приклад 4.3

Визначте, якою буде кількість розчиненого з газової фази в рідкому залізі водню при температурі 2800 К, при наступних умовах:

1. Водень заповнює собою всю газову фазу реакційної зони ($p_{H_2} = 1,0$).
2. Молекули водню в газовій фазі при високій температурі можуть розпадатися (дисоціювати) на атоми і такий процес теж буде впливати на кінцеву кількість розчиненого в металі газу.
3. Залізо, яке являє собою основу низьковуглецевої сталі (~99 %), випаровується при високій температурі і частково розбавляє собою газову фазу реакційної зони зварювання.

Задача складна, але системний підхід приведе до успіху.

Розв'язок: скористаємось залежністю (4.288).

Коефіцієнт пропорційності $(K)_{H_2}$ для вказаної температури

($T = 2800 \text{ K}$) вже був визначений раніше (див. приклад 4.1):

$$(K)_{H_2} = 0,005513.$$

Знайдемо ступінь дисоціації водню α при температурі 2800 K .

Для цього звернемось до розділу 3 даного посібника, пункт 1.5, де ступінь дисоціації молекулярного газу за реакцією $H_2 = 2H$ пропонується

визначати із залежності (3.220):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}},$$

де P – зовнішній тиск (в наших розрахунках приймається рівним одиниці: $P = 1,0$);

K_p – константа рівноваги (при постійному тиску) хімічної реакції дисоціації.

Для пошуку константи рівноваги залучимо рівняння ізотерми хімічної реакції вант'Гоффа (розділ 3, п. 3.1.2, рівняння (3.203)):

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT},$$

де ΔG^0 – зміна ізобарного потенціалу хімічної реакції;

R – універсальна газова постійна ($R = 8,3145 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$);

T – температура, K .

Зміну ізобарного потенціалу ΔG^0 знайдемо за формулою Уліха (розділ 2, п. 2.6.2, рівняння 2.151):

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - \Delta S_{298} T - \Delta C_{p298} T M_0,$$

де ΔH_{298} – зміна (приріст) ентальпії хімічної реакції в стандартних термодинамічних умовах;

ΔS_{298} – зміна (приріст) ентропії хімічної реакції в стандартних термодинамічних умовах;

ΔC_{p298} – зміна (приріст) теплоємності хімічної реакції в стандартних термодинамічних умовах;

ΔH_{298} , ΔS_{298} , ΔC_{p298} – розраховуються за табличними величинами (вони наведені в Додатку Г) згідно рівнянню реакції;

M_0 – множник, залежний від температури (наведено в Додатку Д).

Отже, по порядку.

Знаходимо прирости ентальпії ΔH_{298} , ентропії ΔS_{298} , та теплоємності ΔC_{p298} за стандартною методикою: сума значень відповідних функцій кінцевих речовин мінус сума значень відповідних функцій початкових речовин.

В даному випадку це два моля атомарного водню (кінцеві речовини) і один моль молекулярного водню (початкова речовина). Використовуємо дані з Додатку Г: $\Delta H_{298} = 2 \cdot 217900 - 0 = 435800 \text{ Дж/моль}$.

$$\Delta S_{298} = 2 \cdot 114,6 - 130,6 = 98,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}.$$

$$\Delta C_{p298} = 2 \cdot 20,79 - 28,83 = 12,75 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}.$$

Значення коефіцієнта M_0 знаходимо з Додатку Д: для температури 2800 K $M_0 = 1,346$.

Маючи всі необхідні дані, визначимо зміну ізобарного потенціалу:

$$\Delta G_T = 435800 - 98,6 \cdot 2800 - 12,75 \cdot 2800 \cdot 1,346 = 111660 \text{ Дж.}$$

Тепер можемо знайти константу рівноваги хімічної реакції дисоціації водню:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{111660}{8,3145 \cdot 2800} = -4,796,$$

звідси константа рівноваги буде: $K_p = e^{-4,796} = 0,00826$.

Тепер знаходимо ступінь дисоціації водню α при заданій температурі:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}} = \sqrt{\frac{0,00826}{4 \cdot 1,0 + 0,00826}} = 0,0454.$$

Дані про ентальпію і ентропію випаровування заліза знаходимо в Додатку В:

$$H_{\text{вип}} = 354000 \text{ Дж/моль};$$

$$S_{\text{вип}} = 115 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

І, нарешті, маємо все необхідне для обчислення концентрації розчиненого в залізі водню за формулою (4.288):

$$[H]\% = 0,005513 \cdot \sqrt{1,0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{354000}{8,3145 \cdot 2800}} \cdot e^{\frac{115}{8,3145}} \right)^{1+0,0454}} = 0,004733 \% \text{ мас.}$$

Насамкінець переведемо отриманий результат у зручні для порівняння з іншими даними позасистемні об'ємно-масові одиниці (використовується наведена вище залежність (4.283)):

$$[H]_{\text{об}} = \frac{22400}{M_{H_2}} [H]\% = \frac{22400}{2,016} \cdot 0,004733 = 52,59 \frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}}.$$

Порівнюючи результати обчислень в прикладі 4.2 ($[H]_{\text{об}} = 61,2 \frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}}$) і в прикладі 4.3 ($[H]_{\text{об}} = 52,59 \frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}}$) спостерігаємо досить суттєвий (~14 %) вплив випаровування розплавленого металу на розчинення водню при наближенні до температури кипіння металу.

Розрахунки, виконані за залежністю (4.288) для інших температур представлені нижче на рис. 4.9 б у вигляді графіка (лінія 2). Там же, для порівняння наведені й результати розрахунків за залежністю (4.280) (лінія 1) для випадку, коли теорія не враховує можливу дисоціацію молекул водню на атоми при високій температурі та розбавлення газової фази випаруванням металом.

Можемо бачити, що до температури ~ 2400 К результати розрахунків за обома методиками практично співпадають. Але при вищих температурах вони різко розходяться – дається взнаки інтенсивне випаровування заліза, яке не

тільки перешкоджає подальшому зростанню концентрації розчиненого водню, а й різко зменшує її. При температурі кипіння заліза ($T_{\text{кип}}$) розчинність стає рівною нулю – залізо перестає бути рідким.

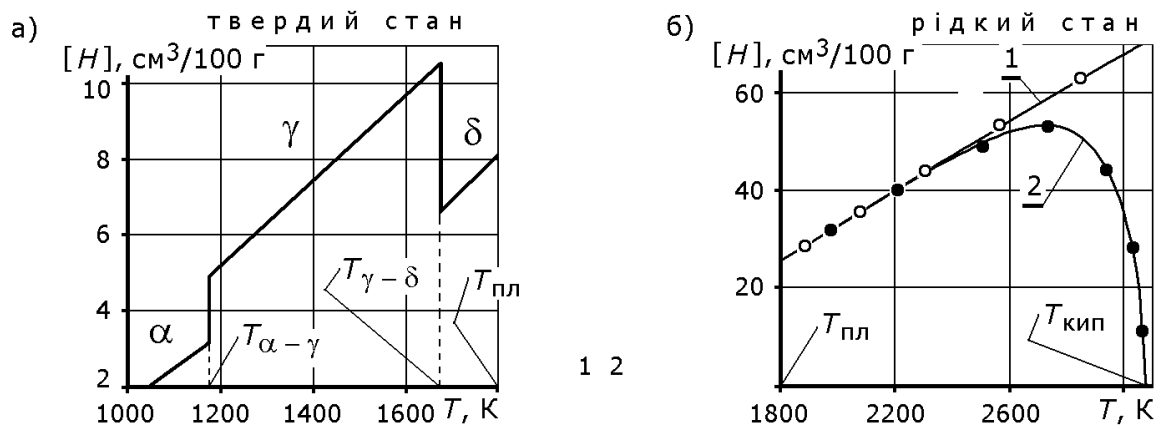


Рис. 4.9. Температурні залежності розчинності водню в залізі:

а) в твердому стані; б) в рідкому стані.

Наведені тут досить нескладні теоретичні викладки свідчать, що, якщо слідувати за формулою (4.288), в рідкому залізі може бути розчинено максимум

$53,4 \frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}}$ водню і цей максимум настає при температурі 2725 К. Результат,

отриманий тут чисто теоретично, дещо перевищує відомі дослідні дані щодо розчинності водню в рідкому залізі [21], [25], згідно з якими найбільша спосте-

режувана розчинність складає $42,5 \frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}}$, досягаючи цього значення при тем-

пературі 2670...2770 К.

Очевидно, що спрощення, зроблені при розрахунках, не могли забезпечити повний збіг результатів, але, навіть у цьому випадку, можемо бачити, що температура настання максимуму розчинності водню в залізі обчислена досить точно і порядок розрахункової величини цілком відповідає реальному.

Реальність, крім того, оперує не чистим залізом, але його сплавами. Елементи, які утворюють той чи інший сплав на основі заліза, по різному впливають на розчинність водню в цьому сплаві. Відповідно до наведеного вище поділу за ознакою утворення чи не утворення з'єднань з воднем – гідридів – додані

елементи можуть або збільшувати розчинність водню в залізі, або зменшувати її (див. рис. 4.10).

Такі елементи, як титан Ti , ніобій Nb , цирконій Zr , торій Th , ванадій V , деякі рідкоземельні елементи збільшують розчинність водню в рідкому залізі. Ці елементи утворюють з воднем стійкі гідриди і, крім того, експериментально доведена можливість існування в рідкому залізі комплексних угруповань типу $Ti-H$, $Nb-H$ [17].

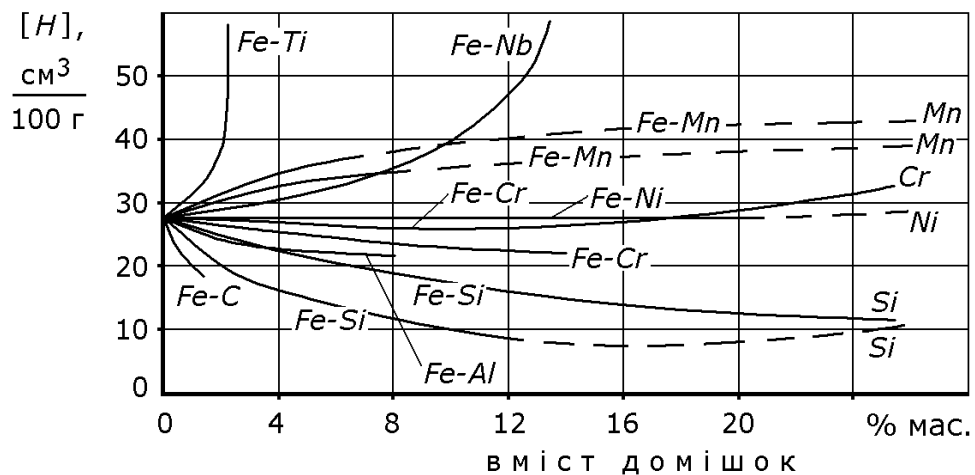


Рис. 4.10. Вплив легуючих домішок на розчинність водню в залізі.

Елементи, які не взаємодіють з воднем при високих температурах: марганець Mn , нікель Ni , хром Cr , молібден Mo , кобальт Co , ін., відповідно й слабо впливають на розчинність водню в сплавах з залізом, або зовсім не впливають на неї.

Є й така група елементів, як, наприклад, вуглець C , кремній Si , алюміній Al , які зменшують розчинність водню в розплавленому залізі. Точні механізми такого впливу достеменно невідомі, але дослідники припускають [26], що такі елементи здатні утворювати з залізом угруповання з сильними зв'язками між атомами, знижуючи тим самим активність деякої частини атомів заліза, як абсорбенту.

Також слід відзначити, що суттєвий вплив таких елементів, як марганець Mn , хром Cr , алюміній Al , чи кремній Si проявляється лише в тому випадку, коли вміст цих елементів в залізі значно перевищує їх звичайну кількість в низьковуглецевих або низьколегованих сталях (рис. 4.10).

Особливу роль в процесах розчинення водню в залізі відіграє кисень, який, як відомо, в реакційній зоні зварювання може інтенсивно взаємодіяти і з воднем, і з залізом. Такого роду взаємодії ефективно зменшують розчинність водню в рідкому залізі, а відтак, його стає менше й в низьковуглецевих та низьколегованих сталях ([7], [24], [27], ін.). Ґрунтуючись на широкому масиві дослідних даних Н.М. Чуйко в роботі [24] пропонує спеціальне рівняння для визначення коефіцієнту пропорційності розчинення водню в залізі в присутності в реакційній зоні кисню $K_{H_2-O_2}$, яке враховує його вплив:

$$K_{H_2-O_2} = K_{H_2} \left(1 - \frac{\%O}{\%O_{нас}} \right), \quad (4.289)$$

де K_{H_2} – коефіцієнт пропорційності розчинення водню в чистому залізі (формула (4.280));

$\%O$ – наявний вміст кисню в металі;

$\%O_{нас}$ – розчинність насичення кисню в залізі при заданій температурі.

Розрахунки за формулою (4.280) для комбінації водню з чистим залізом показують, що при температурі 1950 К розчинність водню в залізі складає:

$$[\%H_2] = 31,0 \frac{см^3}{100 з}.$$

При цій же температурі, 1950 К, розчинність насичення кисню в залізі складає $\%O_{нас} = 0,27 \%$ (див. розділ 5, п. 5.2.2).

Згідно з наведеним щойно рівнянням (4.289), при наявності в залізі кисню концентрацією, наприклад, $\%O = 0,1 \%$, після перерахунку отримаємо кіль-

кість розчиненого водню: $[\%H_2] = 19,5 \frac{см^3}{100 з}.$

Отже, присутність кисню в залізі може зменшити розчинність водню в ньому майже в 1,6 рази.

Елементи, чия спорідненість до кисню більша за залізо (розкислювачі), як наприклад кремній Si , алюміній Al , титан Ti , марганець Mn та й навіть вуглець C , зв'язуючи кисень, розчинений в сталі, можуть опосередковано впли-

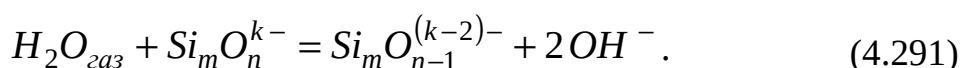
вати на вміст в ній водню [4]. Крім того, при достатньо високій концентрації розкислювачів у розплавленій сталі, уповільнюється або зовсім подавляється реакція взаємодії вуглецю з киснем (кипіння ванни), яка в значній мірі може сприяти видаленню водню.

Крім розглянутого вище насичення рідкого металу з газової фази, можливий також і перехід водню через шар (плівку) розплавленого шлаку. Згідно з результатами досліджень мас-спектрів у вакуумі [7], [28] зі шлаків будь-якого складу виділяється вода. Загальноприйнятою є думка, що основна частина водню в шлаках знаходиться у формі негативно заряджених іонів OH^- [20]. В цьому випадку розчинення водню можливе, як в лужних, так і в кислих шлаках, але за різним механізмом [29].

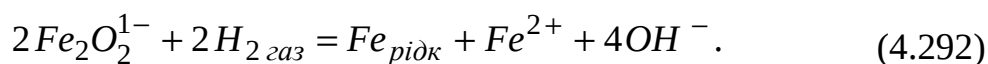
В лужних шлаках, які містять в собі іони «вільного» кисню⁶ O^{2-} , розчинення водню можливе за такою схемою:



В кислих шлаках, в яких навпаки – має місце дефіцит «вільного» кисню, який супроводжується утворенням більших чи менших комплексних іонів на основі кремнію, розчинення водню можливе за іншою схемою:



Якщо над плівкою шлаку знаходиться не водяна пара, а водень (що до певної міри теж ймовірно, див. рис. 4.6 і рис. 4.7), тоді розчиненню водню передує процес окислення, який можна представити схемою:



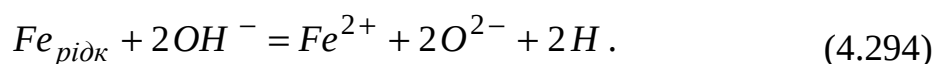
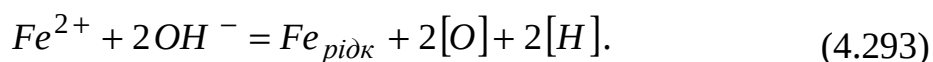
Як бачимо, обидві схеми приводять до однакового результату: шлак насичується іонами гідроксиду OH^- .

Подальший перехід водню зі шлаку в метал супроводжується розривом зв'язку $O - H$. Але перехід бодай одного негативно зарядженого іона з шлаку

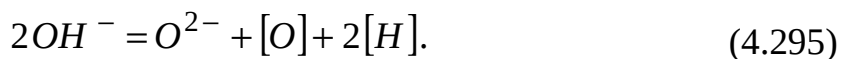
⁶ Докладніше про будову шлаків див. розділ 7 даного посібника

в метал порушує електронейтральність поверхні розділу: шлак набуває негативного заряду, а метал – позитивного. Різниця електричного потенціалу між шлаком і металом, як і будь-яка інша різниця електричних потенціалів, викличе електричний струм. Тому збереження електронейтральності границі розділу шлак – метал вимагає одночасного паралельного переходу зі шлаку в метал також і одного з найбільш сильних позитивних іонів, з тих які присутні в шлаку, наприклад заліза Fe^{2+} , марганцю Mn^{2+} , або подібного.

Розрахунки, виконані В.І. Явойським для металургійних шлаків [27], показують, що найбільш ймовірним за енергетичними характеристиками є перехід іонів заліза. Тоді, перехід воднем границі між шлаком і металом узагальнено може бути поданий у вигляді двох реакцій:



Об'єднавши ці два процеси (4.293 і 4.294), отримаємо, свого роду, умовний, але вірний по суті, запис без участі іонів заліза:



Отже, подорож водню, чистого, чи у вигляді молекул води, через шлакову плівку до металевої зварювальної ванни закінчується, як бачимо, насиченням останньої і воднем і, супутньо, киснем ([...] – означає металеву фазу).

Загальні закономірності взаємодії розплавлених металів та шлаків з воднем і його сполуками досить детально вивчені у сталеплавильних процесах (це, так звана, велика металургія, [27], [28], ін.).

Особливості, притаманні процесам зварювання, залишають справедливим підґрунтя дослідних і теоретичних положень великої металургії, але вносять свої корективи. Процеси дугового зварювання плавленням відрізняються набагато більшими швидкостями розчинення газів, в тому числі й водню, і значно більшими концентраціями його в твердому металі. Це пояснюють переважно тим, що в газовій фазі дуги значно вища температура [30], ніж при виплавці

сталі будь-яким способом (висока температура провокує появу надмірної кількості атомарного водню [20], [31], а також значними обсягами поверхонь взаємодій (краплі, бульбашки, тощо) та високими, а в ряді випадків надзвичайно високими, швидкостями кристалізації металу.

Таким чином, при зварюванні цілком можливо, що утворений при високій температурі дуги атомарний водень через надто велику сумарну площу всіх поверхонь надмірно насичує метал (особливо це стосується крапель електродного металу, розігрітих дугою майже до температури кипіння [32]) і при високих швидкостях кристалізації залишається в металі.

Саме при затвердінні (кристалізації) металу зварювальної ванни відбувається явище, яке найбільше дошкуляє зварникам у зв'язку з наявністю в реакційній зоні водню. Якщо уважно придивитись до рис. 4.9а і рис. 4.9б), можна помітити, що на рис. 4.9а (тверде залізо) графік розчинності водню закінчується температурою 1800 К, при якій розчинність водню складає $\sim 8 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, а на рис. 4.9б (рідке залізо) графік починається з тієї ж температури 1800 К, але розчинність водню при цій температурі складає вже $\sim 26 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ⁷. Справа в тім, що при кристалізації заліза справді відбувається стрибкоподібне зменшення розчинності водню в ньому майже в 3,3 рази.

Досліди [7], [29], [33] свідчать, що максимальна розчинність водню в твердому залізі при температурі $T = 1538^\circ\text{C}$ (1811 К) складає менше 0,0007 % мас., що відповідає $\sim 7,8 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Але, як було показано вище, в рідкому залізі (або в сталі) може бути розчинено значно більше водню (до 40...50 $\text{см}^3/100 \text{ г}$). Це означає, що у випадку накопичення водню в рідкому металі більше $8 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, в твердому металі (під час кристалізації) буде утворюватись пересичений розчин.

Дослідники стверджують (див., наприклад, [2], [21]), що вміст водню в рідкому металі, достатній для утворення пересиченого розчину в твердому ме-

⁷ Точніше температура плавлення заліза 1811 К, але тут для логіки суджень це несуттєво.

талі, досягається вже при парціальному тиску водню в газовій фазі приблизно 0,02...0,025. Те ж саме підтверджують і розрахунки, виконані за рівнянням (4.288), математична модель якого найбільш адекватно описує процеси розчинення водню в металі при високих температурах.

Результати таких обчислень для значень парціального тиску водню в газовій фазі від $p_{H_2} = 0,02$ до $p_{H_2} = 1,0$ наведені на рис. 4.11 у вигляді графіків температурних залежностей розчинності (там же проведена пунктирна горизонтальна лінія, яка відповідає концентрації розчиненого водню в металі $[H]_{об} = 8 \text{ см}^3/100 \text{ г}$). Як бачимо, всього лише двох відсотків водню в газовій фазі над розплавленим залізом (чи сталлю) вже достатньо для того, щоб потім, при кристалізації, утворився пересичений розчин водню в твердому металі.

Стрибоподібне пересичення розчину водню в залізі (або в сталі) в момент кристалізації небезпечно тим, що згідно з закономірностями термодинаміки розчинів [34], надлишковий компонент, якщо він не утворює з розчинником хімічних сполук, повинен виділитись з матриці розчинника.

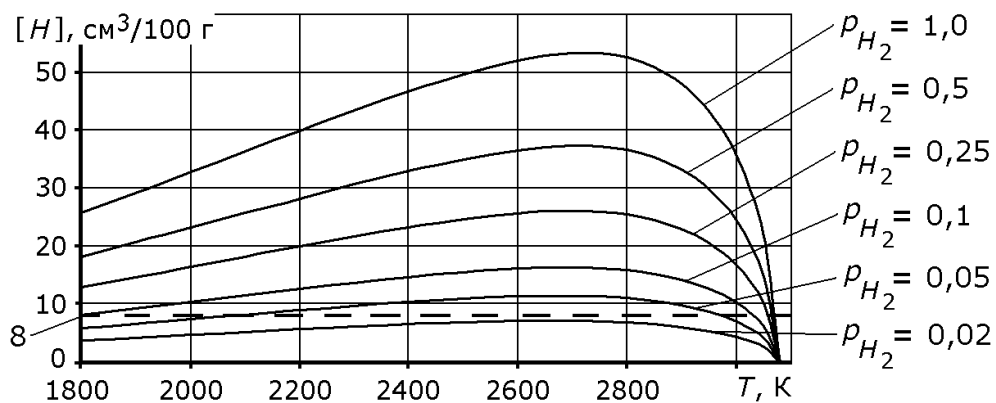


Рис. 4.11. Температурні залежності кількості водню, розчиненого в розплавленому залізі, при різних значеннях парціального тиску водню в газовій фазі

Таким чином, водень в рідкому металі повинен зібратись в бульбашки (коагулювати) і виділитись в атмосферу (виплисти з розплавленого металу) саме під час кристалізації. Звичайно, практично неможливо, щоб весь цей комплекс явищ встигав відбуватись за той надзвичайно короткий проміжок часу, який відведено природою на перехід заліза з рідкого в твердий стан при температурі кристалізації 1811 К під час зварювального процесу.

У сплавах на основі заліза (див. діаграму стану залізо-вуглець [35], [36]) температури ліквідусу (початок кристалізації) і солідусу (кінець кристалізації) рознесені, тому існує певний інтервал температур, і, відповідно, деякий час, на протязі якого відбувається кристалізація. Це в деякій мірі сприяє видаленню надлишкового водню: він частково встигає збиратись в бульбашки і видаляється назовні, в повітря. Але нерідко буває й таке, що вони залишаються в твердому металі у вигляді пор⁸. Наявність пор (фактично, газових порожнин) в зварному шві значно погіршує його якість, експлуатаційні характеристики і в більшості випадків є неприпустимим дефектом.

Таким чином, підсумовуючи, можемо стверджувати: не дивлячись на те, що водень, як такий, практично повністю відсутній в атмосфері і, тим паче, в будь-яких зварювальних матеріалах, його наявність в реакційній зоні у сполуках (волога, вуглеводні, іржа, і т.п.) і розглянуті вище особливості розчинення, призводять до того, що вже кількох відсотків таких сполук достатньо для утворення насиченого або пересиченого розчину водню в твердому металі.

Стосовно взаємодії водню і сталі, то слід особливо зазначити, що атоми водню мають власний розмір значно менший за постійну кристалічної ґратки структурних модифікацій α -заліза та γ -заліза [37], [38]:

- діаметр атома водню $\sim 1,2 \times 10^{-10}$ м;
- постійна кристалічної ґратки α -заліза $\sim 2,87 \times 10^{-10}$ м;
- постійна кристалічної ґратки γ -заліза $\sim 3,58 \times 10^{-10}$ м

Тому, будучи розчинені в затверділій сталі, вони, на відміну від інших розчинених в металі газів, мають можливість досить вільно мігрувати. Такий процес пересування атомів у твердому тілі називається дифузією [39] і, відповідно, водень, який може мігрувати, називають *дифузійним воднем*.

Згідно з законами дифузії водень пересувається в металі звідти, де його концентрація більша, туди, де вона менша. А найменшою концентрація водню виявляється в навколишньому середовищі (тобто, в атмосфері, – не плутати з

⁸ Докладніше про пори, їх утворення і видалення див. розділ 10 даного посібника

вологою!), де його практично немає. Тому розчинений водень поступово мігрує до поверхонь виробу і звідти видаляється в атмосферу.

Дифузійний водень видаляється з металу в атмосферу приблизно за 70 годин після зварювання. Але, що дуже важливо, не весь водень видаляється в навколишнє середовище. Пересуваючись в металі під час дифузії, атоми водню частково тимчасово затримуються на дефектах кристалічної ґратки, таких як вакансії, дислокації, та на структурних переходах – на границях зерен різних складових структури сталі (наприклад, ферит/перліт).

Частина водню затримується також в мікроскопічних несучільностях (пори, скупчення дислокацій), де при зменшенні температури переходить в молекулярну форму ($2H = H_2$). Це супроводжується значним збільшенням тиску в місцях скупчень, тому що питомий об'єм (об'єм одиниці маси) молекулярного водню перевищує питомий об'єм атомарного. Затриманий під час дифузії в металі водень теж поступово видаляється, але не весь. Деяка невелика частина водню все одно залишається в сталі. Ця частина називається *залишковий водень*. Кількість залишкового водню, зазвичай, не перевищує $\approx 1...1,5 \text{ см}^3/100\text{г}$.

Залишковий водень не видаляється з металу, залишаючись в ньому назавжди (до наступного переплавлення).

Різні способи зварювання, забезпечуючи різну якість захисту реакційної зони зварювання, відповідно, призводять до накопичення різної кількості водню в металі, який зварюється. Причому, часто спостерігається аномально високий вміст водню в металі зварного шва, [18], [40] який навіть може перевищувати теоретично досяжний при температурі зварювальної ванни максимум розчинності (при 2100 K $[H]_{\text{max}} = 36,4 \text{ см}^3/100 \text{ г}$).

Нижче, в таблиці 4.4 наведено результати дослідів О. Є. Марченка [41], виконаних над електродами з покриттям рутилового типу (на основі TiO_2), (АНО-4, Ø 3 мм, зворотна полярність⁹), попередньо відпалених в печі при температурі 200°C протягом 1 год.

⁹ При зворотній полярності електрод = анод (+).

Таблиця 4.4

Вміст водню в наплавленому металі при зварюванні покритими електродами

зварювальний струм, <i>A</i>	напруга на дузі, <i>B</i>	швидкість зварювання, м/год	вміст водню, см ³ /100 г		
			дифузійний	залишковий	загальний
100	25	7,8	16,5...20,5	25,3...26,0	43,4
145	28	12	25,0...29,6	27,0...30,0	56,0
200	40	не вимір.	31,8...33,6	8,7...10,8	42,6

Як можемо спостерігати, навіть витримка в печі при температурі, вдвічі більшій за температуру кипіння води, в підсумку не позбавляє електрод вологи, а наплавлений метал – надмірної кількості водню, як дифузійного, так і залишкового.

Стосовно зварювальних покритих електродів слід особливо відзначити, що саме електродне покриття є досить вагомим джерелом надходження водню в реакційну зону зварювання. Аномалію збільшення кількості водню в шві при збільшенні товщини покриття відзначають дослідники ще з середини минулого століття [42], [43], [44].

Надто високий вміст водню в наплавленому металі (на 17...54 % більше розрахованої розчинності) автори дослідження пояснюють надзвичайно інтенсивною взаємодією крапель електродного металу з газами дугового проміжку.

По-перше, пролітаючи через дугу, краплі електродного металу перегріваються практично до температури кипіння металу [32], [45].

По-друге, велика кількість дрібних крапель створює неадекватно велику площу поверхонь взаємодій.

Перераховані фактори сприяють значному пересиченню металу крапель воднем, якщо він бодай в найменшій мірі присутній в газовій фазі. Захоплений з дугового проміжку водень краплі вносять з собою в зварювальну ванну, температура якої значно менша і, в зв'язку з цим, дегазація (десорбція) значно погіршена. До того ж і площа поверхні ванни значно менша за загальну площу поверхонь всіх крапель електродного металу, які в неї потрапили. Час існування зварювальної ванни в розплавленому стані, зазвичай, кілька секунд, після цього метал кристалізується, залишаючи в собі надлишкову кількість водню.

Таким чином, можна вважати доведеним, що при наявності в газовій фазі навіть дуже незначної кількості водню (понад 2 % водяної пари), пересичення твердого металу зварного шва воднем неможливо уникнути.

Значно меншої насиченості металу зварного шва воднем можна досягнути застосуванням зварювальних матеріалів, позбавлених кристалізаційної води (флюси, захисні гази), або таких, що створюють штучну газову фазу (електроди з органічним покриттям, фтористо-кальцієві електроди, порошкові дроти з газоутворюючими наповнювачами).

Нижче, в таблиці 4.5, наведено результати досліджень [46], [47] вмісту водню в металі зварного шва, виконаного різними способами зварювання із застосуванням різноманітних зварювальних матеріалів.

Таблиця 4.5

**Кількість залишкового водню в металі зварних швів,
виконаних різними способами**

спосіб зварювання		зварювальні матеріали	см ³ /100г
ручне дугове	тип покриття електроду	органічний (целюлоза, борошно) ($C_nH_m \cdot k(H_2O)$)	30...40
		рутиловий алюмосилікатний ($TiO_2, Al_2O_3 \cdot SiO_2$)	20...30
		рудно-кислий (MnO_2, SiO_2)	15...30
		ільменітовий (TiO_2, FeO)	15...30
		рутиловий карбонатний ($TiO_2, CaCO_3$)	15...20
		фтористо – кальцієвий ($CaCO_3, CaF_2$), електрод вологий	8...12
		фтористо – кальцієвий ($CaCO_3, CaF_2$), електрод випалений	3...5
автоматичне під флюсом		АН-348 (SiO_2, MnO, CaO, CaF_2), флюс вологий	2...4
		АН-348 (SiO_2, MnO, CaO, CaF_2), флюс випалений	1...2
газоелектричне		в середовищі CO ₂	1...3
газове		ацетилен – кисневе ($C_2H_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$)	12...20

Порівнюючи дані, наведені в таблиці 4.5, з попередніми, можемо бачити значну різницю: зменшення кількості залишкового водню в деяких випадках в 10 і більше разів. Можливі причини таких відмінностей будуть проаналізовані нижче, а тут зазначимо лише позитивну роль як зменшення парціального тиску самого

водню в газовій фазі, так і витіснення його з газової фази іншими учасниками процесу.

Як уже зазначалося вище, маючи високу дифузійну рухливість, водень на протязі деякого часу покидає твердий метал, видаляючись в атмосферу. За першу добу після зварювання з металу зварного шва видаляється приблизно 60...70 % всього накопиченого під час зварювання водню. За п'ять діб частина видаленого водню сягає 80...85 % від всього розчиненого при виконанні зварного шва. І, здавалося б, це явище повинно було б утвердити водень, як нейтральний, малопомітний в реакційній зоні і в зварюваному металі, елемент.

Але насправді це не так. В період кристалізації шва і на шляху свого видалення водень спричиняє виконавцям швів значні незручності і створює неабиякі проблеми.

4.3.2. Про шкідливий вплив водню, розчиненого в металі, на властивості зварних швів і способи боротьби з таким впливом

Наявність, хоча й нетривала, але істотна, в сталі розчиненого водню призводить до таких двох найбільш помітних негативних явищ:

По-перше, утворення пор при стрибкоподібному зменшенні розчинності під час кристалізації металу.

По-друге, накопичення дифузійного водню в твердому металі на дефектах кристалічної ґратки.

Перший з цих негараздів пов'язаний з тим, що з усіх розчинених в металі газів водень найлегше збирається (коагулює) в бульбашки. Але, як тільки з'являється бульбашка, туди негайно витікають всі інші наявні в металі гази. Таким чином водень виступає в сталі ініціатором, або «провокатором», утворення пор. Найменша присутність водню в металі зварювальної ванни призводить до значного погіршення стійкості проти утворення пор в шві [48].

Друге з перелічених негативних явищ пов'язане з втратою металом пластичності. Як відомо, в'язкість твердого металу (або, правильніше, його пластичність) визначається рухом дислокацій, та зміщенням (течією) вздовж границь між зернами структури. Тобто, для того щоб метал мав деякий запас пластич-

ності, в ньому повинні бути присутні і мати можливість пересуватись в кристалічній ґратці специфічні дефекти кристалічної будови – дислокації (див. [49]). Значну роль в можливості такого пересування відіграють ще одні специфічні дефекти кристалічної будови металу – вакансії – незайняті атомами вузли кристалічної ґратки. У випадку присутності такого роду дефектів атоми, сусідні з незайнятими місцями ґратки, пересуваються на них, потім на звільнені місця посуваються інші атоми, і так далі, забезпечуючи цим поступовим пересуванням пластичну течію твердого металу. Вважається, що саме це надає металу деякого запасу пластичності [50].

Дифузійний водень, розмір атома якого менший за параметр кристалічної ґратки (міжатомну відстань), не тільки легко дифундує в металі, але й здатен займати при цьому пусті місця (вакансії) в кристалічній ґратці. Це призводить, по-перше, до зменшення числа вакансій та дислокацій взагалі і, по-друге, різко утруднює рух дислокацій. Спільна дія цих двох факторів значно погіршує пластичність металу, робить його крихким.

Відсутність (втрата) пластичності в умовах наростання температурних деформацій при охолодженні виробу після зварювання приводить до накопичення зварювальних напружень другого роду (на рівні зерен структури). А це, в свою чергу, може призвести (і часто призводить) до крихкого руйнування металу через певний час після виконання зварювальних процедур (затримане руйнування).

Таким чином, навіть дуже незначне (тут мова може йти всього лише про кілька сотень мільйонів чи мільярдів атомів) накопичення дифузійного водню на дефектах кристалічної ґратки може служити зародком тріщин. Ось чому й мізерна концентрація водню (навіть менша за 0,0007 %) вже може бути небезпечною для працездатності цілої зварної конструкції, особливо коли цей водень збереться (затримається, накопичиться) в певному місці в певний час, іноді через кілька діб після виконання зварних швів.

Особливо важко проникною для дифузійного водню є структура гартування (мартенсит), яка може утворитись в навіколошовній зоні при зварюванні багатьох типів сталей [51]. Складові такої структури мають різкі відмінності в кристалічній будові. На різких переходах від одного типу кристалічної ґратки до іншого типу якраз і накопичується найбільше водню. Тут він масово займає порожні місця кристалічної ґратки, позбавляючи метал будь-яких залишків запасу пластичності.

Перерозподіл водню в процесі його дифузії в металі після зварювання показано на рис. 4.12 схематичними епіюрами [52]. Можемо бачити, що:

по-перше: видалення водню з гартівної сталі відбувається дещо повільніше, ніж зі звичайної низьковуглецевої, отже, дифузія водню в ній утруднена;

по-друге: не дивлячись на зменшення з часом загального вмісту водню, в гартівній сталі його концентрація на лінії сплавлення залишається набагато вищою, ніж у низьковуглецевій сталі.

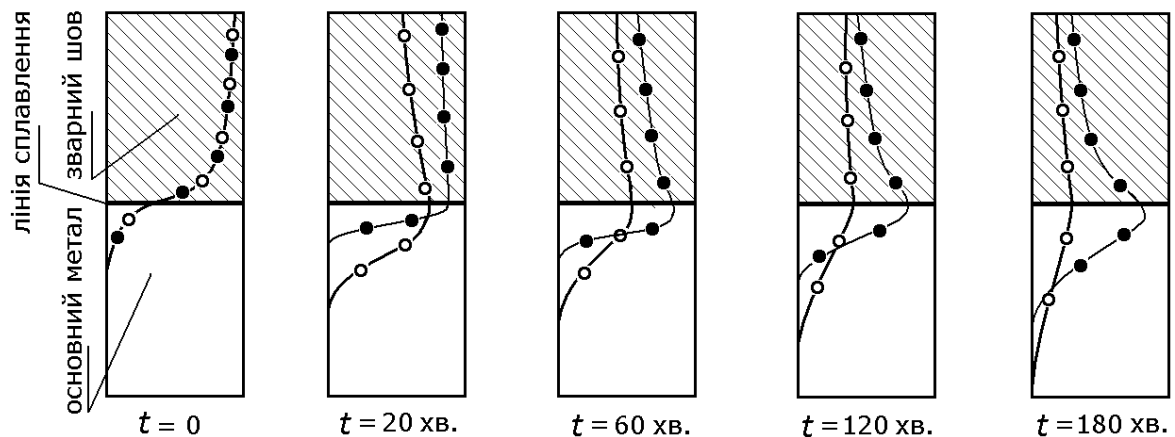


Рис. 4.12. Схематичні епіюри розподілу водню в навіколошовній зоні:

o – зварний шов у низьковуглецевій сталі; • – зварний шов у гартівній сталі;

Зростання концентрації водню на лінії сплавлення зумовлене наявністю саме там найбільшої кількості дефектів кристалічної ґратки, які утруднюють дифузію водню. Особливо значне накопичення водню має місце у випадку наявності гартівної мартенситної структури поблизу лінії сплавлення. Значна кількість водню, яка накопичується вздовж лінії сплавлення в цьому випадку, робить практично неможливим рух дислокацій і вичерпує, таким чином, запас пластичності металу в цьому місці [53].

Метал, який має мартенситну структуру сам по собі досить крихкий, тому присутність водню може зробити його неспроможним сприймати не тільки зовнішні навантаження, але й навіть внутрішні температурні напруження та деформації, які виникають в процесі виготовлення зварної конструкції. Тріщини в такому металі можуть утворюватися самочинно без сторонніх навантажувальних факторів і зварне з'єднання стає непридатним до подальшої роботи.

Неприємні для якості зварного шва наслідки присутності в реакційній зоні зварювання навіть найменшої кількості водню, безвідносно до джерел його надходження, роблять досить актуальною, як в практичному, так і в теоретичному плані, задачу мінімізації шкідливого впливу таких подій.

Загально наукові засади визначають дві можливі групи напрямків боротьби з негативними явищами, які можуть статись у випадку надмірної присутності водню в реакційній зоні зварювання: технологічні та металургійні.

Технологічні напрямки боротьби з надмірним розчиненням водню в металі при зварюванні – ґрунтуються на фізичних засобах усунення водню (точніше тих його сполук, які здатні продукувати водень) з числа реагентів реакційної зони зварювання. Сюди відносять засоби механічного впливу: це ретельна очистка зварюваних крайок від іржі, окалини, маслянистих забруднень; тощо; мінімізація зволоженості зварювальних матеріалів, при необхідності – відпалювання при високій температурі (іноді до 600...700°C) зварювальних електродів та флюсів перед застосуванням; запобігання зволоженню захисних газів і т.п. Сюди ж відносяться й заходи щодо суворого контролю за рівнем вологості зварювальних матеріалів.

Крім цього, до технологічних напрямків боротьби з надмірною кількістю водню в реакційній зоні зварювання відносять ще й фізичні методи контролю газової фази, які полягають в усуненні звідтам речовин, які містять у своєму складі атоми водню. Наприклад, застосовуючи інші речовини, які при високій температурі могли б утворювати штучну газову фазу.

Такі речовини відомі і вже розглядалися вище (розділ 3, п. 3.1.4) – це карбонати (солі вугільної кислоти). Наприклад, карбонат кальцію при підвищенні температури до ~ 1300 К розкладається на оксид кальцію і вуглекислий газ:



Вуглекислий газ CO_2 , в свою чергу, утворюючись безпосередньо в реакційній зоні зварювання, якраз під час розплавлення зварювального електроду, витісняє інших газоподібних учасників з газової фази.

Згідно з наведеним рівнянням реакції розкладу карбонату кальцію, при розкладі одного моля (приблизно 100 г) CaCO_3 утворюється один моль (22,4 літра при нормальному атмосферному тиску $P_{\text{атм}} = 1,0$) вуглекислого газу.

У звичайного покритого електрода діаметром 3 мм довжина складає 350 мм. З них практично робоча частина складе ~ 300 мм. При середньо статистичній товщині покриття 1 мм, його маса буде приблизно 15 г. При умові вмісту в покритті 25 % CaCO_3 , його абсолютна маса в складі покриття складе ~ 4 г. Нескладний розрахунок показує, що при повному розплавленні такого електрода може утворитись до 1 літра вуглекислого газу.

При стандартному зварювальному режимі¹⁰ такий електрод (діаметром 3 мм) розплавляється дугою приблизно за 50...70 секунд. Отже, при зварюванні звичайним зварювальним електродом фтористо-кальцієвого типу може утворюватись до 1,0 літра на хвилину вуглекислого газу, який може служити захисним. Звичайно, це далеко від середніх норм витрати захисного вуглекислого газу при газоелектричному зварюванні (до 18,0 л/хв.), але, враховуючи, що цей газ утворюється саме в потрібному місці і в потрібний час, то його позитивний вплив досить суттєвий (див. вище таблицю 4.5).

Досліди І. К. Походні [54] показали, що таким способом можна зменшити кількість розчиненого в металі зварювальної ванни водню приблизно вдвоє і, навіть, більше. Цього досить, щоб уникнути шкідливого впливу водню на властивості металу зварного шва, але тільки при ідеальному дотриманні наведених

¹⁰ Для покритого електроду діаметром 3 мм зварювальний струм складає 120...130 А, при напрузі на дузі 24...28 В.

вище технологічних умов. На жаль, в реаліях зварювального виробництва така можливість випадає рідко, тому більш ефективним є другий з наведених шляхів.

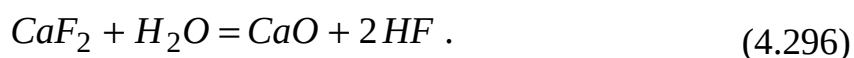
Металургійні напрямки боротьби з надмірним розчиненням водню в металі при зварюванні – ґрунтуються на застосуванні ряду хімічних взаємодій, кінцевим результатом яких було б або витіснення водню та його з'єднань з реакційної зони зварювання, або зв'язування водню в сполуки, стійкі при високих температурах, та нерозчинні в металі зварювальної ванни, впливом яких на властивості металу шва можна було б знехтувати.

Тобто, другий з цих напрямків (металургійний) полягає у зв'язування водню в сполуки з іншими елементами, які були б стійкі при високих температурах і нерозчинні в розплавленому металі.

Відповідно до будови електронних оболонок таким вимогам стосовно водню відповідають елементи VII-ї групи Періодичної системи Меєра-Менделєєва [55], а саме: найактивніший з них – фтор (флуор) F .

Водень утворює з фтором дуже стійку, навіть при високих температурах, сполуку – плавикову кислоту HF [55]. Таким чином, реалізація металургійного шляху боротьби з надмірним вмістом водню зводиться до вирішення задач вибору і транспортування в реакційну зону зварювання з'єднань фтору¹¹, здатних вступати в хімічні взаємодії з воднем і його сполуками з утворенням фториду водню (плавикової кислоти) HF . Такі сполуки існують – це природні мінерали: флюорит CaF_2 , кріоліт Na_3AlF_6 , тощо.

Зменшення пористості металу швів (яку пов'язують зі зменшенням кількості розчиненого водню) за умови наявності в складі зварювальних матеріалів (у покритті електрода, або у флюсі) флюориту CaF_2 спостерігається з давніх часів [56]. Для пояснення цього факту пропонувались різні механізми, але найбільш вірогідними видаються хімічні взаємодії [57]:



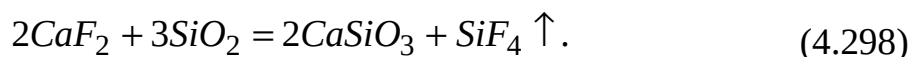
¹¹ Чистий фтор надзвичайно агресивна і отруйна хімічна речовина. Його раціональне використання в чистому вигляді абсолютно не можливе.



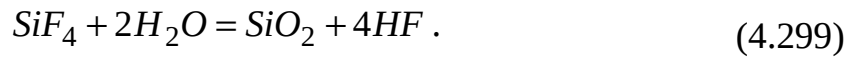
Результатом хімічних реакцій (4.296) та (4.297), якщо вони відбуваються, є, як бачимо, утворення стійких молекул HF , що означає автоматичне усунення з реакційної зони речовин, що містять водень, які могли б спричинити пересичення зварюваного металу воднем. Ефект зменшення кількості розчиненого в металі водню при збільшенні вмісту фтористого кальцію у флюсі чи в покритті чітко проявляється вже при наявності кількох відсотків CaF_2 [56]. Але цей позитивний вплив не такий великий як би хотілося і, що цікаво, подальше збільшення вмісту флюориту понад 7...10 % вже не справляє майже ніякого впливу на вміст водню в металі [58]. Очевидно, що для того щоб впливати на водневі сполуки в газовій фазі, недостатньо лише збільшувати кількість певного реагенту в шлаковій фазі. Потрібен безпосередній вплив на газову фазу, тобто застосування таких компонентів, які утворювали б гази, спроможні вступати у взаємодію з воднем і його з'єднаннями саме в газовій фазі.

І такий шлях був знайдений. Ще перші спроби зварювання під флюсом [59] показали, що при умові одночасної присутності у зварювальному флюсі кремнезему SiO_2 і флюориту CaF_2 (або інших фторовмісних речовин) стійкість наплавленого металу проти утворення пор збільшується в кілька разів. Правомірно пов'язуючи такий ефект зі зменшенням кількості водню в металі, дослідники почали аналізувати його можливі причини на шляхах хімічних взаємодій через газову фазу [60].

Справді, при наявності в електродному покритті чи флюсі кремнезему SiO_2 , і флюориту CaF_2 між ними ймовірно можлива реакція:



Тетрафторид кремнію SiF_4 , який утворюється під час такої реакції – це газ ($\uparrow$), який, потрапляючи в газову фазу, міг би вступати у взаємодію зі сполуками водню та самим воднем, молекулярним та атомарним, наприклад, за такими реакціями:



Як бачимо, інтегральним результатом таких взаємодій, якщо вони відбуваються, є утворення найміцнішого з можливих хімічних з'єднань за участю водню – плавикової кислоти HF . Стосовно ж можливості чи неможливості протікання наведених реакцій (4.298, 4.299, 4.300, 4.301) в умовах реакційної зони зварювання вичерпну відповідь дає термодинамічний аналіз, який виконано в прикладі 4.4, та наведено на рис. 4.13.

Приклад 4.4

Визначте можливість протікання реакцій 4.298, 4.299, 4.300 та 4.301 в умовах температурного режиму реакційної зони зварювання.

Розв'язок: спочатку визначимось конкретніше з умовами протікання реакцій. Звичайні умови існування зварювальної реакційної зони – це нормальний (стандартний термодинамічний) тиск 101325 Па, який є постійним, і температура ніяк не менша за температуру плавлення зварюваного металу (для низьковуглецевих сталей ~ 1800 К). Тепер визначимось з критерієм можливості, чи неможливості перерахованих хімічних реакцій.

Умовою можливості протікання хімічної реакції є, як зазначалося вище, (див. розділ 2, п. 2.6.1.) зменшення ізобарного потенціалу ($\Delta G < 0$) системи реагентів, які визначають задану реакцію.

Зміну ізобарного потенціалу визначимо за формулою Уліха (2.151):

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - \Delta S_{298} T - \Delta C_{p298} T M_0 ,$$

де ΔH_{298} , ΔS_{298} , ΔC_{p298} – зміни ентальпії, ентропії, теплоємності реагуючих речовин в результаті реакції між ними;

Кожен з наведених приростів термодинамічних функцій обчислюється за спільною методикою, як сума значень відповідних функцій для кінцевих речовин за винятком такої ж суми для початкових речовин (за рівнянням реакції):

$$\Delta(H, S, C_p) = \sum(\text{кінцевих}) - \sum(\text{початкових}),$$

де T – температура, для якої обчислюється зміна ізобарного потенціалу (абсолютна, за шкалою Кельвіна);

M_0 – множник, залежний від температури, його значення для певних температур можна знайти в Додатку Д, або обчислити із залежності:

$$M_0 = \int_{298}^T \frac{1}{T} dT - \frac{1}{T} \int_{298}^T dT = \ln \frac{T}{298,16} + \frac{298,16}{T} - 1.$$

Отже, для першої із запропонованих до розгляду реакцій (4.298) знайдемо прирости ентальпії, ентропії та теплоємності:

$$\Delta H_{298} = 2\Delta H_{CaSiO_3} + \Delta H_{SiF_4} - (2\Delta H_{CaF_2} + 3\Delta H_{SiO_2}).$$

Використавши дані з Додатку Г, отримаємо:

$$\Delta H_{298} = 2 \cdot 1579,8 + 1548 - (2 \cdot 1214 + 3 \cdot 859,3) = 298,3 \text{ кДж/моль}$$

Аналогічно визначимо зміну ентропії: $\Delta S = 192,59 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$;

і зміну теплоємності: $\Delta C_p = -21,09 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$.

Тепер можемо визначити приріст ізобарного потенціалу заданої реакції при температурі 1800 К ($M_0 = 0,964$):

$$\Delta G = 298300 - 192,59 \cdot 1800 - (-21,9) \cdot 1800 \cdot 0,964 = -11784 \text{ Дж/моль}.$$

Відповідь: отриманий результат ($\Delta G < 0$) свідчить, що при температурі 1800 К реакція взаємодії (4.298) між флюоритом CaF_2 і кремнеземом SiO_2 відбувається в прямому напрямку, тобто тетрафторид кремнію SiF_4 з цих компонентів при цих умовах справді утворюється і заповнює газову фазу.

Подібним чином, як це наведено у прикладі 4.4, перевіряються й інші із запропонованих реакцій, в тому числі й при різних температурах. Результати комплексу таких обчислень наведені на рис. 4.13 у вигляді графіків температурних залежностей.

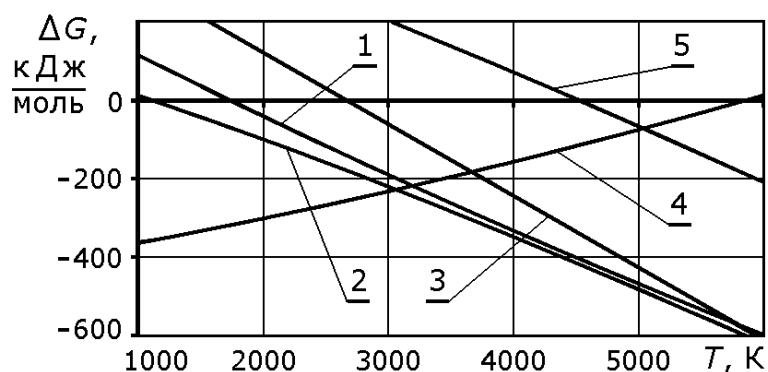
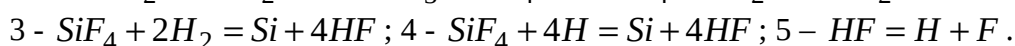
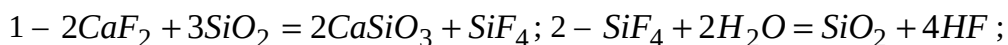


Рис. 4.13. Температурні залежності зміни ізобарного потенціалу ΔG хімічних реакцій зв'язування водню в реакційній зоні зварювання:



Аналізуючи отримані в прикладі 4.4 результати та наведені на рис. 4.13 графіки, можемо бачити, що при температурах реакційної зони зварювання ($T > 1800 \text{ K}$) всі вказані вище реакції зв'язування водню справді можливі ($\Delta G < 0$). Також бачимо, що реакції 4.298, 4.299 і 4.300 протікають тим інтенсивніше, чим вища температура (звичайно, допоки цьому не завадять процеси високотемпературної дисоціації складних компонентів).

І ще одне корисне спостереження з наведеного прикладу: при низьких температурах (менше рівноважної температури, яка складає, згідно з розрахунком, 1724 К (1451°C)) реакція (4.298) між флюоритом (CaF_2) і кремнеземом (SiO_2) не відбувається. Це дає змогу безперешкодно змішувати їх у потрібній пропорції (два моля CaF_2 + три моля SiO_2) при довільній температурі навколишнього середовища і додавати до складу електродного покриття чи зварювального флюсу з тим, щоб у взаємодію вони вступили вже при нагріванні під час виконання зварного шва.

Результат наведених взаємодій – плавикова кислота (фтористий водень) HF , як зазначалося вище, є досить стійка при високих температурах сполука, до того ж нерозчинна в залізі. Для порівняння на рис. 4.13, під номером 5, наведено також і температурну залежність зміни ізобарного потенціалу реакції розкладу фтористого водню на складові елементи: водень H і фтор F .

Можемо бачити, що фтористий водень (плавикова кислота) залишається стійкою сполукою аж до температури ~ 4500 К (рівноважна температура цієї реакції 4515 К). Таким чином, в результаті описаних взаємодій водень виключається із системи активних компонентів газової фази реакційної зони зварювання.

Отже, металургійний шлях запобігання надмірному насиченню металу зварного шва воднем, як показує термодинамічний аналіз, є не тільки ймовірним, але й цілком можливим і досяжним,. Мало того, цей шлях виявився настільки ефективним, що в теперішній час флюорит і кремнезем в чистому вигляді, або в складі інших сполук, містять в собі практично всі зварювальні матеріали, призначені для зварювання низьковуглецевих та низьколегованих сталей.

Щоправда, застосування заходів, кінцевим результатом яких є утворення в області виконання зварного шва фторидів (в прикладі, що розглядається, HF) – досить небезпечних для здоров'я людей сполук – значно погіршує стан екологічної безпеки працюючих, але, як свідчать спеціалісти [61], ці проблеми теж цілком можуть бути подолані.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Які головні складові газової фази реакційної зони зварювання?
2. Чи може бути серед компонентів газової фази реакційної зони зварювання азот?
3. Якими є джерела надходження азоту до газової фази реакційної зони зварювання?
4. Чи розчиняється азот в розплавленому металі зварювальної ванни?
5. Чи підлягає процес розчинення азоту в розплавленому металі Закону квадратного кореня (Сівертса)?
6. Якою є максимальна розчинність азоту в рідкому залізі?
7. Якою є максимальна розчинність азоту в твердому залізі?
8. Чи відрізняється розчинність азоту в твердому залізі від його розчинності в рідкому залізі?
9. Чи утворює залізо з азотом сполуки стійкі при високих температурах?
10. Розкажіть основні принципи взаємодії азоту з металом зварювальної ванни.
11. Як впливає наявність кисню в газовій фазі на розчинність азоту в металі зварювальної ванни?
12. Як впливає розчинений азот на властивості металу зварного шва?
13. Що розуміють під старінням металу, насиченого азотом?
14. Чи можливі до реалізації металургійні шляхи боротьби зі шкідливим впливом азоту на метал зварного шва?
15. Чи можливі до реалізації технологічні шляхи боротьби зі шкідливим впливом азоту на метал зварного шва?
16. Чи можливе руйнування зварної конструкції через тривалий час після виготовлення у випадку не задовільного захисту реакційної зони від азоту?
17. Які вам відомі технологічні шляхи мінімізації вмісту азоту в металі зварного шва?
18. Чи для всіх металів азот є шкідливим учасником реакційної зони?
19. Чи може бути серед компонентів газової фази реакційної зони зварювання водень?

20. Якими є джерела надходження водню до газової фази реакційної зони зварювання?
21. Чи розчиняється водень в розплавленому металі зварювальної ванни?
22. Чи підлягає процес розчинення водню в розплавленому металі Закону квадратного кореня (Сівертса)?
23. Якою є максимальна розчинність водню в рідкому залізі?
24. Якою є максимальна розчинність водню в твердому залізі?
25. Чи відрізняється розчинність водню в твердому залізі від його розчинності в рідкому залізі?
26. Чи утворює залізо з воднем сполуки стійкі при високих температурах?
27. Розкажіть основні принципи взаємодії водню з металом зварювальної ванни.
28. Як впливає наявність кисню в газовій фазі на розчинність водню в металі зварювальної ванни?
29. Як впливає розчинений водень на властивості металу зварного шва?
30. Чи можливі до реалізації металургійні шляхи боротьби зі шкідливим впливом водню на метал зварного шва?
31. Чи можливі до реалізації технологічні шляхи боротьби зі шкідливим впливом водню на метал зварного шва?
32. Чи можливе руйнування зварної конструкції через тривалий час після виготовлення у випадку не задовільного захисту реакційної зони від водню?
33. В яких специфічних одиницях вимірюється кількість розчиненого в металі водню і чому?
34. Охарактеризуйте відмінності в явищах, які позначаються термінами «дифузійний» і «залишковий» водень.

СПИСОК ПОСИЛАНЬ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Фізикохімія металургійних систем і процесів / Шурхал В. Я. та ін. Київ : Вища школа, 2000, 486 с.
2. Любавский К. В. Металлургия сварки стали плавлением. Справочник по сварке. т.1. М. : Машгиз, 1960. с. 51-140
3. Любавский К. В. К вопросу взаимодействия элементов и их окислов в сварочной ванне // Автогенное дело, 1948. №10
4. Підгаєцький В. В. Пори, включення і тріщини в зварних швах. Київ : Техніка, 1970. 236 с.
5. Лакомский В. И., Григоренко В. М. : О поглощении водорода и азота металлом при электродуговой сварке. // Автоматическая сварка, 1964. №11. с. 1-9
6. Походня И. К., Явдошин И. Р., Пальцевич А. П., и др. Металлургия дуговой сварки. Взаимодействие металла с газами. Київ : Наукова думка, 2004. 552 с.
7. Морозов А. Н. Водород и азот в стали. М. : Металлургия, 1968. 280 с.
8. Петров Г. Л., Тумарев А. С. Теория сварочных процессов. Изд. 2-е, перераб. М. : Высшая школа, 1977. 392 с.
9. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем, т. 1, Л., Физматгиз, 1959.
10. Фишер В. А., Гоффман Н. А. Влияние кислорода на растворимость азота и скорость его поглощения жидким азотом. Проблемы современной металлургии, 1960. №5.
11. Сефериан Д. Металлургия сварки. М. : Машгиз, 1963. 347 с.
12. Патон Б. Е., Слуцкая Т. Л. Дуговая сварка голой легированной проволокой без защитной среды. // Автоматическая сварка. 1962. №6. с. 1-5
13. Бенардос Н. Н. Научно-технические изобретения и проекты. Избранные труды. Київ. : Наукова думка, 1982. 239 с.
14. Григоренко Г. М., Помарин Ю. М. Водород и азот в металлах при плазменной плавке. Київ: Наукова думка, 1989. 200 с.
15. Рыбаков В. В, Бугасов М. П. Термодинамический расчет высокотемпературного газа. М. : Машиностроение. 1968
16. Darken, Lawrence S. Gurry, Robert W. Physical Chemistry of Metals. New York, Toronto, London: McGraw-Hill Book Company, Ink., 1953. 582 с.
17. Карнаухов М. М, Морозов А. Н. Растворение водорода в жидком железе и его сплавах с титаном, ниобием и танталом. Известия АН СССР, ОТИ, 1948. №12
18. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М. : Металлургия, 1967

19. Чипман Дж., Эллиот Дж. Физическая химия жидкой стали. пер. с англ. в сб. Производство стали в электропечах. М. : Металлургия, 1965
20. Походня И. К. Газы в сварных швах. М. : Машиностроение, 1972. 256 с.
21. Лакомский В. И. Определение растворимости водорода в железе в интервале температур плавления и кипения. // Автоматическая сварка, 1963. №1
22. Hozaki H, Ban-ya S., and others. Effect of Carbon, Silicon, Phosphorus, and Nickel on the Solubility of Hydrogen in Liquid Iron. Journal Iron and Steel Institute of Japan, vol. 52, 1966
23. Scerry, Eric R. The Periodic Table: Its Story and Its Significance. New York, Oxford University Press, 2007. 368 P.
24. Чуйко В. А. Теория поглощения и удаления газов в процессе плавки и вакуумирования стали // Сб. Института машиноведения АН СССР : Газы в литом металле, М. : Наука, 1964.
25. Фрумин И. И. Автоматическая электродуговая наплавка. Харьков, Metallurgizdat, 1961. 422 с.
26. Даркен Лоурес С., Гурри Роберт В. Физическая химия металлов. М. : Metallurgizdat, 1960. 582 с.
27. Явойский В. И. Теория процессов производства стали. М. : Металлургия, 1967
28. Бармин Л. М., Есин О. А., Чучмарев С. К. Влияние состава шлака на активность растворенного в нем водорода // Известия вузов : Черная металлургия, 1958 №6.
29. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. М. : Металлургия, 1966. 366 с.
30. Kobayashi M., Suga T. A Method for the Spectral Temperature Measurement of a Welding Arc // Proc. of Intern. Conf. Arc Phys. and Weld Pool Behavior. London: The Welding Institute, 1979. P. 25—37.
31. Деев Г. Ф., Пацкевич И. Р. Дефекты сварных швов. Київ: Наукова думка, 1984. 208 с.
32. Походня И. К., Суптель А. М. Теплосодержание капель электродного металла при дуговой сварке в защитных газах // Автоматическая сварка. 1967 № 2. с. 13-18
33. Blake P. D. Measurements on the Diffusible, Residual and Total Hydrogen Contents of Weld Metal. British Welding Journal, 1958, #3.
34. Андрійко О. О., Лісовська І. В. Хімічна термодинаміка : навчальний посібник. Київ. : НТУУ КПІ, 2012. - 208 с.
35. Котик В. Т. Металознавство і термічна обробка зварних з'єднань. Київ. : НТУУ КПІ ВПІ ВПК Політехніка, 2011. 184 с.

36. Хільчевський В. В. Матеріалознавство і технологія конструкційних матеріалів : Навчальний посібник. Київ : Либідь, 2002. 328 с.
37. Білий М. У. Атомна фізика. Київ : Вища школа, 1973. 576 с.
38. Білецький В. С. (за ред.). Мала гірнича енциклопедія у 3 т. Донецьк : Донбас, 2004.
39. Ashcroft W. Neil, Mermin N. David. Solid State Physics. Part 1 and Part 2. New York.: Holt, Rinehart and Winstone, 1976. 822 P.
40. Пирч И. И., Ерохин А. А., Пугин А. И. Некоторые закономерности абсорбции водорода жидкими металлами при дуговом нагреве // Сварочное производство. 1980 № 9. с. 6 - 8.
41. Походня И. К., Марченко А. Е. Водород в сварных швах, выполненных электродами с рутиловым покрытием // Автоматическая сварка. 1964 №5
42. Баженов В. В. О природе пор в швах при сварке конструкционных сталей качественными электродами. // Сб. Исследования по технологии сварки. ЦНИИТМАШ, кн.60, М. : Машгиз, 1953
43. Christensen N. The Role of Hydrogen in Arc Welding Electrodes // The Welding Journal, 1961, #4
44. Shaeffler A.L. and others. Hydrogen in Mild-Steel Weld Metal // Welding Journal, 1952, #6
45. Походня И. К., Горпенюк В. Н. Влияние режима сварки на температуру капель электродного металла // Автоматическая сварка. 1969 № 8. с. 9-11.
46. Christensen N. The Role of Hydrogen in Arc Welding with Electrodes // The Weld. J. 1961. N 4. P. 145-154.
47. Походня И. К. Электроды для сварки малоуглеродистых и низколегированных конструкционных сталей // Сб. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по электродному производству. Київ : Наукова думка, 1966
48. Фрумин И. П., Кирдо И. В., Подгаецкий В. В. Образование пор в сварных швах и влияние состава флюса на склонность к порам // Автогенное дело. 1949 № 10, – с. 1-11.
49. Писаренко Г. С., Квітка О. Л., Уманський Є. С. Опір матеріалів. Київ : Вища школа, 2004. 655 с.
50. Можаровський М. С. Теорія пружності, пластичності і повзучості. Київ : Вища школа, 2002. 308 с.
51. Лившиц Л. С. Металловедение для сварщиков. М. : Машиностроение, 1979. 256 с.
52. Ohino S., Uda M. An examination of collecting medium for the determination of diffusible hydrogen in welded metal // J. Japan Weld. Soc. 1977. 46, N 7. - P. 37-43.

53. Hummitzsch W. Effect of Storage Time on the Hydrogen Content and Mechanical Properties of Arc Welds Made with Covered Electrodes // The British Welding Journal, 1959. №4
54. Походня И. К., Явдошин И. Р., Юрлов Б. В. Влияние некоторых технологических факторов на содержание диффузионного водорода в швах, сваренных электродами с основным покрытием // Автоматическая сварка. 1981 № 1. с. 31-33.
55. Андрійко О. О., Власенко Є. Є, та ін. Хімія : Від теорії до практики : навчальний посібник (для студентів Інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона) [Електронний ресурс]. електронні текстові дані (1 файл: 3,02 Мбайт). Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 171 с. URL <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/42395>. (дата звернення: 05.06.2025).
56. Кирдо И. В., Подгаецкий В. В. О влиянии флюсов на пористость автоматного шва, вызванную ржавчиной // Сб. Труды по автоматической сварке под флюсом, вып.6. Київ : Изд. АН УССР, 1949
57. Влияние газообразных фторидов на содержание водорода в швах при сварке высокопроизводительными электродами с покрытием основного вида / Походня И. К. и др. // Автоматическая сварка. 1990 № 11. - с. 1-6
58. Bratland D., Fekri A., Grictheim K., Motrfeldt K. Vapor pressure of silicon tetrafluoride in mixtures of fluorides and silica // Acta Chemica Scandinavica. 1970. 24. P. 846-870
59. Дятлов В. И. Особенности металлургических процессов при сварке под флюсом // Юбилейный сборник, посвященный Е. О. Патону. Киев : АН УССР, 1951. с. 261-268
60. Масс-спектрометрическое исследование газообразных фторидов, выделяющихся при дуговой сварке / Походня И. К. и др. // Автоматическая сварка. 1972 № 6. с. 10-12
61. Левченко О. Г. Охорона праці у зварювальному виробництві : навчальний посібник. Київ: Основа. 2010. 196 с.

РОЗДІЛ 5. РОЗКИСЛЕННЯ МЕТАЛУ ЗВАРЮВАЛЬНОЇ ВАННИ

5.1. Окислення металевих розплавів, загальні положення

Кисень – другий по кількості, після азоту, компонент земної атмосфери. Кількість кисню в повітрі складає ~23 % маси, або ~21 % об'єму, або 0,21 Моля.

Кисень O_2 являє собою досить активний хімічний елемент, який інтенсивно вступає у взаємодію з іншими, в тому числі і з металами, які підлягають зварюванню [1]. Сполуки кисню з іншими компонентами, зазвичай, шкідливо впливають на властивості металів, тому проблема захисту металів, які піддаються обробці, від шкідливого впливу кисню являє собою важливу задачу, вирішення якої в металургії і в зварюванні завжди виділяється в окремі розділи.

5.1.1. Окислення металу, як приклад рівноважного процесу в ізольованій термодинамічній системі

Взаємодія елементів і сполук, які складають реакційну зону зварювання з атмосферним киснем є чи не найважливіше явище у формуванні якісного зварного з'єднання. Практично всі елементи, які можна зустріти в реакційній зоні при зварюванні різних металів різними способами, утворюють з киснем стійкі при високих температурах сполуки (оксиди), які насичуючи метал шва, приводять до погіршення його властивостей: як механічних показників, так і експлуатаційних характеристик.

Для полегшення теоретичних викладок і для можливості продуктивного застосування термодинамічних методів аналізу у фізичній хімії та в металургії прийнято розглядати процес окислення (тобто взаємодії з киснем) металів, як такий, що відбувається у гетерогенній трифазній ізольованій термодинамічній системі (див. рис. 5.1). Така система, за визначенням, складається з газової фази, в якій присутній кисень, та двох рідких фаз: металевої (це метал, який окислюється) та шлакової (її складають продукти окислення).

Концентрація кисню в газовій фазі визначається його парціальним тиском P_{O_2} , а концентрації металу в металевій фазі [...] та шлаку в шлаковій (...) – відомі, або можуть бути визначені.

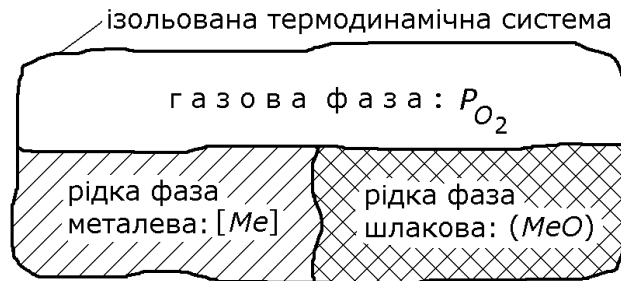


Рис. 5.1. Схема ізолюваної термодинамічної системи окислення металевого розплаву

Окислення металу в такій термодинамічній системі може бути описано узагальненою хімічною реакцією наступного виду:



Відзначимо принагідно, що в металургійних розрахунках прийнято позначати символи учасників металевої фази в квадратних дужках [...], шлакової фази – в круглих (...), а газової фази – без дужок.

Термодинамічний аналіз передбачає, що система знаходиться в рівновазі. Така рівновага рано чи пізно встановиться між газовою фазою і двома рідкими: металевою та шлаковою. Отже, для хімічної реакції окислення, як і для будь-якої іншої, може бути записана константа рівноваги.

В даному випадку будемо розглядати константу рівноваги для умов постійного тиску K_p , бо процеси зварювання плавленням відбуваються, зазвичай, при постійному тиску (атмосферному).

Врахуємо також те, що участь у хімічних взаємодіях компонентів багатофазних систем визначається їх активністю в кожній фазі. Отже, константа рівноваги умовної реакції окислення (5.302) буде

$$K_p = \frac{(a_{MeO_2})}{[a_{Me}] \cdot P_{O_2}}, \quad (5.303)$$

де a_{MeO_2} – активність оксиду металу в шлаковій фазі;

a_{Me} – активність металу в металевій фазі;

P_{O_2} – парціальний тиск кисню в газовій фазі.

Нагадаємо тепер термодинамічні аспекти хімічної рівноваги (розділ 3, п. 3.1) і визначимо, скориставшись рівнянням (3.204) число компонентів K трифазної термодинамічної системи окислення металу:

– число компонентів: $K = 3 - 1 = 2$;

тепер, використовуючи правило Гіббса-Коновалова (3.207), визначимо число степенів свободи C такої термодинамічної системи:

– число степенів свободи: $C = 2 - 3 + 2 = 1$.

Таким чином, ізольована термодинамічна система окислення металу має одну ступінь свободи. Це означає, що один з параметрів може довільно змінюватись не порушуючи при цьому будову системи – вона залишиться трифазною двокомпонентною. Очевидно, що таким вільним параметром в даному випадку може бути тільки концентрація (парціальний тиск) кисню в газовій фазі (P_{O_2}).

Розглянемо докладніше цей параметр, паралельно дещо абстрагуючись від реальних умов взаємодії кисню, металу та оксиду і спрощуючи по ходу розгляду задачу.

По-перше: якщо концентрації металу і оксиду (кожного в своїй фазі) досить високі $C \rightarrow 1$ (нехай метал в своїй фазі і оксид в своїй фазі виступають розчинниками, а розчини металевої та шлакової фаз оголосямо досконалими), тоді активності можуть бути замінені дійсними значеннями концентрацій. В цьому випадку константу рівноваги реакції окислення можна записати так:

$$K_p = \frac{(MeO_2)}{[Me] \cdot P_{O_2}}, \quad (5.304)$$

де (MeO_2) – концентрація оксиду металу в шлаковій фазі;

$[Me]$ – концентрація металу в металевій фазі;

P_{O_2} – парціальний тиск кисню в газовій фазі.

По-друге: припустимо, що окислюється чистий метал, тоді його концентрація в металевій фазі рівна одиниці: $[Me] = 1$.

Але, якщо окислюється один тільки чистий метал, тоді в шлаковій фазі нічого крім оксиду цього металу утворитись не може. Тепер, якщо припустити ще, що утворюваний оксид не змішується з металом, який окислюється і не розчиняється в ньому, тоді очевидно, що концентрація оксиду в шлаковій фазі теж рівна одиниці: $(MeO_2) = 1$.

В такому випадку (з такими припущеннями) константа рівноваги хімічної реакції окислення чистого металу буде мати вигляд:

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}}. \quad (5.305)$$

З останньої рівності (5.305) можна знайти рівноважний парціальний тиск кисню в реакції окислення металу:

$$P_{O_2} = \frac{1}{K_p}. \quad (5.306)$$

Вище (розділ 3, п. 3.1.1) зазначалося, що константа рівноваги хімічної реакції встановлює єдино можливе при заданих умовах (температура, тиск) співвідношення концентрацій реагуючих речовин. Отже, для реакції окислення металу парціальний тиск кисню в газовій фазі встановлює єдино можливе при даних умовах співвідношення між реагуючими металом і його оксидом.

5.1.2. Поняття про пружність дисоціації оксиду

Таким чином, рівноважний парціальний тиск кисню в реакції окислення металу є її найважливіший показник: саме він вказує рівноважне співвідношення між металом та його оксидом при заданій температурі (зовнішній тиск, зазвичай, вважається постійним і рівним одиниці). Цей важливий показник має спеціальну назву: пружність дисоціації оксиду:

Пружністю дисоціації оксиду називається рівноважний парціальний тиск кисню в реакції окислення металу.

Н.В. ! Увага! Важлива примітка:

Історично склалося так, що цей термін називають пружність дисоціації (тобто, розпаду) оксиду, а застосовують його до реакції утворення (інакше кажучи, синтезу) оксиду. Тому, для можливості застосування в термодинамічному аналізі поняття пружності дисоціації оксиду, повинна розглядатись лише реакція окислення (а не розпаду оксиду).

Крім того, всі наведені судження справедливі тільки для випадку, коли в реакцію окислення вступає один моль кисню (тобто, стехіометричний коефіцієнт біля кисню в реакції окислення повинен бути рівний одиниці). Якщо це не так, то відповідними алгебраїчними діями потрібно привести рівняння хімічної реакції у відповідність з цими умовами.

Наведене визначення пружності дисоціації оксиду дозволяє досить легко його обчислювати. Для цього спочатку логарифмуємо вираз (5.306):

$$\ln P_{O_2} = -\ln K_p. \quad (5.307)$$

Тепер використаємо рівняння ізотерми хімічної реакції ван'т-Гоффа (див. розділ 3, залежність 3.203), згідно з яким $\ln K_p = -\Delta G/(RT)$ і підставимо його в залежність (5.307), отримаємо:

$$\ln P_{O_2} = \frac{\Delta G}{RT}. \quad (5.308)$$

Щойно виведена залежність (5.308) дає змогу знайти безпосередньо цей найважливіший показник реакції окислення – пружність дисоціації оксиду (в реакції окислення!) (P_{O_2}):

$$P_{O_2} = e^{\frac{\Delta G}{RT}}. \quad (5.309)$$

де ΔG – зміна ізобарного потенціалу системи метал-кисень-оксид в результаті реакції окислення;

T – температура, при якій відбувається реакція окислення;

R – універсальна газова постійна, $R \approx 8,314$ Дж/(моль·К).

Зміну ізобарного потенціалу ΔG визначають відповідно до рівняння реакції окислення за будь-якою прийнятною методикою. В практичних розрахунках, обмежених зварювальними процесами, досить продуктивним є застосування для цього формули Уліха (див. розділ 2, залежність 2.151).

Кінцева формула (5.309) для визначення пружності дисоціації оксиду не набула достатнього поширення через складнощі побудови експонент в досить широких межах (при зміні температури на тисячу Кельвінів пружність дисоціації оксиду може змінитись на три....чотири порядки), тому в практичних розрахунках частіше всього обмежуються визначенням логарифмів пружності дисоціації оксидів (із залежності 5.308). Цього цілком достатньо для порівнянь та аналізу.

Порівняння та аналіз різних оксидів (або одного оксиду при різних температурах) по величині пружності дисоціації провадять виходячи із самого визначення цієї величини: *рівноважний парціальний тиск кисню в реакції окислення*.

Чим більшою є хімічна спорідненість даного металу до кисню, тим більше його (при постійних температурі і тиску) вступить у реакцію взаємодії з утворенням оксиду. Отже, тим менше кисню залишиться в газовій фазі, а це, в свою чергу, приведе до меншого значення парціального тиску кисню, тобто, пружності дисоціації. І навпаки – менша хімічна спорідненість металу до кисню приведе до більшого його залишку в газовій фазі і, відповідно, до більшої величини пружності дисоціації оксиду.

Отже, загальне правило таке: *чим меншою є пружність дисоціації оксиду даного елемента, тим більша його хімічна спорідненість до кисню*.

Загальний характер залежності пружності дисоціації оксидів від температури (в логарифмічній шкалі: $\ln P_{O_2} = f(T)$) наведено на рис. 5.2. Це є гіперболічна крива, яка в деякій точці перетинає горизонтальну вісь абсцис. Як бачимо, зі збільшенням температури збільшується пружність дисоціації оксиду (відповідно зростає й логарифм цієї величини).

Отже, вже можна зробити висновок, що зі збільшенням температури спорідненість речовин до кисню зменшується.

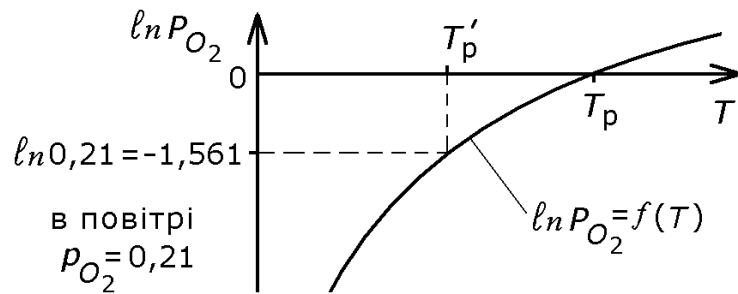


Рис. 5.2. Узагальнена залежність пружності дисоціації умовного оксиду від температури.

Точка перетину кривої з лінією абсцис (T_p на рис. 5.2) відповідає рівності $\ln P_{O_2} = 0$. Але це означає, що вираз під знаком логарифма – рівний одиниці. Тобто, $P_{O_2} = e^0 = 1$.

Якщо газову фазу складає чистий кисень, тоді рівність пружності дисоціації оксиду зовнішньому тиску (а він, як зазначалося вище, в судженнях такого роду приймається рівним одиниці) свідчить про рівновагу процесів утворення оксиду та його розпаду на метал і кисень. При температурі, більшій за рівноважну температуру T_p , оксид утворюватись не може, можливий тільки процес розпаду існуючого оксиду на складові частини.

В умовах, коли в газовій фазі присутні інші гази, крім кисню (наприклад в повітрі парціальний тиск кисню: $p_{O_2} = 0,21$), значення рівноважної температури відповідно зменшується (T'_p на рис. 5.2).

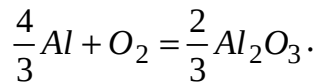
Таким чином, хімічна спорідненість металів до кисню, по-перше, зменшується з ростом температури і, по-друге, зменшується при наявності в газовій фазі інших газів (які розбавляють кисень).

Приклад 5.1

Визначте, який з металів – алюміній чи титан має більшу спорідненість до кисню при температурах 2000 K і 4500 K, а також при якій температурі кожен з них не буде окислятись в атмосфері чистого кисню, та в повітрі.

Розв'язок: визначимо, скориставшись рівнянням (5.309), температурні залежності пружності дисоціації оксидів алюмінію та титану і, таким чином, отримаємо відповіді на поставлені в умові задачі питання.

Запишемо хімічну реакцію окислення алюмінію, причому так, щоб стехіометричний коефіцієнт біля кисню дорівнював одиниці:



Знайдемо за формулою Уліха (2.151) приріст ізобарного потенціалу ΔG_T вказаної реакції для першої із заданих температур $T = 2000$ К.

Спочатку, за знайомою вже з попередніх прикладів методикою, знайдемо прирости ентальпії ΔH_{298} , ентропії ΔS_{298} та теплоємності ΔC_{p298} для реакції окислення алюмінію (використовуються дані з Додатку Г)

$$\begin{aligned}\Delta H_{298} &= \frac{2}{3}(\Delta H_{298})_{Al_2O_3} - \left[\frac{4}{3}(\Delta H_{298})_{Al} + (\Delta H_{298})_{O_2} \right] = \\ &= \frac{2}{3} \cdot (-1675000) - \left[\frac{4}{3} \cdot 0 + 0 \right] = -1116667 \text{ Дж.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298} &= \frac{2}{3}(S_{298})_{Al_2O_3} - \left[\frac{4}{3}(S_{298})_{Al} + (S_{298})_{O_2} \right] = \\ &= \frac{2}{3} \cdot 50,94 - \left[\frac{4}{3} \cdot 28,31 + 205,03 \right] = -208,82 \text{ Дж.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta C_{p298} &= \frac{2}{3}(C_{p298})_{Al_2O_3} - \left[\frac{4}{3}(C_{p298})_{Al} + (C_{p298})_{O_2} \right] = \\ &= \frac{2}{3} \cdot 79,0 - \left[\frac{4}{3} \cdot 24,34 + 29,36 \right] = -9,15 \text{ Дж.}\end{aligned}$$

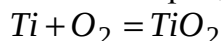
Тепер можемо визначити зміну ізобарного потенціалу ΔG_T реакції окислення алюмінію при заданій температурі $T = 2000$ К (використовуємо для цього формулу Уліха, (2.151); значення допоміжного коефіцієнту беремо з Додатку Д: $(M_0)_{T=2000} = 1,05$):

$$\begin{aligned}\Delta G_T &= \Delta H_{298} - \Delta S_{298} T - \Delta C_{p298} T M_0 = \\ &= -1116667 - (-208,82) \cdot 2000 - (-9,15) \cdot 2000 \cdot 1,05 = -679812 \text{ Дж.}\end{aligned}$$

І, нарешті, знайдемо пружність дисоціації оксиду алюмінію при температурі 2000 К:

$$\ln P_{O_2} = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{-679812}{8,314 \cdot 2000} = -40,88, \text{ звідси: } P_{O_2} = e^{-40,88} = 1,76 \cdot 10^{-18}.$$

Такі самі процедури виконаємо і для процесу окислення титану:



Знайдемо прирости ентальпії ΔH_{298} , ентропії ΔS_{298} та теплоємності ΔC_{p298} , використовуючи дані з Додатку Г:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298} &= (\Delta H_{298})_{TiO_2} - [(\Delta H_{298})_{Ti} + (\Delta H_{298})_{O_2}] = \\ &= -943900 - [0 + 0] = -943900 \text{ Дж.}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{298} = (S_{298})_{TiO_2} - [(S_{298})_{Ti} + (S_{298})_{O_2}] =$$

$$= 50,23 - [30,66 + 205,03] = -185,46 \text{ Дж.}$$

$$\Delta C_{p298} = (C_{p298})_{TiO_2} - [(C_{p298})_{Ti} + (C_{p298})_{O_2}] =$$

$$= 56,46 - [25,0 + 29,36] = 2,1 \text{ Дж.}$$

Тепер можемо визначити й для реакції окислення титану зміну ізобарного потенціалу ΔG_T , використовуючи формулу Уліха (2.151) та вже відоме для першої із заданих температур значення допоміжного коефіцієнту $(M_0)_{T=2000} = 1,05$ (Додаток Д):

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - \Delta S_{298} T - \Delta C_{p298} T M_0 =$$

$$= -943900 - (-185,46) \cdot 2000 - 2,1 \cdot 2000 \cdot 1,05 = -577390 \text{ Дж.}$$

І нарешті, знайдемо пружність дисоціації оксиду титану при температурі 2000 К:

$$\ln P_{O_2} = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{-577390}{8,314 \cdot 2000} = -34,72, \text{ звідси: } P_{O_2} = e^{-34,72} = 8,34 \cdot 10^{-16}.$$

Як бачимо, при температурі $T = 2000$ К спорідненість до кисню у алюмінію значно більша (майже на два порядки!), ніж у титану. Можемо також спостерегти, що обидва запропоновані в умові задачі оксиди досить стійкі при цій температурі, демонструючи надзвичайно невисокі значення пружності дисоціації. Але продовжимо розв'язок задачі.

Аналогічні обчислення виконаємо й для другої заданої температури. Для прискорення процесу підставимо вираз зміни ізобарного потенціалу з формули Уліха (2.151) у залежність (5.308) для логарифма пружності дисоціації оксиду і виконаємо необхідні алгебраїчні перетворення.

Отримаємо робочу формулу, яка дасть змогу уникнути повторних дій та збільшити продуктивність обчислень:

$$\ln P_{O_2} = \frac{\Delta H_{298}}{RT} - \frac{\Delta S_{298}}{R} - \frac{\Delta C_{p298} M_0}{R}, \text{ або ще простіше:}$$

$$\ln P_{O_2} = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_{298}}{T} - \Delta S_{298} - \Delta C_{p298} M_0 \right).$$

Використаємо цю останню формулу для обчислень пружності дисоціації при температурі 4500 К ($(M_0)_{T=4500} = 1,78$, Додаток Г):

оксиду алюмінію:

$$\ln P_{O_2} = \frac{1}{8,314} \left(\frac{-1116667}{4500} - (-208,82) - (-9,15) \cdot 1,78 \right) = -2,77, \text{ звідси:}$$

$$P_{O_2} = e^{-2,77} = 0,063;$$

оксиду титану:

$$\ln P_{O_2} = \frac{1}{8,314} \left(\frac{-943900}{4500} - (-185,46) - 2,1 \cdot 1,78 \right) = -3,37, \text{ звідси:}$$

$$P_{O_2} = e^{-3,37} = 0,034.$$

Легко бачити, що при більш високій температурі спорідненість до кисню у алюмінію, й титану різко зменшилася ($\sim 10^{15}$ разів!). Крім того, при температурі 4500 К спорідненість до кисню алюмінію виявилась меншою, ніж спорідненість титану ($(P_{O_2})_{Al_2O_3} > (P_{O_2})_{TiO_2}$), хоча при меншій температурі було навпаки (при 2000 К $(P_{O_2})_{Al_2O_3} < (P_{O_2})_{TiO_2}$).

Для вирішення інших завдань поставленої задачі найпростіше побудувати графіки залежностей $\ln P_{O_2} = f(T)$. Зробимо це, виконуючи за наведеною методикою обчислення для інших значень температур.

Графіки відповідних залежностей представлені на рис. 5.3. Горизонтальна пунктирна лінія на цьому рисунку відкреслює вміст кисню в повітрі ($p_{O_2} = 0,21$, відповідно, $\ln 0,21 = -1,561$).

Точки перетину пунктирної лінії $\ln 0,21 = -1,561$ з графіками залежностей $\ln P_{O_2} = f(T)$ покажуть температури, вище за які оксиди не будуть утворюватись (тобто, відповідні метали не будуть окислятись).

Застосувавши метод послідовних наближень знайдемо ці температури більш точно:

для алюмінію це температура $(T'_p)_{Al_2O_3} = 4683$ К (точка 1),

для титану це температура $(T'_p)_{TiO_2} = 4852$ К (точка 2).

Точки перетину графіків залежностей з віссю абсцис (OT) покажуть температури, при яких задані метали не будуть окислятись в атмосфері чистого кисню (коли $p_{O_2} = 1,0$, відповідно, $\ln 1,0 = 0$).

Для алюмінію це температура $(T_p)_{Al_2O_3} = 4943$ К (точка 3),

для титану це температура $(T_p)_{TiO_2} = 5202$ К (точка 4).

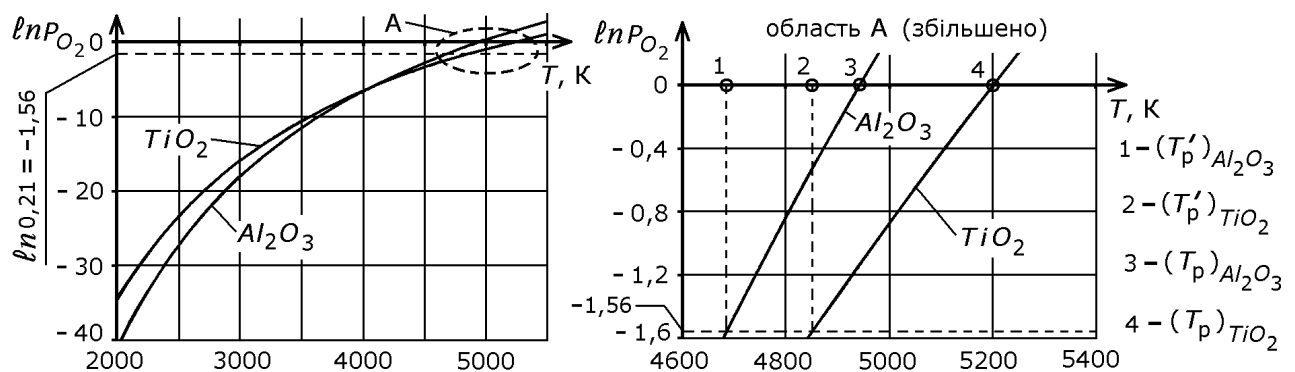


Рис. 5.3. Температурні залежності пружності дисоціації $\ln P_{O_2} = f(T)$ оксидів алюмінію Al_2O_3 та титану TiO_2

Навіть наведений тут простенький приклад показує, що температурна залежність (положення, кривизна, нахил кривої) пружності дисоціації оксиду є

різною для різних металів. Тому ряди хімічної спорідненості металів до кисню при різних температурах мають різну послідовність [2].

Наприклад, вибрані елементи розташовуються в порядку спорідненості до кисню при температурі:

$T = 1700 \text{ K}$: $Al, Ti, Si, C, Mn, Fe, Ni$;

ці ж самі елементи, але при температурі:

$T = 4500 \text{ K}$: $C, Ti, Al, Mn, Si, Fe, Ni$.

Використовуючи поняття пружності дисоціації оксиду дуже легко визначити напрямок реакції окислення. Для цього порівнюємо (при заданій температурі) значення пружності дисоціації оксиду P_{O_2} з парціальним тиском (концентрацією) кисню в газовій фазі $(p_{O_2})_{г.ф.}$:

- якщо $P_{O_2} < (p_{O_2})_{г.ф.}$ – протікає реакція окислення (тобто, при заданій температурі оксид заданого металу утворюється);
- якщо $P_{O_2} > (p_{O_2})_{г.ф.}$ – протікає реакція відновлення (тобто, при заданій температурі заданий метал не окислюється, а якщо в реакційній зоні є оксид цього металу, то він дисоціює (розпадається));
- якщо $P_{O_2} = (p_{O_2})_{г.ф.}$ – окисно-відновлювальний процес знаходиться в рівновазі (тобто, скільки металу окислиться при заданій температурі, стільки його й утвориться в результаті розпаду оксиду).

Частим випадком (особливо при зварюванні) є такий, коли в металевій фазі присутні кілька металів, які утворюють розчин. Тоді концентрація кожного з них менша одиниці і цими концентраціями не можна знехтувати. Така умова не дає змоги спростити залежність (5.304) для константи рівноваги реакції окислення K_p і найбільш загальний вираз такої константи буде

$$K_p = \frac{a_{MeO_2}}{[Me] \cdot P_{O_2}}, \quad (5.310)$$

де $[Me]$ – концентрація металу в металевій фазі;

a_{MeO_2} – активність оксиду в шлаковій фазі;

P_{O_2} – пружність дисоціації оксиду (рівноважний парціальний тиск кисню).

З огляду на те, що відомості про активність оксидів у різного роду шлакових фазах, здатних утворюватися в тих чи інших випадках зварювання, зазвичай відсутні, користування виразом (5.310) в практичних розрахунках надзвичайно утруднене. Враховуючи ще й те, що якась особлива точність в такого роду розрахунках найчастіше не вимагається, вираз (5.310) може бути спрощений припущенням, що оксиди різних металів, які можуть утворитись в металевій фазі в результаті взаємодії металів з киснем, не змішуються один з одним (або не встигають змішуватися в умовах реакційної зони зварювання), утворюючи кожен окрему фазу, яка наповнена тільки одним типом оксиду.

Таке дотепне припущення дає змогу вважати активність оксиду у своїй фазі рівною одиниці $a_{MeO_2} = 1$ і вивести з рівності (5.310) наступний вираз для пружності дисоціації:

$$P_{O_2} = \frac{1}{[Me] \cdot K_p}. \quad (5.311)$$

Очевидно, що для будь-яких конкретних умов окислення металу, константа рівноваги реакції окислення є постійна величина: $K_p = const$. Так само очевидно й те що будь-який метал, який перебуває в розчині, має концентрацію, меншу одиниці: $[Me] < 1$ (він розбавлений іншими компонентами розчину). Остання умова приводить до зменшення знаменника виразу (5.311), а це, в свою чергу – до збільшення величини пружності дисоціації оксиду P_{O_2} . Більша ж величина пружності дисоціації оксиду означає меншу спорідненість до кисню даного металу. Таким чином, можемо в цьому місці зазначити, що:

з переходом у розчин спорідненість металу до кисню зменшується, і стає тим меншою, чим меншою є концентрація цього металу в розчині.

Підсумовуючи наведене робимо дуже важливий висновок:

Якщо металева фаза являє собою розчин кількох металів, окислення такого металевого розплаву відбувається вибірково, відповідно до ряду хімічної спорідненості наявних елементів до кисню при даній температурі.

Першим окислюється метал, значення пружності дисоціації оксиду якого найменше. По мірі зменшення концентрації цього металу в металевій фазі зменшується і його спорідненість до кисню (згідно залежності (5.311)), а, отже, збільшується величина пружності дисоціації оксиду.

Коли вона досягає значення пружності дисоціації оксиду іншого металу, наявного тут у розчині, тоді цей інший метал вступає у взаємодію з киснем і так далі, по мірі збільшення величини пружності дисоціації оксидів металів, присутніх у розчині.

Після їх окислення вступають в реакцію інші, в порядку збільшення пружності дисоціації їх оксидів. Таким чином, окислення елементів, які складають металеву фазу, буде відбуватися до тих пір, поки в розплаві не встановиться таке співвідношення їх концентрацій, яке забезпечить рівність пружностей дисоціації оксидів цих елементів при заданій температурі. Після цього окислення будь-якого елементу в розплаві стане рівноймовірним з іншими.

Така властивість елементів у їх взаємодії з киснем дає змогу регулювати окислювальні реакції компонентів металевого розчину таким чином, щоб запобігати надмірному окисленню одних металів (або елементів, бо це можуть бути й неметали) за рахунок окислення інших, які спеціально вводять в металевий розчин для цієї мети. Окреслена тут процедура дозволяє запобігати зайвому насиченню розплавленого металу киснем тому називається спеціальним терміном – розкислення.

5.2. Взаємодія кисню з металом зварювальної ванни при зварюванні низьковуглецевих сталей

Кисень є одним із самих розповсюджених на Землі елементів, який до того ж відрізняється дуже високою хімічною активністю. Тому з самого початку винаходу і впровадження зварювальних технологій і теоретикам і практикам в загальних рисах відомі шкідливі наслідки контакту металу зварного шва з киснем [3], [4]. І відтоді ж тривають більш, або менш, успішні спроби боротьби з цим явищем.

5.2.1. Про шляхи потрапляння кисню до реакційної зони зварювання

Кисень може потрапляти до реакційної зони зварювання різними шляхами, які принципово можуть бути поділені на два різновиди:

1. Вільний кисень з газової фази:

а) атмосферний кисень (вміст кисню в повітрі ~ 23 % мас., що відповідає в молярних долях 0,21 моля);

б) продукт хімічних реакцій, наприклад: $CO_2 \rightarrow C + O_2$,

$H_2O \rightarrow H_2 + O_2$, $MnO_2 \rightarrow MnO + O_2$, і т.п.

2. Зв'язаний кисень із з'єднань, якими можуть бути:

а) окисли, присутність яких можлива на розплавлених крайках і на присадковому металі;

б) окисли, наявні в шлаку та в шлакових включеннях в металі;

в) хімічно-активні шлаки, які віддають кисень металу за рахунок обмінних окисно-відновних реакцій

Слід мати на увазі, що кисень вельми активний елемент, який має дуже високу хімічну спорідненість практично до всіх металів (хіба що за винятком «благородних»: золото Au , платина Pt , паладій Pd , тощо). Тому, зазвичай, паралельно з розчиненням кисню металом, йде також і процес окислення цього металу. При цьому метали можуть по-різному взаємодіяти з власним оксидом. З огляду на це метали можна поділити на два типи:

А) Метали, які розчиняють кисень, але не розчиняють власний оксид. Це приводить до того, що при окисленні оксид виділяється у відокремлену фазу, яка не впливає на загальний вміст розчиненого кисню (алюміній Al , магній Mg , ін.).

Б) Метали, які розчиняють кисень і також здатні розчиняти й власний оксид (залізо Fe , мідь Cu , нікель Ni , титан Ti , тощо).

Загальний вміст кисню в таких металах визначається обома процесами: як розчиненням оксиду, так і розчиненням, власне, кисню.

З огляду на те, що найбільш типовий приклад зварювання плавленням є зварювання вуглецевих, або низьколегованих сталей, головною складовою яких є залізо, подальший виклад буде присвячено, здебільшого, саме взаємодії кисню з залізом в умовах реакційної зони зварювання.

Залізо – елемент VIII-ї групи Періодичної системи Маєра-Менделєєва (див. Додаток Ж), тому, теоретично, атом заліза ($Fe, 3d^6 4s^2$) може проявляти широкий набір валентностей, учасниками яких можуть бути як два електрони зовнішньої оболонки, так і кілька з 14-ти внутрішніх [5]. В зв'язку з цим, вступаючи у хімічну взаємодію з киснем, залізо може утворювати ряд сполук змінного складу загальною формулою Fe_xO_y , які послідовно переходять одна в одну (при цьому до однієї молекули можуть входити атоми заліза різної валентності).

Для спрощення теоретичних побудов та термодинамічних розрахунків з цього розмаїття виділяють найбільш стійкі в певних умовах сполуки, які й вважають найбільш ймовірними учасниками взаємодій в тому чи іншому випадку:

FeO_3 – нестабільне з'єднання, яке розпадається вже при кімнатній температурі, тому може фігурувати лише в процесах, які відбуваються при низьких, або дуже низьких (кріогенних) температурах.

Fe_2O_3 – окис заліза (гематит) стійка при високих температурах сполука (температура плавлення $1565^\circ C$ [6], температура повної дисоціації в повітрі $2675^\circ C$), в чистому вигляді практично не зустрічається,

бо має більшу від інших оксидів вільну енергію утворення (потенціал Гіббса).

Fe_3O_4 – закис-окис заліза (магнетит, $FeO \cdot Fe_2O_3$) теж стійка при високих температурах сполука (температура плавлення 1540°C , температура повної дисоціації в повітрі 2895°C), існує до температури 658°C , вище якої переходить у FeO з виділенням кисню O_2 .

FeO – закис заліза (вюстит); має меншу за інших вільну енергію утворення при температурах, більших за 658°C (див. нижче приклади 5.1 та 5.2), отже може існувати, як вільний оксид:

- температура плавлення 1360°C ;
- температура повної дисоціації в повітрі 3890°C).

Всі наведені оксиди здатні в тій чи іншій мірі розчинятися в залізі (з відповідними діаграмами плавкості можна ознайомитись в спеціальній літературі [7]), в тому числі й останній з наведених FeO , чиє існування в умовах реакційної зони зварювання є найбільш вірогідним.

Досліди (прямі виміри) [8] показують, що вміст кисню в металі зварного шва при зварюванні без захисту в атмосфері повітря може бути (залежно від умов зварювання) в межах $\sim 0,1 \dots 0,7$ % мас. (див. таблицю 5.1)

Таблиця 5.1

Вміст кисню в металі зварних швів, виконаних плавкими електродами без покриття в атмосфері повітря (в залежності від діаметра електрода)

діаметр електрода, мм	6	4	2	1
вміст кисню [O] % мас.	0,14	0,3	0,55	0,72

З наведених даних зрозуміло, що процес розчинення кисню не досягає рівноваги (очевидно, через короткочасність взаємодій). На користь цього свідчить збільшення вмісту кисню в металі при зменшенні діаметра електрода – воно супроводжується подрібненням крапель, що збільшує загальну площу взаємодії металу з киснем. Але нерівноважні процеси не є настільки доступно розробленими в термодинаміці, щоб бути представленими тут. Тому подальший

виклад буде стосуватись взаємодії заліза (сталі) з киснем в умовах рівноваги, тим більше, що рівноважні умови забезпечують апріорі більший вміст розчиненого кисню, тобто, характеризують найгірші можливі наслідки контакту металу зварювальної ванни з киснем.

5.2.2. Розчинення кисню в залізі (сталі) з газової фази

В залежності від температури вміст кисню в залізі, порівняно з іншими розчинними газами, може досягати значних величин. При цьому тільки дуже невелика доля кисню є розчинена в залізі саме як розчинний газ кисень. Майже весь наявний в залізі кисень розчиняється в ньому як оксид (закис заліза) FeO [9]. Металурги іноді взагалі не відносять розчинений в залізі кисень до газів [10]. Сучасні уявлення про природу металевих розплавів все ще досить суперечливі, але, як не дивно, їм найбільше відповідає припущення про те, що кисень знаходиться в розчині в рідкому залізі не в формі молекули FeO , а як негативний іон (катіон) O^{2-} . Проте, ще й до цього часу більшість практичних розрахунків ґрунтується на тому припущенні, що розчинення кисню в рідкому залізі відбувається у формі молекул FeO . До того ж таке припущення спрощує застосування термодинамічних закономірностей.

Зрозуміло, що утворення хімічної сполуки розчиненого газу з металом-розчинником і розчинення цієї сполуки в металі унеможливорює застосування для цього випадку закономірностей розчинення газів: закону Генрі та закону квадратного кореня Сівертса (див. розділ 3, п. 3.4.1, п. 3.6.2). З іншого боку, можлива ситуація, коли температура взаємодії розплавленого металу з киснем більша за температуру існування стійкого оксиду цього металу. Тоді хімічна сполука не утворюється, не розчиняється в металі і, відповідно, не впливає на розчинність кисню в такому металі. Така суперечливість поведінки кисню та його сполук при розчиненні може бути розв'язана термодинамічними методами.

В попередньому підрозділі (див. вище, п. 5.1) за допомогою правила фаз Гіббса – Коновалова було показано, що термодинамічна система «*рідкий розчин кисню в залізі* $\leftrightarrow$ *газоподібний кисень*» має дві степені свободи, тобто, концент-

рація кисню в залізі залежить і від температури, і від парціального тиску кисню. Система ж «*рідкий розчин кисню в залізі $\leftrightarrow$ рідкий закис заліза $\leftrightarrow$ газоподібний кисень*» має одну ступінь свободи, тобто, в цьому випадку концентрація кисню в залізі і відповідний їй рівноважний парціальний тиск кисню в газовій фазі залежать лише від температури.

Або, інакше кажучи, кожному тиску кисню при певній температурі відповідає цілком визначена концентрація кисню в залізі. Але рівноважним парціальним тиском кисню в даному випадку є пружність дисоціації оксиду.

Якщо в реальній трифазній системі (*метал – окисел – кисень*), яка існує при постійній температурі ($T = \text{const}$), парціальний тиск кисню перевищить пружність дисоціації закису заліза, то буде йти процес окислення заліза. Це буде відбуватись до тих пір, поки або тиск кисню не зменшиться до значення пружності дисоціації, або поки не окислиться все залізо. Але, при цьому концентрація розчиненого в залізі кисню залишиться незмінною, рівною концентрації в рівноважному стані.

Якщо ж парціальний тиск кисню в газовій фазі буде меншим пружності дисоціації, тоді закис заліза не зможе існувати. В цих умовах він буде розпадатись, поповнюючи рідку фазу залізом, а газову – киснем, поки не буде досягнута рівність парціального тиску кисню пружності дисоціації закису, або поки система не стане двофазною.

Принагідно зазначимо, що наведені тут закономірності розчинності кисню в залізі справедливі й для всіх інших випадків розчинення в металах газів, здатних утворювати з металом-розчинником стійкі хімічні сполуки, розчинні в цьому ж металі.

Отже, закономірності розчинення кисню, в зв'язку з його хімічною взаємодією з розчинниками, можуть бути зведені до двох основних положень:

1. Парціальний тиск кисню менший пружності дисоціації утворюваного оксиду: $p_{O_2} < P_{O_2}$. В цьому випадку *розчинність кисню залежить від величини його парціального тиску і від температури* (існування стійкого хімічного з'єднання неможливе);

2. Парціальний тиск кисню перевищує пружність дисоціації утворюваного оксиду: $p_{O_2} > P_{O_2}$. В цьому випадку *розчинність в металі кисню залежить лише від температури* (існує стійке хімічне з'єднання).

Представляючи процес розчинення кисню в залізі нескінченно повільним, або зводячи його до нескінченної послідовності рівноважних процесів, ми можемо всякий раз вважати границею цього процесу пружність дисоціації оксиду, до якої (або від якої) змінюється парціальний тиск кисню в умовах розчинення з одночасним утворенням хімічної сполуки (закису заліза FeO).

Це означає, що всякий раз рівноважним значенням парціального тиску кисню в газовій фазі буде пружність дисоціації оксиду P_{O_2} .

При такій умові (тобто, при умові рівноважності процесу окислення, або послідовності його рівноважних станів) розчинність молекулярного кисню O_2 підпадає під закон квадратного кореня Сівертса (розділ 3, рівняння 3.277), але виразником парціального тиску кисню виступатиме пружність дисоціації оксиду:

$$[O]\% = (K)_{O_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}, \quad (5.312)$$

де $[O]\%$ – масова концентрація розчиненого в металі кисню;

P_{O_2} – пружність дисоціації оксиду;

$(K)_{O_2}$ – коефіцієнт пропорційності.

Наведену тут відмінність розрахункового визначення розчинності кисню слід відзначити особливо: на відміну від розрахунків розчинності, наприклад, водню, в яких парціальному тиску водню можна було надавати довільних значень (звичайно ж, в межах $0 \dots 1$), рівноважний парціальний тиск кисню (пружність дисоціації оксиду P_{O_2}) має цілком визначену температурну залежність, яка визначається термодинамічними методами (див. 5.308, 5.309):

$$\ln(P_{O_2}) = \frac{\Delta G}{RT}, \quad \text{або: } P_{O_2} = e^{\frac{\Delta G}{RT}}, \quad (5.313)$$

де ΔG – зміна ізобарного потенціалу системи *метал – кисень – оксид* в результаті реакції окислення;

T – температура, при якій відбувається реакція окислення (абсолютна, по шкалі Кельвіна);

R – універсальна газова постійна, $R \approx 8,314$ Дж/(моль·К).

Стосовно коефіцієнта пропорційності $(K)_{O_2}$ в залежності (5.312) (постійна Генрі для двоатомного газу, в даному випадку для кисню), то єдиної загальноприйнятої методики його обчислення чи визначення не існує.

Якщо спиратись на чисто теоретичні положення [11], в яких цей коефіцієнт виводиться з передумови представлення процесу розчинення як хімічної реакції і визначення (наближеного) константи рівноваги такої реакції, тоді, після приведення до натуральних логарифмів і перерахунку в систему SI , одержимо наступну залежність:

$$\ln(K)_{O_2} = 17163/T - 1,242, \quad (5.314)$$

де T – температура (за абсолютною шкалою Кельвіна).

Залежності (5.313) і (5.314) можемо використати для підстановки у рівняння (5.312). Тоді одержимо (в логарифмічній формі):

$$\ln([O]\%) = \ln(K)_{O_2} + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}) = 17163/T - 1,242 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta G}{RT}. \quad (5.315)$$

Зміну ізобарного потенціалу ΔG системи *метал – кисень – оксид* в результаті реакції окислення можемо знайти за формулою Уліха (розділ 2, залежність 2.151), згідно з якою зміна ізобарного потенціалу:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - \Delta S_{298} T - \Delta C_{p298} T M_0,$$

де T – температура, для якої обчислюється зміна ізобарного потенціалу (абсолютна, за шкалою Кельвіна);

ΔH_{298} – зміна ентальпії реагуючих речовин в результаті реакції;

ΔS_{298} – зміна ентропії реагуючих речовин в результаті реакції;

ΔC_{p298} – зміна теплоємності реагуючих речовин в результаті реакції;

M_0 – множник, залежний від температури.

Методики обчислення змін ентальпії, ентропії, теплоємності в хімічних взаємодіях були детально розглянуті вище (див. розділ 2). Там же, в розділі 2, в

прикладх 2.1 і 2.2, вони були визначені для реакції окислення заліза з утворенням закису заліза ($2Fe + O_2 = 2FeO$), яка, власне, нас і цікавить в зв'язку з високотемпературним розчиненням кисню:

- зміна ентальпії $\Delta H_{298} = -527360$ Дж/моль;
- зміна ентропії $\Delta S_{298} = -141,75$ Дж/(моль·К);
- зміна теплоємності $\Delta C_{p298} = 16,42$ Дж/(моль·К).

Наведені тут значення приростів термодинамічних функцій можемо безпосередньо використати в рівнянні (5.315), тоді в інтервалі температур $\sim 1800...2100$ К, в якому можна вважати множник $M_0 \approx 1,0$, одержимо:

$$\ln([O]\%) = 17163/T - 1,242 + \frac{1}{2} \left(\frac{-527360}{8,3145 \cdot T} - \frac{-141,75}{8,3145} - \frac{16,42}{8,3145} \right). \quad (5.316)$$

Після зведення до купи однорідних членів і виконання арифметичних дій з рівняння (5.316) отримаємо залежність, яка характеризує розчинність кисню в рідкому (розплавленому) залізі в температурному діапазоні $1800...2100$ К:

$$\ln([O]\%) = -14550/T + 6,295. \quad (5.317)$$

Ряд спрощень і припущень, зроблених при виводі рівняння (5.317), наприклад, про незалежність теплоємності від температури, роблять його досить наближеним і мало придатним для точних прогнозів кількості розчиненого в металі кисню. Але ретельне врахування реальних обставин окислення, значно ускладнюючи математику обчислень, все ж таки дає змогу, при уважних і копінтких обчисленнях, досягати позбавлених критиканства результатів.

Кисень, розчинений в сталі, як при її виготовленні, так і при подальшій обробці – є велика проблема, не лише зварників, а й «великих» металургів. Тому існує чимало досліджень процесів розчинення кисню в сталях, чимало теорій, які пропонують різного роду залежності, більш, або менш, точно відображаючи реалії [12], [13], [14].

Наприклад, вважаючи весь розчинений в залізі кисень учасником взаємодії з утворенням оксиду FeO , М.М. Доброхотов¹ [15] пропонує дещо інше рівняння, яке визначає вміст в залізі не кисню, а розчиненого закису заліза FeO (в тому ж діапазоні температур $\sim 1800...2100$ K):

$$\ln([FeO]\%) = -13816/T + 7,737. \quad (5.318)$$

Наскільки залежності (5.317) та (5.318) відповідають одна одній залишаємо на розсуд допитливого читача, зазначивши лише, що 1,0 % мас. закису заліза FeO вносить у розплав 0,222 % мас. кисню O .

Принагідно зазначимо, що розглядаючи розчинення кисню в залізі в більш широкому діапазоні температур (до температури кипіння заліза), доведеться враховувати супутні фізичні явища: дисоціацію молекул кисню на окремі атоми, а також процес випаровування заліза.

Залежність (5.312) якраз і зручна тим, що на відміну від спрощеної формули (5.317) та рівняння (5.318) дає змогу враховувати ці явища подібно до того, як це було зроблено вище для процесу розчинення водню (див. розділ 4, п. 4.3.1.2, рівняння (4.284)) То ж, використавши аналогії з зазначеним рівнянням (4.284) та судження, подібні до наведених при його виводі, одержимо для показника розчинності кисню в залізі залежність:

$$[O]\% = (K)_{O_2} \cdot \sqrt{\{P_{O_2} (1 - p_{Fe})\}^{1+\alpha}}, \quad (5.319)$$

де $(K)_{O_2}$ – коефіцієнт пропорційності (визначається із залежності (5.314));

P_{O_2} – пружність дисоціації оксиду (визначається із залежності (5.313));

p_{Fe} – парціальний тиск випарів заліза (визначається за вже наведеною при визначенні розчинності водню методикою (розділ 4, п. 4.3.1.2):

$$\ln(p_{Fe}) = -\frac{H_{vap}}{RT} + \frac{S_{vap}}{R},$$

де H_{vap} – ентальпія випаровування заліза;

S_{vap} – ентропія випаровування заліза;

¹ Доброхотов М.М. 1889-1963 український вчений-металург, Академік АН УРСР, засновник і перший завідувач (1948-1949) кафедри металургії сталі та промислових печей в КІП ім. Ігоря Сікорського

(ентальпія та ентропія випаровування є табличні величини, вони наведені в Додатку В);

R – універсальна газова постійна, $R \approx 8,314$ Дж/(Моль·К);

T – температура, при якій відбувається випаровування (абсолютна, за шкалою Кельвіна);

α – ступінь дисоціації кисню (визначається із залежності (3.220), розділ 3, п. 3.1.5).

Приклад 5.2

Визначте можливу кількість розчиненого в залізі кисню при температурах 2000 К і 2800 К.

Розв’язок: спершу скористаємось найпростішим способом – застосуємо залежність (5.317) – з огляду на те, що менша із заданих температур потрапляє в межі рекомендованих. Отже, одержимо:

для $T = 2000$ К:

$$\ln([O]\%) = -14550/T + 6,295 = -14550/2000 + 6,295 = -0,98,$$

звідси кількість розчиненого кисню буде

$$[O]\% = \exp(-0,98) = 0,375 \text{ \% мас.}$$

Застосуємо цю ж саму залежність (в якості першого наближення) і для більшої із заданих температур, хоча вона й виходить за межі рекомендованих:

для $T = 2800$ К:

$$\ln([O]\%) = -14550/T + 6,295 = -14550/2800 + 6,295 = 1,0986,$$

звідси кількість розчиненого кисню буде

$$[O]\% = \exp(1,0986) = 3,0 \text{ \% мас.}$$

Але при температурі 2800 К вже досить помітно протікають процеси як дисоціації кисню, так і випаровування розплавленого заліза.

Тому уточнений розрахунок виконаємо за рівнянням (5.319).

Для цього:

Спочатку визначимо коефіцієнт пропорційності з виразу (5.314):

$$\ln(K)_{O_2} = 17163/T - 1,242 = 4,888, \quad \text{тоді: } (K)_{O_2} = 132,6.$$

Знайдемо також пружність дисоціації P_{O_2} оксиду FeO при температурі 2800 К. Методика цього пошуку була докладно наведена вище (див. вище, п. 5.1.2, рівняння (5.309)), тому, упускаючи деталі, одержимо:

$$P_{O_2} = 0,000258.$$

Знайдемо й пружність пари (парціальний тиск) випаруваного заліза при температурі 2800 К. Методика цієї процедури теж докладно описана вище (див. розділ 3, п. 3.3.1). Отже, парціальний тиск (концентрація в газовій фазі) випаруваного при вказаній температурі заліза, буде: $p_{Fe} = 0,253$.

Визначимо також і ступінь дисоціації α кисню при заданій температурі. Методика таких обчислень теж наводилася вище (див. розділ 3, п. 3.1.5), тому, знову упускаючи деталі, одержимо: $\alpha = 0,0408$.

Тепер можемо знайти уточнену величину розчинності кисню в залізі при температурі 2800 К (використовується рівняння 5.319):

$$[O]\% = 132,6 \cdot \sqrt{\{0,000258 \cdot (1 - 0,253)\}^{1+0,0408}} = 1,546 \% \text{ мас.}$$

Відповідь: при 2000 К, за вказаних в умов, в залізі може бути розчинено до 0,375 % мас. кисню, а при 2800 К до 1,55 % мас., враховуючи розбавлення атмосферного повітря залізом, яке випаровується.

Принагідно зазначимо, що уточнена методика розрахунку показує при підвищеній температурі майже вдвічі меншу розчинність кисню в залізі, ніж спрощена.

Аналогічні до наведеного прикладу розрахунки можна виконати й для інших значень температур. Результати таких обчислень наведено на рис. 5.4 у вигляді графіків залежностей:

а) від температури: $[O]\% = f(T)$;

б) від величини пружності дисоціації оксиду заліза FeO : $[O]\% = f(P_{O_2})$ в температурному інтервалі 1800...2400 К;

в) від величини пружності дисоціації оксиду заліза FeO : $[O]\% = f(P_{O_2})$ в температурному інтервалі 1800...3050 К.

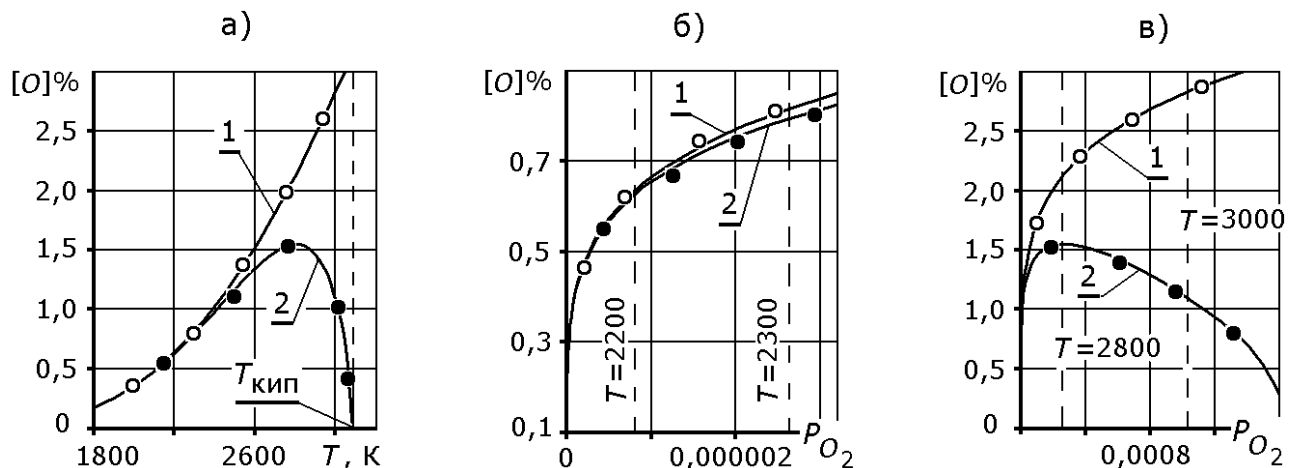


Рис. 5.4. Розрахункові дані розчинності кисню в залізі (1 – без врахування процесів дисоціації кисню та випаровування заліза; 2 – з врахуванням процесів дисоціації кисню та випаровування заліза):

- а) в залежності від температури;
- б) в залежності від пружності дисоціації оксиду заліза (в температурному інтервалі 1800...2400 К);
- в) в залежності від пружності дисоціації оксиду заліза (в температурному інтервалі 2700...3000 К).

Можемо спостерігати, що супутні розчиненню кисню фізичні процеси суттєво зменшують його розчинність в залізі при високих температурах. При

цьому розбіжність між результатами спрощеного і уточненого розрахунків практично непомітна до температури ~ 2200 K, а при вищих температурах стає дуже великою, особливо, при наближенні до температури кипіння заліза, що й зрозуміло: значно інтенсифікується процес випаровування заліза з рідкої фази і дається взнаки дисоціація молекулярного кисню на атомарний.

Найбільший інтерес з наведеного являє співставлення величини пружності дисоціації (рівноважного парціального тиску) кисню в газовій фазі з його розчинністю в залізі. Як видно з рисунків 5.4б і 5.4в досить суттєве насичення металу киснем відбувається вже при зовсім невеликих значеннях рівноважного парціального тиску кисню в газовій фазі. Для більшої наочності такого порівняння при температурах, близьких до температури плавлення заліза (або сталі) та до реальної температури зварювальної ванни, результати розрахунків зведені нижче в таблиці 5.2.

Не вдаючись в деталі того, в якій саме формі (як розчинений газ, чи іон, чи складна молекула хімічного з'єднання) існує кисень в залізі, його присутність, для зручності застосування термодинамічних закономірностей, часто виражають в кількості закису заліза FeO . З огляду на це в таблиці 5.2 подано також вміст кисню в перерахунку на оксид FeO .

Таблиця 5.2

**Розрахунковий рівноважний вміст розчиненого в залізі кисню
при різних температурах**

T	$^{\circ}C$	1540	1600	1800	2000	2200
	K	1813	1873	2073	2273	2473
[O], % мас.		0,182	0,23	0,443	0,747	1,11
[FeO], % мас.		0,82	1,04	2,0	3,37	5,0
P_{O_2}		$2,39 \cdot 10^{-9}$	$6,96 \cdot 10^{-9}$	$1,54 \cdot 10^{-7}$	$1,94 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$

Виконані вище громіздкі розрахунки, підсумками яких є рис. 5.4 та таблиця 5.2, покликані були показати одну дуже важливу річ: досить значне насичення металу зварювальної ванни киснем відбувається вже при дуже малих величинах рівноважного парціального тиску кисню в газовій фазі.

Наприклад, при температурі плавлення заліза ($\sim 1540^\circ\text{C}$) вміст розчиненого кисню складає $\sim 0,18\%$ мас. при рівноважному парціальному тиску кисню $P_{O_2} = 2,39 \cdot 10^{-9}$, а при $T = 2200^\circ\text{C}$ вміст розчиненого кисню вже перевищує $1,0\%$ мас. (або $5,0\%$ мас. FeO) і досягається це значення при рівноважному парціальному тиску кисню всього лише $P_{O_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

В повітрі, як відомо, концентрація кисню складає $p_{O_2} \approx 0,21$, що на багато порядків більше наведених тут рівноважних значень пружності дисоціації оксиду заліза P_{O_2} ($0,21 \gg \gg \gg 1,6 \cdot 10^{-5}$).

Отже, навіть при найменших реальних концентраціях кисню в реакційній зоні зварювання залізо буде окислюватись і продукти окислення будуть насичувати метал зварювальної ванни, а відтак і зварний шов.

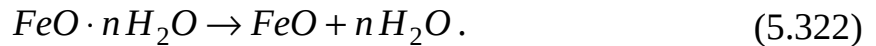
В рівній мірі все наведене відноситься й до ймовірного окислення інших металів, які можуть підлягати зварюванню (мідь, титан, алюміній, сплави на їх основі, тощо). Причому, враховуючи їх більшу спорідненість до кисню, проблема окислення буде проявлятися ще в більшій мірі.

5.2.3. Насичення металу зварювальної ванни поверхневими оксидами

Кисень, присутній в атмосфері, настільки активний до взаємодії хімічний елемент, що в реальних умовах виконання зварних швів на поверхнях металів, які були виготовлені в атмосфері повітря або навіть невеликий час зберігалися в ньому, завжди бувають присутні окисли (в тому числі й на крайках, які зварюються).

Стосовно сталей це може бути окалина ($Fe_3O_4 \cdot Fe_2O_3$), яка утворюється при гарячому прокатуванні сталевих виробів, або іржа ($FeO \cdot nH_2O$), яка утворюється навіть при нетривалому зберіганні сталевих виробів на відкритому повітрі, а часто навіть у приміщенні.

При високих температурах, притаманних реакційній зоні зварювання, всі наведені сполуки розкладаються (дисоціюють) за наступними схемами:



Як бачимо, продукти всіх трьох реакцій збагачують киснем газову фазу та залишають оксид у шлаковій фазі. Далі механізм насичення розплавленого металу киснем може бути такий же, як і з газової фази, розглянутий вище. Або оксид переходить з рідкої фази шлаку в рідку фазу металу через міжфазну поверхню.

5.2.4. Насичення металу зварювальної ванни оксидом зі шлакової фази

Шлакова фаза, утворювана при зварюванні розплавленням зварювальних матеріалів (флюсів, електродних покриттів), які виготовляються з природних мінералів, може містити досить велику кількість оксидів заліза, як супутніх речовин в складі таких мінералів (іноді до 15...20 %).

Проте, на відміну від безпосередньої взаємодії металу зварювальної ванни з киснем газової фази, міжфазна границя між металом і шлаком являє собою значну перешкоду для переходу оксиду заліза. Такому явищу в значній мірі сприяє не тільки наявність фізичної границі (дві поверхні розділу – поверхні металу і поверхня шлаку) між металом і шлаком, але й також значно менші температури розплавів (до $\sim 3000^\circ\text{C}$) порівняно з газовою фазою дуги (до $\sim 6000^\circ\text{C}$ і більше).

В загальному вигляді співвідношення концентрацій будь-якого компонента між двома розчинами визначає константа розподілу L (докладніше див. розділ 3, п. 3.5). Це ж саме відноситься і до розподілу оксиду заліза між металевою та шлаковою фазами:

$$L_{FeO} = \frac{(FeO)}{[FeO]}, \quad (5.323)$$

де (FeO) – вміст оксиду заліза в шлаковій фазі;

$[FeO]$ – вміст оксиду заліза в металевій фазі.

Фактичне значення константи розподілу залежить від температури (при постійному тиску), а також визначається індивідуальними властивостями кож-

ної пари шлак – метал, як от: будовою та властивостями міжфазної поверхні, активностями оксиду як в металі, так і в шлаку, ін. Тому загально теоретичне і належно точне аналітичне визначення константи розподілу являє собою складну і громіздку задачу, вирішення якої вимагає до того ж значних масивів дослідних даних, яких часто просто не існує (відповідні експерименти ще ніким не виконано).

В першому наближенні, якщо припустити, що і шлакова, і металева фази є досконалими розчинами, тоді рівноважне співвідношення концентрацій FeO у кожній з цих фаз визначить константа розподілу L_{FeO} , яку можна знайти з наступної залежності [16] (для невеликих значень концентрації, в діапазоні температур 1800...2200 K):

$$\ln(L_{FeO}) = 16900/T - 3,19, \quad (5.324)$$

де T – температура (за абсолютною шкалою температур, K).

Залежність (5.324), з огляду на ряд припущень, звичайно, не є достатньо реалістичною, але дає змогу цілком адекватно судити про порядок величин. А він такий: при температурі $T = 1800$ K константа розподілу $L_{FeO} = 492$, а при температурі $T = 2200$ K константа розподілу буде вже $L_{FeO} = 89$. Це означає, що в умовах рівноваги в металевій фазі буде від 490 до 90 разів менше оксиду FeO ніж його є в шлаку.

Тобто, теорія пророкує, що насичення киснем металевої фази зі шлакової фази не може бути надто значним.

Наведені спрощені теоретичні викладки опосередковано підтверджують результати дослідів [17], представлені в таблиці 5.3, про перехід закису заліза FeO зі шлаку в метал при зварюванні під флюсом в умовах штучно створеного надлишку закису заліза в шлаку.

Таблиця 5.3

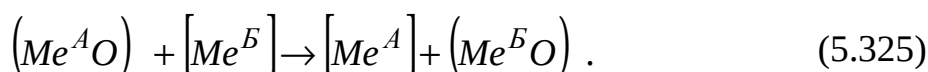
Перехід оксиду заліза зі шлаку в метал через міжфазну границю

Вміст оксиду в шлаку (FeO) % мас.	14,2	15,0	26,8	56,0	61,0
Вміст кисню в металі шва $[O]$ % мас.	0,036	0,039	0,118	0,187	0,211
Вміст оксиду в металі шва $[FeO]$ % мас.	0,162	0,176	0,53	0,842	0,95
Константа розподілу (досл.) $L_{FeO} = (FeO)/[FeO]$	87,6	85,2	50,6	66,5	64,2

Як бачимо, порівняно із взаємодією через газову фазу, перехід оксиду заліза зі шлаку на багато порядків менший. Це дає змогу в багатьох випадках не приймати до уваги таку взаємодію, обмежуючись лише розглядом реакцій за участю газової фази. Крім того, така пасивність оксиду заліза в шлаках створює можливість для безперешкодного видалення продуктів окислення з металу до шлакової фази, а також дозволяє застосовувати для виготовлення зварювальних матеріалів природні мінерали не турбуючись особливо присутністю в них оксидів заліза (наприклад, ільменіт, $TiO_2 \cdot FeO$).

5.2.5. Насичення металу зварювальної ванни киснем за рахунок окислювально-відновлювальних реакцій

Насичення металу зварювальної ванни киснем за рахунок окислювально-відновлювальних реакцій можливе, якщо між металом і шлаком відбуваються обмінні реакції, результатом яких є відновлення металу з оксиду шлакової фази (позначено (...)) з одночасним окисленням металу в металевій фазі (позначено [...]):



В результаті реакції (5.325) метал Me^B , який складає металеву фазу, насичується металом Me^A , відновленим з оксиду шлакової фази, та продуктами власного окислення $Me^B O$, які частково розчиняються в ньому.

Оксиди загальною формулою $Me^A O$ є звичайними учасниками зварювальних матеріалів (електродних покриттів, флюсів, порошкових дротів), при виготовленні яких використовується сировинна база природних мінералів. Це такі

оксиди, як SiO_2 , MnO , CaO , TiO_2 , MgO , ін. Всі вони, зазвичай, мають пружність дисоціації меншу, ніж оксид заліза FeO , тобто, спорідненість утворюючих їх елементів до кисню більша, ніж у заліза.

Тому для заліза та його розповсюджених сплавів, якими є вуглецеві та низьколеговані сталі це явище нехарактерно, хоча за певних особливих умов, які можуть створюватись на міжфазній границі шлак-метал, воно й можливе. Це, так звані, кремній-відновлювальний та марганець-відновлювальний процеси (докладніше див. розділ 7 даного посібника). Досліди [18] показують, що деяке насичення киснем металу зварювальної ванни справді спостерігається: при збільшенні SiO_2 у флюсі з 25 % Мол. до 55 % Мол. зафіксовано збільшення кисню в металі зварного шва на 0,075 % мас., але такі мізерні кількості не справляють скільки-небудь суттєвого впливу на загальні процеси насичення киснем розплавленого металу.

Натомість набагато більшу небезпеку для кінцевих властивостей зварного шва являє взаємодія оксидів шлаку з вуглецем, який, власне, й робить залізо сталлю, і спорідненість якого до кисню значно більша. Можливе, у випадку розвитку обмінних реакцій, окислення вуглецю («вигорання» його) суттєво змінює склад і властивості наплавленого металу.

Крім того, легуючими компонентами в легованих сталях часто бувають хімічно активні елементи з високою спорідненістю до кисню (алюміній Al , титан Ti , ванадій V , молібден Mo , тощо). Такі елементи здатні окислятись в результаті обмінних реакцій з оксидами шлаку, а титан та алюміній можуть іноді навіть практично повністю витрачатись на окислення, втрачаючи свою легуючу роль. Продукти окислення можуть забруднювати метал шва оксидними включеннями, але від процесів насичення металу киснем ці явища досить далекі.

Підсумовуючи, робимо важливий висновок:

головним постачальником кисню в метал зварювальної ванни є газова фаза, або взаємодії металу з іншими учасниками реакційної зони через газову фазу.

5.2.6. Вплив кисню і його сполук на властивості металу зварних швів низьковуглецевих сталей

Значна насиченість киснем металу зварного шва шкодить його властивостям та експлуатаційним характеристикам в усіх їх проявах. Стосовно більшості металів і сплавів, в тому числі й вуглецевих та низьколегованих сталей, цей шкідливий вплив виявляється в двох напрямках:

По-перше, розчинені в залізі кисень та оксид заліза, безвідносно до форми, в якій вони там знаходяться, погіршують всі показники міцності та пластичності (див. рис. 5.4).

По-друге, надмірна насиченість реакційної зони киснем приводить до інтенсивного утворення в металевій фазі неметалічних та шлакових включень.

Не вдаючись тут в подробиці цих процесів (докладніше див. розділ 10 даного посібника) зазначимо, що включення, як представники іншої, неметалевої, фази, ослаблюють показники міцності металу (метал перестає бути суцільним в перерізі, який сприймає навантаження). І, крім того, включення можуть служити концентраторами напружень, провокуючи появу тріщин і руйнування деталі при динамічних пульсуючих, або перемінного знаку (розтягування/стискання) навантаженнях.

Вплив розчиненого кисню на механічні властивості низьковуглецевої сталі показано у вигляді графіків залежностей на рис. 5.4 (а) і рис. 5.4 (б) [19]. Можемо бачити, що всі показники погіршуються пропорційно кількості розчиненого кисню. Особливо це стосується одного з найважливіших показників пластичності металу – роботи руйнування (ударної в'язкості) α_n .

Збільшення вмісту розчиненого кисню до 0,2 % мас. погіршує цей показник в п'ять разів. В той же час, наведені вище дані свідчать, що коли не приймати додаткових заходів по захисту реакційної зони від кисню (в повітрі парціальний тиск кисню $p_{O_2} \approx 0,21$), то рівноважна концентрація розчиненого в металі кисню може сягати 1...3 % мас.

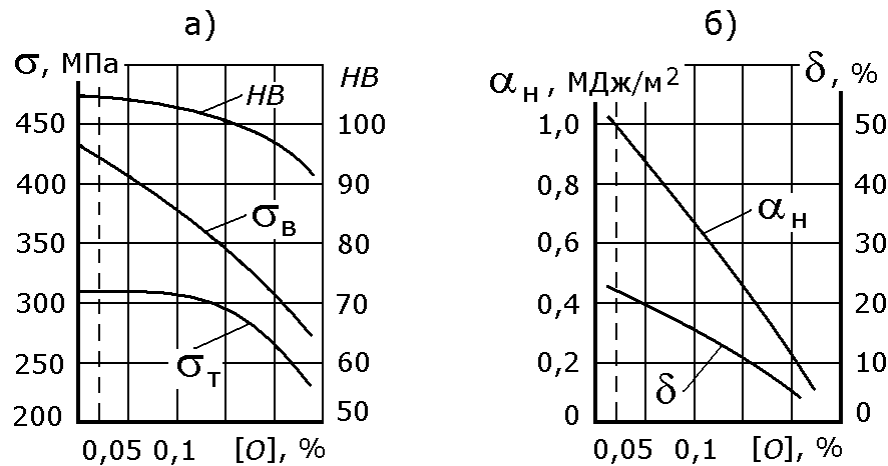


Рис. 5.5. Вплив вмісту розчиненого кисню на властивості низьковуглецевої сталі:

- а) σ_B – тривала міцність; σ_T – границя текучості; HB – твердість (за Брінеллем);
 б) α_H – робота руйнування (ударна в'язкість); δ – відносне видовження.

З огляду на викладене, а також виходячи з того, що повністю виключити присутність кисню в металі зварного шва практично неможливо, прийнято вважати для вуглецевих сталей звичайної якості гранично допустимим вміст кисню в металі шва $[O] \leq 0,02$ % мас. [20]. Це такий рівень (його позначено пунктиром на рис. 5.5), який, хоча й дещо погіршує властивості металу, але не так сильно і цим можна знехтувати.

Таким чином, розглядаючи взаємодії за участю кисню і його сполук в реакційній зоні зварювання, дослідники, теоретики і практики виходять з того, що вміст розчиненого в металі зварного шва кисню ніколи, ні при яких обставинах, не повинен перевищувати величини 0,02 % мас., якщо цей метал вважати задовільно якісним.

Принагідно зазначимо, що, якщо виконати розрахунки, аналогічні до наведених у прикладі 5.2, але зворотної суті – визначити, яка величина пружність дисоціації оксиду заліза (рівноважний парціальний тиск кисню в газовій фазі) P_{O_2} відповідає рівноважній кількості розчиненого в металі кисню на рівні $[O] = 0,02$ % мас., результат виявиться невтішним.

Вмісту розчиненого в металевій фазі кисню на рівні $[O] = 0,02$ % мас. відповідає рівноважний парціальний тиск кисню в газовій фазі (пружність дисоціації оксиду FeO) на рівні $P_{O_2} \approx 3,9 \cdot 10^{-9}$.

Наведена величина буде зрозумілішою, коли виразимо її дещо іншим способом: вказаний парціальний тиск кисню означає 1 (одну) молекулу кисню на двісті п'ятдесят шість мільйонів (256 000 000) інших молекул газової фази. Лише при такій малій (або ще меншій) концентрації кисню в газовій фазі ми зможемо отримати рівноважну концентрацію кисню в залізі (чи в сталі) не вищу за допустиму величину $[O] \leq 0,02 \text{ \% мас.}$

Проста логіка здорового глузду підказує, що створити в атмосфері Землі умови, при яких величина парціального тиску кисню у відкритій газовій фазі реакційної зони зварювання була б менша за вказану, неможливо не тільки технічно чи фізично, але й навіть теоретично.

Звичайно, ретельний захист реакційної зони від атмосферного повітря може значно зменшити концентрацію кисню в газовій фазі. Але, навіть найкращий захист реакційної зони зварювання від повітря неспроможний в реальних умовах забезпечити значення парціального тиску (концентрації) кисню в газовій фазі менше наведених значень пружності дисоціації оксиду заліза. Таким чином, вже найменша (реальна) кількість кисню в реакційній зоні зварювання буде спричиняти окислення заліза і розчинення в ньому як кисню, так і продуктів окислення, причому, що найгірше – в кількостях, які перевищують допустимі.

Тому узагальнюючий висновок – невтішний:

в реальних умовах зварювання плавленням фізично неможливо уникнути окислення металу зварювальної ванни і насичення його киснем та продуктами окислення.

Натомість можливо лише до певної міри мінімізувати цей шкідливий для якості зварного шва процес. Мінімізація насичення металу киснем вимагає спеціальних металургійних (заснованих на хімічних взаємодіях) заходів: вони носять узагальнюючу назву – *розкислення*.

5.3. Процеси розкислення при зварюванні

Попередній докладний розгляд взаємодій кисню з металами взагалі, і з залізом особливо, покликаний був переконати допитливого читача в тому, що ніяких фізичних, механічних, технічних, технологічних засобів запобігання насиченню киснем розплавленого металу при зварюванні в атмосфері нашої планети не існує. Навіть виконання зварних з'єднань у вакуумі не гарантує від того, щоб продукти окислення не утворились на з'єднуваних поверхнях і не потрапили до зварювальної ванни.

Тому залишається лише один, теоретично можливий і практично досяжний шлях – металургійний (хімічний) – це запуск в реакційній зоні зварювання таких хімічних реакцій, які могли б перебрати на себе кисень, звільнивши від нього метал зварювальної ванни.

5.3.1. Про розкислення металу в реакційній зоні зварювання

Серед теоретиків і практиків зварювального виробництва вважається, що максимальний вміст кисню в металі зварного шва низьковуглецевої сталі при зварюванні плавленням не повинен перевищувати 0,02 % мас., тоді якість шва – задовільна [20]. Тому видалення з металу зварювальної ванни кисню і його сполук є однією з найважливіших задач металургії зварювання.

Таку хімічну дію на розплавлений метал називають в металургії спеціальним терміном **розкислення**.

Термін «розкислення» вживають в металургії як загальне позначення процесів деоксигенації – комплексу заходів, направлених на всемірне зменшення вмісту кисню в металах при їх виплавці з руд, або переплавленні при виготовленні з них сплавів, в умовах земної атмосфери [12], [21].

Звідти цей термін перекочував до зварювальної науки і техніки.

В зварювальній науці і практиці розкисленням називають процес видалення кисню з металу зварювальної ванни шляхом зв'язування його в сполуки, нерозчинні в металі, які видаляються в шлакову фазу і, таким чином, в подальшому не впливають на властивості та якість зварного шва.

Елементи, які в умовах зварювальної ванни (температура, концентрація) здатні зв'язувати кисень називаються розкислювачами.

Спираючись на знання, здобуті з розділу 5, п. 1 цього посібника, використовуючи головний показник окислення будь-якого металу – пружність дисоціації² оксиду цього металу, зобразимо схематично (див. рис. 5.6) процес розкислення, як взаємодію учасників – металу, його оксиду, розкислювача і кисню з газової фази в деякій ізольованій термодинамічній системі.

Зварюваний метал (тобто, метал, який формує зварний шов) позначено Me' . Розкислювачем виступає метал, позначений Me'' .

У лівій частині (а) цього рисунку показана взаємодія обох металів з киснем у випадку, коли вони обидва існують в окремих ізольованих термодинамічних системах, кожній з яких притаманне своє власне значення рівноважного парціального тиску кисню в реакції окислення (пружності дисоціації оксиду): для окислення металу Me' це P'_{O_2} , а для окислення металу Me'' це P''_{O_2} .

При цьому метал, який підлягає розкисленню Me' , повинен мати меншу спорідненість до кисню, ніж метал-розкислювач Me'' . Отже, пружність дисоціації оксиду металу, який підлягає розкисленню P'_{O_2} , повинна бути більшою пружності дисоціації оксиду металу розкислювача P''_{O_2} :

$$P'_{O_2} > P''_{O_2}. \quad (5.326)$$

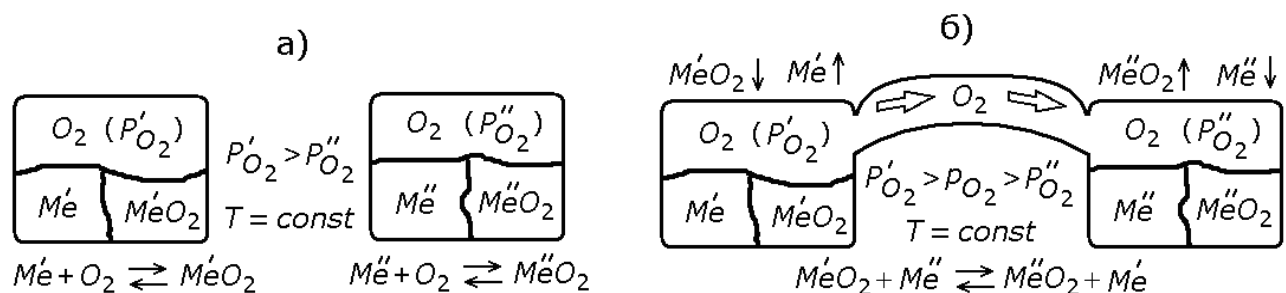


Рис. 5.6. Схема розкислення металу Me' металом Me'' (умовно):

а) схема взаємодій металів з киснем в окремих термодинамічних системах;

б) схема взаємодій металів з киснем при усупільненні газової фази (єдина (об'єднана) термодинамічна система)

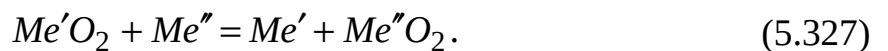
² Нагадаємо ще раз, бо це дуже важливо, пружність дисоціації оксиду певного металу – це рівноважний парціальний тиск кисню в реакції окислення цього металу.

В правій частині рисунку 5.6 (б) термодинамічні системи окислення кожного металу умовно об'єднані в одну систему зі спільною газовою фазою. В цьому випадку кисень ніби перетікає з області з більшим рівноважним тиском (система $Me' - Me'O_2$) в область з меншим рівноважним тиском (система $Me'' - Me''O_2$), парціальний тиск кисню в обох системах вирівнюється.

Але встановлення в об'єднаній системі спільного парціального тиску кисню, тобто, деякого його примусового значення $\bar{p}_{O_2}$, яке вже не буде рівноважним ($P'_{O_2} > \bar{p}_{O_2} > P''_{O_2}$), призведе до того, що рівновага реакцій буде зміщена.

Для системи $Me' - Me'O_2$ зменшення парціального тиску кисню в газовій фазі змістить рівновагу реакції окислення вліво – кількість оксиду зменшиться $Me'O_2 \downarrow$, а кількість металу – збільшиться $Me' \uparrow$.

Для системи $Me'' - Me''O_2$ наслідки будуть протилежними: рівновага цієї реакції зміститься вправо, а це означає, що кількість оксиду збільшиться $Me''O_2 \uparrow$, а кількість металу – зменшиться $Me'' \downarrow$. З точки зору елементарної хімії такі події можуть бути представлені, як звичайна обмінна окислювально-відновна реакція:



В такому вигляді як записана, реакція (5.327) може бути малоімовірною в рідкій фазі, але через взаємодію з газовою фазою початковий і кінцевий стан речовин в реакційній зоні може відповідати саме такому запису [22].

Отже, задекларована вище мета досягається: зменшується концентрація оксиду основного металу $Me'O_2$, який шкодить властивостям зварного шва, за рахунок окислення спеціально доданого в реакційну зону металу Me'' .

Таким чином, відбувається запобігання надмірному окисленню основного металу Me' , що якраз і означає його розкислення. При цьому, звичайно, необхідно, щоб продукт окислення металу-розкислювача $Me''O_2$ не розчинявся в основному металі і безперешкодно видалявся з нього.

Детальніше закономірності розкислення розглянемо на прикладі взаємодій у зварювальній ванні при зварюванні плавленням низьковуглецевої сталі з точки зору запобігання окисленню заліза.

Розглянемо, для спрощення, процес розкислення, як узагальнену окислювально-відновну реакцію оксиду заліза FeO з металом-розкислювачем R (по типу 5.302, див. п. 1 вище):



Різного виду дужками у рівнянні (5.328) позначені різні фази:

[...] – металева фаза; (...) – шлакова фаза.

Як бачимо з запису рівняння, тут вважається, що в одній фазі [металевій] знаходяться залізо Fe (як розчинник), оксид заліза FeO та розкислювач R (розчинені в залізі), а в іншій фазі (шлаковій) знаходиться продукт розкислення – оксид розкислювача RO .

Будемо також вважати, як перше наближення, що і металева, і шлакова фази являють собою досконалі розчини. Таке припущення дасть змогу оперувати не активностями компонентів, загальні аналітичні вирази яких достеменно невідомі, а концентраціями реагуючих речовин. При таких припущеннях для реакції розкислення (5.328), як і для будь-якої іншої хімічної реакції, може бути записана константа рівноваги $(K_C)_R$, виражена через концентрації реагуючих речовин:

$$(K_C)_R = \frac{[Fe] \cdot (RO)}{[FeO] \cdot [R]}, \quad (5.329)$$

де $[Fe]$ – концентрація заліза в металевій фазі;

$[FeO]$ – концентрація оксиду заліза в металевій фазі;

$[R]$ – концентрація розкислювача в металевій фазі;

(RO) – концентрація оксиду розкислювача в шлаковій фазі.

Концентрація елементів-розкислювачів у звичайній низьковуглецевій сталі не перевищує, зазвичай, кількох відсотків (інакше це вже буде не низьковуглецева, а легована сталь), тому можна вважати, що концентрація заліза в мета-

лівій фазі близька до одиниці: $[Fe] \approx 1$. Таке припущення дає змогу дещо спростити вираз для константи рівноваги (5.329):

$$(K_C)_R = \frac{1 \cdot (RO)}{[FeO] \cdot [R]}, \text{ або: } (K_C)_R = \frac{(RO)}{[FeO] \cdot [R]}. \quad (5.330)$$

Тепер із залежності (5.330) знайдемо рівноважну кількість оксиду заліза в зварювальній ванні (тобто його залишок після того, як процес розкислення відбувся):

$$[FeO] = \frac{(RO)}{(K_C)_R \cdot [R]}. \quad (5.331)$$

Проста по формі і незаперечна за змістом щойно виведена залежність (5.331) містить в собі дуже важливу для теорії і практики металургії зварювання сплавів заліза (та й інших металів теж) тезу:

Ніякими хімічними (металургійними) засобами концентрація оксиду заліза в зварювальній ванні не може бути зведена до нуля.

Справді, згідно з наведеними судженнями (залежність 5.331) нульова концентрація оксиду заліза ($[FeO] = 0$) вимагає або рівність нулю чисельника ($(RO) \rightarrow 0$), або нескінченно великого значення знаменника ($[R] \rightarrow \infty$). Перша з цих вимог нездійсненна: якщо реакція розкислення справді відбувається, то концентрація одного з її учасників не може бути рівна нулю: $(RO) \neq 0$. Друга вимога так само нереальна, тому що концентрація розкислювача, як зазначалося вище, не може перевищувати кількох відсотків: $[R] \ll 1,0$, а константа рівноваги є цілком визначена, постійна для заданих умов, фізична величина $(K_C)_R = \text{const}$.

Таким чином, при зварюванні в умовах земної атмосфери (де парціальний тиск кисню все ще складає $p_{O_2} \approx 0,21$ Мол.) сталей, виготовлених в тих же умовах, задачу повністю видалити кисень з реакційної зони зварювання не можна ставити навіть теоретично.

Натомість можливо і потрібно вести мову про шляхи мінімізації кількості кисню, наявного в металі зварного шва. Можливості цього розкриває аналіз ви-

разу (5.331). Згідно з ним залежність концентрації оксиду заліза від концентрації металу-розкислювача $[FeO] = f([R])$, при інших постійних умовах, являє собою гіперболічну функцію: $FeO = (const) \cdot \frac{1}{[R]}$.

На рис. 5.7 схематично представлено кілька таких залежностей для різних елементів-розкислювачів $[R_1]$, $[R_2]$, ..., і т.д., побудованих при деякому постійному значенні температури $T = const$.

Відповідно до властивостей кожного розкислювача, ці криві будуть мати різне положення й кривизну. Горизонтальна пунктирна лінія на цьому рисунку відкреслює вміст оксиду заліза в сталі на рівні максимально допустимого $[FeO]_{don} \leq 0,09\% \text{ мас.}$, що відповідає допустимому вмісту кисню $[O]_{don} \leq 0,02\% \text{ мас.}$, [23].

Як бачимо (рис. 5.7 а), заданий (допустимий) вміст оксиду заліза в металі може бути забезпечений різною концентрацією розкислювача, в залежності від його спорідненості до кисню при заданій температурі $[R_1] < [R_2] < [R_3] < [R_4]$. Справедливо й інше (рис. 5.7 б): різні розкислювачі, при однаковому їх вмісті $[R]_R$ у металевій фазі, здатні забезпечити різну кількість залишкового оксиду заліза: $[FeO]_1 < [FeO]_2 < [FeO]_3 < [FeO]_4$.

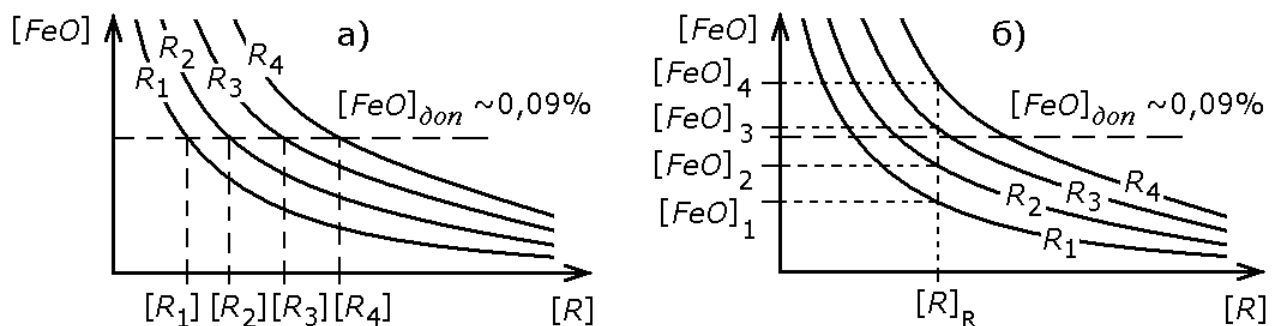


Рис. 5.7. Схема дії розкислювальної здатності елементів

Також з наведеного на рис. 5.7 (а) і рис. 5.7 (б) можемо спостерігати, що концентрації $[R]_R$ розкислювачів R_1 і R_2 достатньо для того, щоб забезпечити вміст оксиду заліза не вищий за допустимий ($[FeO]_1 < [FeO]_{don}$ і

$[FeO]_2 < [FeO]_{don}$), а R_3 і R_4 – навпаки – недостатньо: ($[FeO]_3 > [FeO]_{don}$ і $[FeO]_4 > [FeO]_{don}$). Для того, щоб все ж таки забезпечити з останніми двома розкислювачами допустимий вміст оксиду, їх концентрації доведеться збільшувати: R_3 до рівня принаймні $[R_3]$ і R_4 до рівня принаймні $[R_4]$.

Це явище унормоване в зварювальній науці і техніці спеціальним терміном: «розкислювальна здатність елемента».

Розкислювальною здатністю елемента називається рівноважна кількість кисню (або оксиду заліза) в металі шва, яка при даній температурі відповідає заданій кількості розкислювача.

Очевидно, що чим меншою буде рівноважна кількість кисню в металі тим більшою є розкислювальна здатність елемента. Також очевидним є й те, що дійсне реалістичне значення розкислювальної здатності того чи іншого елемента може показати лише хімічний аналіз металу на вміст кисню чи оксиду. На рис. 5.8 для прикладу наведено інтегровані дослідні дані, [21], [24] розкислювальної здатності деяких елементів в залізі.

Легко бачити, що для забезпечення допустимого рівня кисню в залізі (0,02 % мас.), концентрація марганцю повинна бути $Mn \approx 2,0$ % мас., кремнію $Si \approx 0,1$ % мас, алюмінію $Al \approx 0,015$ % мас, а титану $Ti \leq 0,01$ % мас.

Щоправда, дані, отримані з результатів хімічного аналізу вже затверділих металу і шлаку, які представлені на рис. 5.8, зафіксували стан речей на момент кристалізації металу, тобто при температурі ~ 1800 K.

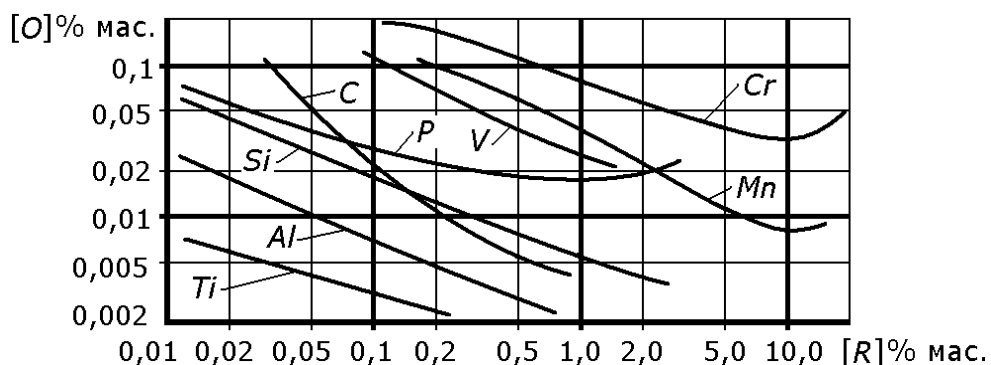
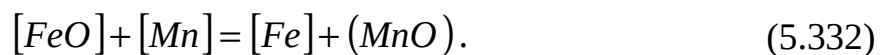


Рис. 5.8. Практична розкислювальна здатність деяких хімічних елементів в залізі

При більших температурах безпосередній хімічний аналіз розплавлених металів і шлаків в процесі їх взаємодії практично неможливий, тому для визначення розкислювальної здатності елементів застосовують розрахункові методи. Такі розрахунки є досить ускладненими й доволі неточними, вони вимагають значних масивів емпіричних даних про активності речовин – учасників реакцій розкислення та про температурні залежності констант рівноваги реакцій розкислення $(K_C)_R$. Останні, в свою чергу, можуть бути використані відомі з металургії розкислення сталей, або визначені розрахунковими методами. Але слід відзначити, що складність процесу і різний ступінь врахування різними авторами супутніх факторів приводять до того, що розбіжності у визначенні констант рівноваги реакцій розкислення досягають іноді 2...4 рази, а іноді й кількох порядків [25].

Для прикладу можемо розглянути реакцію розкислення сталі марганцем:



Розкислювальну здатність марганцю в реакції розкислення (5.332) знайдемо, використавши рівняння (5.331).

Для цього конкретного випадку рівняння (5.331) трансформується в наступний вид:

$$[FeO]_{Mn} = \frac{(MnO)}{(K_C)_{Mn} \cdot [Mn]}, \quad (5.333)$$

де $[FeO]_{Mn}$ – розкислювальна здатність марганцю (рівноважна концентрація оксиду заліза в металевій фазі в реакції розкислення (5.332));

(MnO) – активність оксиду марганцю в шлаковій фазі (може бути рівна його концентрації в шлаку, якщо вважати шлаковий розчин досконалим);

$[Mn]$ – активність марганцю в металевій фазі (теж може використовуватись концентрація, якщо вважати металеву фазу досконалим (або ідеальним) розчином);

$(K_C)_{Mn}$ – константа рівноваги (концентраційна) хімічної реакції розкислення.

Саме останній пункт з наведеного вище – константа рівноваги – і викликає найбільше суперечностей.

Спрощені методики розрахунків констант рівноваги, розглянуті вище (наприклад, ізотерма хімічної реакції ван'т-Гоффа (розділ 3, п. 3.1.2)), формула Уліха (розділ 2, п. 2.6.2), тут неприйнятні з кількох причин.

По-перше, потрібно враховувати агрегатні стани речовин – учасників реакції розкислення: всі вони, зазвичай, знаходяться в рідкій фазі, тобто розплавлені.

По-друге, всі учасники реакції знаходяться в розчинах, отже, реалістичні розрахункові методи потребують даних про прирости ізобарних потенціалів розчинення відповідних речовин. Особливо це стосується розчинення елементів-розкислювачів у залізі. При цьому дані про прирости ізобарних потенціалів розчинення, які є наведені в літературі, фіксуються для деяких конкретних значень концентрацій розчинених елементів (зазвичай, 1 % мас.), що викликає певні застереження до застосування їх для концентрацій розкислювачів, значно відмінних від 1 %.

По-третє, максимальний вміст розчиненого в залізі оксиду заліза не може перевищувати межу розчинності (див. таблицю 5.2). Отже, показник розкислювальної здатності $[FeO]_R$ не може приймати довільних значень. Точніше, він не може бути більшим за максимальну розчинність оксиду заліза при заданій температурі, а може бути лише зменшений, в присутності розкислювача, від межі розчинності оксиду заліза.

Тому розрахункові методи обчислення розкислювальної здатності елементів, засновані на емпіричних формулах «великої» металургії залишимо поза межами даного посібника, особливо, з огляду на те, що вони потребують ще й відомостей про активності, як самих розкислювачів у металевих розчинах, так і продуктів розкислення в шлаках. А активність того чи іншого компонента в шлаку є індивідуальною особливістю саме даного шлаку. Це означає, що скільки

може існувати типів шлаків за участю оксиду умовного розкислювача R_nO_m стільки може бути й різнотипних рівнянь, які виражають константу рівноваги реакції розкислення за участю розкислювача R в кожному конкретному випадку.

Проте, якщо обмежити себе не стільки точним визначенням прогнозованої кількості кисню (чи оксиду заліза) в металі шва, скільки встановленням якісних порівняльних характеристик того чи іншого процесу розкислення за участю різних розкислювачів, тоді можемо використати відомі дані [26], [27] на основі яких можливе порівняння величини розкислювальної здатності елементів, які найбільш часто використовуються як розкислювачі в реакційній зоні зварювання (див. рис. 5.8).

Залежності констант рівноваги реакцій розкислення сталі (заліза) зварювальної ванни від температури наведені нижче, в таблиці 5.4. Там же представлені й розрахункові формули розкислювальної здатності кожного елемента.

Таблиця 5.4

Розрахунки розкислювальної здатності деяких елементів

Розкислювач R	Реакція	Константа рівноваги $\ln(K_C)_R =$	Розкислювальна здатність $[FeO]_R$
Mn	$[FeO] + [Mn] = [Fe] + (MnO)$	$\frac{58190}{T} - 27,4$	$[FeO]_{Mn} = \frac{(MnO)}{(K_C)_{Mn} \cdot [Mn]}$
Si	$2[FeO] + [Si] = 2[Fe] + (SiO_2)$	$\frac{110925}{T} - 46,88$	$[FeO]_{Si} = \sqrt{\left(\frac{SiO_2}{(K_C)_{Si} \cdot [Si]} \right)}$
Ti	$2[FeO] + [Ti] = 2[Fe] + (TiO_2)$	$\frac{70690}{T} - 21,46$	$[FeO]_{Ti} = \sqrt{\left(\frac{TiO_2}{(K_C)_{Ti} \cdot [Ti]} \right)}$
Al	$3[FeO] + 2[Al] = 3[Fe] + (Al_2O_3)$	$\frac{135200}{T} - 33,48$	$[FeO]_{Al} = \sqrt[3]{\frac{(Al_2O_3)}{(K_C)_{Al} \cdot [Al]^2}}$
C	$[FeO] + [C] = [Fe] + (CO)$	$\frac{3546}{T} + 2,7$	$[FeO]_C = \frac{p_{CO}}{(K_C)_C \cdot [C]}$

Специфічність умов у реакційній зоні зварювання і специфічність задач, які повинен вирішувати елемент-розкислювач, диктують список спеціальних

вимог, яким повинні відповідати хімічні елементи при використанні їх в якості розкислювачів:

1. Спорідненість розкислювачів до кисню повинна бути більшою ніж у елементів, які складають сплав, який зварюється (для сталі це залізо, вуглець, або інші легуючі елементи).
2. Продукти розкислення (оксиди розкислювачів) повинні бути нерозчинні в металі зварювальної ванни.
3. Швидкість видалення продуктів розкислення повинна бути значною, враховуючи короткий час існування зварювальної ванни.

Загальна кількість розкислювачів не повинна перевищувати 4 % мас.

5.3.2. Про розкислення вуглецем і розкислення вуглецю

Ще одна проблема розкислення пов'язана з тим, що сталі різних гатунків є, як відомо, сплавами заліза з вуглецем. Тому аналіз окислювально-відновних реакції в реакційній зоні зварювання не можна обмежити лише процесами окислення чи розкислення заліза, але потрібно розглянути й можливу взаємодію кисню з вуглецем.

Вуглець має високу хімічну спорідненість до кисню і при контакті зварювальної ванни з киснем (наприклад, з повітря) окислюється навіть більш інтенсивно ніж залізо. За умов високих температур (2000...3000 К) окислення вуглецю не досягає рівня окислу, але обмежується лише закисом CO (його називають чадним газом):



Закис вуглецю нерозчинний в залізі (в сталі), тому цей газ повинен коагулювати (збиратися в пухирці) і впливати з розплавленого металу на поверхню зварювальної ванни. Час існування зварювальної ванни в розплавленому стані досить невеликий. Тому, якщо процес окислення вуглецю відбувається занадто інтенсивно, утворені пухирці не встигають впливати на поверхню, а залишаються в закристалізованому металі, утворюючи порожнини (пори). Такого роду дефекти зварного шва значно погіршують його експлуатаційні характеристики,

а в ряді випадків є взагалі неприпустимими³. Тому, при зварюванні сталей, в комплексі із запобіганням окисленню заліза необхідно стримувати і окислення вуглецю.

Як при різних температурах можуть справлятися з цією задачею традиційні для реакційної зони зварювання елементи-розкислювачі ілюструє рис. 5.9, де наведено графіки залежностей (в логарифмічній шкалі) розкислювальної здатності деяких елементів в порівнянні з розкислювальною здатністю вуглецю.

При температурі $T = 1800$ К (рис. 5.9, а), що відповідає хвостовій частині зварювальної ванни та її внутрішній поверхні, можемо бачити, що найменші значення рівноважної концентрації оксиду заліза забезпечують такі елементи, як титан Ti , алюміній Al , кремній Si .

Отже, саме вони мають найвищу розкислювальну здатність в цьому випадку і їх наявність в реакційній зоні, навіть у дуже незначних кількостях (0,01...1,0 %), здатна ефективно запобігти окисленню як заліза, так і вуглецю.

При температурі $T = 2400$ К (рис. 5.9, б), яка відповідає приблизно центральній частині зварювальної ванни, найменша кількість оксиду заліза FeO спостерігається при розкисленні його вуглецем, навіть порівняно з традиційними елементами-розкислювачами – титаном і алюмінієм.

Тобто, найвищою (найбільшою, найсильнішою) при цій температурі є розкислювальна здатність вуглецю. Це означає, що першим буде окислюватись саме вуглець. А це таке явище, яке зовсім не потрібне для якісного зварного шва.

Отже, запобігти вигорянню вуглецю з металу з утворенням чадного газу CO не вдасться.

³ Докладніше про пори в зварних швах див. розділ 10.

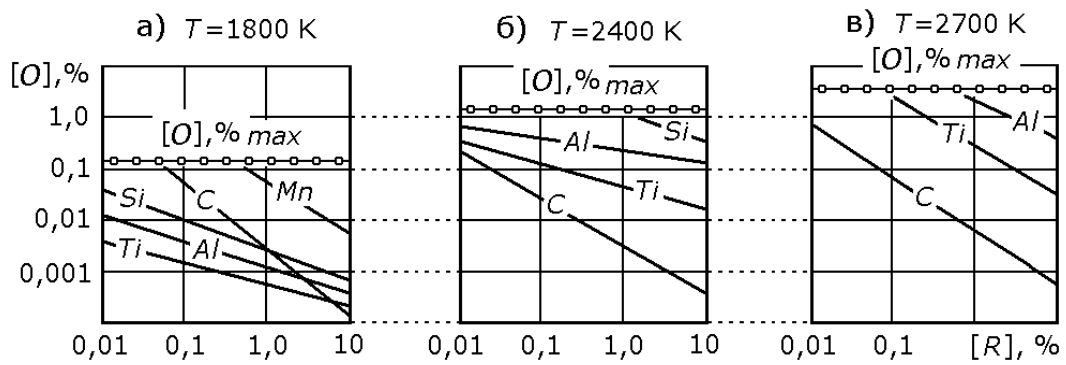


Рис. 5.9. Розкислювальна здатність деяких елементів при різних температурах:

а) внутрішня поверхня зварювальної ванни;
б) центральна частина зварювальної ванни; в) крапля на торці електрода.

При температурі $T = 2700$, а саме така, або дещо більша, температура характерна для краплі розплавленого металу на торці плавкого електрода [28], картина подібна, навіть розрив між розкислювальною здатністю вуглецю та інших елементів збільшується (рис. 5.9, в). Тобто, вуглець буде вигоряти ще ймовірніше і ще інтенсивніше.

Таким чином, при наявності кисню в газовій фазі реакційної зони зварювання, або при наявності оксидів заліза в металі, який зварюється (практика свідчить, що обох цих факторів практично неможливо уникнути при зварюванні в земних умовах), при температурах більших за ~ 2200 К неможливо уникнути реакції окислення вуглецю і утворення чадного газу. Таке явище робить досить ймовірною появу пор в металі, який зварюється. Особливо це стосується зварювання сталей з підвищеним вмістом вуглецю.

З викладеного зрозуміло, що металургійними (хімічними) заходами уникнути шкідливого явища вигорання вуглецю при високих температурах не вдається. Тому для запобігання шкідливому явищу окислення вуглецю, особливо, на стадії краплі електродного металу, плавкі електроди для зварювання (зварювальні дроти) звичайних вуглецевих, або низьколегованих сталей, виготовляють з дуже низькими значеннями вмісту вуглецю [20], [29].

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Чи може бути серед компонентів газової фази реакційної зони зварювання кисень?
2. Якими є джерела надходження кисню до газової фази реакційної зони зварювання?
3. Чи розчиняється кисень в розплавленому металі зварювальної ванни?
4. Чи підлягає процес розчинення кисню в розплавленому металі Закону квадратного кореня (Сівертса)?
5. Якою є максимальна розчинність кисню в рідкому залізі?
6. Якою є максимальна розчинність кисню в твердому залізі?
7. Чи відрізняється розчинність кисню в твердому залізі від його розчинності в рідкому залізі?
8. Які сполуки утворює кисень з залізом?
9. Чи утворює залізо з киснем сполуки стійкі при високих температурах?
10. Які із сполук заліза з киснем стійкі при високих температурах?
11. Який оксид заліза зберігається при температурі до 2000K?
12. Розкажіть основні принципи взаємодії кисню з металом зварювальної ванни.
13. Чи можливе насичення металу зварювальної ванни киснем через наявність на поверхні оксидів?
14. Чи можливе насичення металу зварювальної ванни киснем через наявність оксидів у шлаковій фазі?
15. Чи можливе насичення металу зварювальної ванни киснем шляхом неконтрольованих окислювально-відновлювальних реакцій?
16. Який з шляхів потрапляння кисню в зварювальну ванну найбільш продуктивний?
17. Який з шляхів потрапляння кисню в зварювальну ванну найменш продуктивний?
18. Як впливає наявність кисню в газовій фазі на розчинність кисню в металі зварювальної ванни?
19. Що є головним постачальником кисню в реакційну зону зварювання?

20. Як впливає розчинений кисень на властивості металу зварного шва?
21. Чи можливі до реалізації металургійні шляхи боротьби зі шкідливим впливом кисню на метал зварного шва?
22. Чи можливі до реалізації технологічні шляхи боротьби зі шкідливим впливом кисню на метал зварного шва?
23. Які вам відомі технологічні шляхи мінімізації вмісту кисню в металі зварного шва?
24. Які вам відомі металургійні шляхи мінімізації вмісту кисню в металі зварного шва?
25. Чи для всіх металів кисень є шкідливим учасником реакційної зони?
26. Які закономірності регулюють окислення металевих розплавів з газової фази?
27. Що називають розкисленням?
28. За якими речовинами закріпився термін «розкислювачі».
29. Як впливає парціальний тиск кисню в газовій фазі на процес окислення металу?
30. Що називають пружністю дисоціації оксиду?
31. Що таке є ряд спорідненості елементів до кисню і чому він різний при різних температурах?
32. Як знайти граничну температуру існування оксиду в чистому кисні і в атмосфері?
33. Як змінюється спорідненість металу до кисню при переході цього металу в розчин?
34. Що називають розкислювальною здатністю хімічного елемента?
35. Чи можна однозначно відповісти, який з елементів розкислювачів буде діяти ефективніше: алюміній, кремній, марганець, чи для цього потрібні певні додаткові дані? Якщо потрібні, то які?
36. Які елементи можуть служити розкислювачами при температурі 1800°C?
37. Які елементи можуть служити розкислювачами при температурі 2700°C?
38. Розкажіть про насичення металу зварювальної ванни киснем з газової фази.
39. Як впливає розчинений кисень на властивості металу зварного шва?

40. Як визначити прогнозовану кількість розчиненого кисню в металі зварного шва?
41. Чи впливає випаровування заліза при високих температурах на кількість розчиненого в ньому з газової фази кисню?
42. Якою є максимальна допустима кількість розчиненого кисню в металі зварного шва низьковуглецевої сталі?
43. Чому 0,02 % розчиненого кисню вважається допустимим в металі зварного шва низьковуглецевої сталі?
44. Чи можливо шляхом розкислення повністю видалити розчинений кисень з розплаву зварювальної ванни?
45. Чи можливе окислення вуглецю розчиненим у сталі киснем?
46. Які шкідливі наслідки настають через окислення вуглецю в сталі розчиненим в ній киснем?
47. Які заходи можливо застосувати для запобігання надмірному окисленню вуглецю у зварювальній ванні реакційної зони зварювання?
48. При яких температурах може бути ефективним застосування розкислювачів для запобігання вигорання вуглецю?

СПИСОК ПОСИЛАНЬ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Кириченко В. І. Загальна хімія : навчальний посібник. Київ : Вища школа, 2005. 639 с.
2. Darken, Lawrence S. Gurry, Robert W. Physical Chemistry of Metals. New York, Toronto, London: McGraw-Hill Book Company, Ink., 1953. 582 с.
3. Бенардос Н. Н. Научно-технические изобретения и проекты. Київ : Наукова думка, 1982. 239 с.
4. Славянов Н. Г. Электрическая отливка металлов. М. : Машгиз, 1954, 94 с.
5. Михалічко Б. М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник. Київ : Знання. 2009. 548 с.
6. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л. : Химия. 1978. 467 с.
7. Борнацкий И. И. Теория металлургических процессов. Киев-Донецк : Вища школа. 1978
8. Петров Г. Л., Тумарев А. С. Теория сварочных процессов : с основами физической химии. М. : Высшая школа. 1977. 392 с.
9. Shackleton D. N., Ruckdeschel W. E. Oxygen Transfer during Welding. Metal Construction and British Welding Journal. 1976, vol.7.
10. Рыжонков Д. И. (под ред.) Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989. 486 с.
11. Яцимирський В. К. Фізична хімія рівноважних систем. Київ : Наукова думка, 1992.
12. Явойский В. И. Теория процессов производства стали. М. : Металлургия, 1967. 792 с.
13. Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. М. : Металлургия, 1969. 252 с.
14. Tankins E. S., Goksen N. A. Solubility of oxygen in delta iron \ Trans. Amer. Soc. Metals, 1961, v. 5, № 2. P. 843-852.
15. Доброхотов Н. Н. Применение термодинамики в металлургии. Київ : Наукова думка, 1955. 339 с.
16. Борнацкий И. И. Теория металлургических процессов. Київ-Донецк : Вища школа, 1978. 288 с.
17. Ерохин А. А. Кинетика металлургических процессов дуговой сварки. М. : Машиностроение. 1964
18. Потапов Н. Н, Любавский К. В. К вопросу о взаимодействии металла со шлаком в реакционной зоне при сварке под флюсом // Сварочное производство, 1971, №7. с. 9-11
19. Сефериан Д. Металлургия сварки. М.: Машгиз, 1963. 347 с.

20. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / под ред. Патона Б. Е. М. : Машиностроение, 1974. 768 с.
21. Самарин А. М. Физико-химические основы раскисления стали. М. : Изд-во АН СССР, 1956
- 22 Герасименко Прокіп. Іонна теорія та електрохімічна взаємодія шлаку і металу при виробництві сталі. Київ : Наукова думка, 1966. 147 с.
23. Кох Б. А. Основы термодинамики металлургических процессов сварки. Л. : Судостроение, 1975. 240 с.
24. Чипмен Дж., Даркен Л., и др. Производство стали в основной мартеновской печи (пер. с англ.) М. : Госметаллургиздат, 1959. 502 с.
25. Баталін Г. І., Зіневич Т.М. Термодинаміка розкислення сплавів на основі заліза. Київ : Либідь, 1991. 304 с.
26. Багрянский К. В., Добротина З. А., Хренов К. К. Теория сварочных процессов. Київ. : Вища школа, 1976. 424 с.
27. Теория сварочных процессов / под ред. Фролова В. В. М. : Высшая школа, 1988. 560 с.
28. Походня И. К., Горпенюк В. Н. Влияние режима сварки на температуру капель электродного металла // Автоматическая сварка. 1969. № 8. с. 9-11.
29. Походня И. К., Суптель А. М. : Шлепаков В. Н. Сварка порошковой проволокой. Київ : Наукова думка, 1972. 224 с.

РОЗДІЛ 6. ЗАХИСТ РЕАКЦІЙНОЇ ЗОНИ ЗВАРЮВАННЯ ВІД ПОВІТРЯ

6.1. Про способи захисту реакційної зони зварювання від повітря

Шкідливий вплив атмосферного повітря на властивості розігрітого або розплавленого металу був помічений ще першими виготовлювачами металів і виробів з них на початку Бронзової епохи, ~5000 років тому. З тих часів, приблизно, і провадиться безперервна робота по усуненню такого прикрого явища, або хоча б по мінімізації його шкідливих наслідків [1].

Проста логіка здорового глузду підказує, що можливі три шляхи усунення повітря від взаємодії з розплавленим металом при виконанні зварного шва:

- фізичне усунення будь-якої атмосфери з реакційної зони зварювання – це виконання зварювання в безповітряному просторі (у вакуумі);
- заміщення атмосферного повітря в реакційній зоні зварювання іншим газом, нейтральним, або малоактивним до взаємодій;
- створення цілком штучного середовища, в якому функціонує зварювальна дуга і зварювальна ванна, наприклад, повне ізолювання місця горіння дуги і розплавлення металу спеціальним насипним матеріалом певного складу (він називається «зварювальний флюс», а будучи розплавленим – «шлак»).

Перший з перерахованих способів віднесемо до спеціальних (або екзотичних). Він застосовується успішно (наприклад, при електронно-променевому зварюванні), але через складнощі технологічної реалізації і високу вартість не набув скільки-небудь помітного розповсюдження.

Натомість два останніх – заміщення атмосферного повітря іншим газом та створення штучного захисного середовища, а також їх різноманітні комбінації – використовуються дуже широко, успішно і продуктивно [2]. На них і зупинимось.

Отже, при дуговому зварюванні плавленням застосовувані види захисту реакційної зони зварювання від повітря класифікують наступним чином:

Газовий захист: полягає у фізичному (технологічному) витісненні із зони зварювання атмосферного повітря подачею інших газів.

Газошлаковий захист: полягає у витісненні із зони зварювання атмосферного повітря подачею інших газів, а також, крім того, захист поверхні розплавленого металу створенням на ній захисної плівки з оксидів та солей металів.

Шлаковий захист: полягає у створенні штучним додатковим насипним матеріалом газового пузиря, в якому горить дуга і покриття поверхні розплавленого металу додатковим розплавом цього насипного матеріалу, який створює на ній захисну плівку з оксидів і солей металів.

Якість захисту оцінюють по кількості азоту $[N]$, розчиненого в металі зварного шва, який знаходять там після зварювання. Оскільки металургійні шляхи позбавлення реакційної зони від азоту не досяжні (докладніше див. розділ 4, п. 4.2.2), то кількість залишеного, після виконання зварювання, в металі шва азоту якраз і визначить якість захисту від атмосферного повітря.

Захист реакційної зони від повітря вважається задовільним, якщо концентрація азоту не перевищить граничної величини, визначеної у: $[N] \leq 0,04\%$.

6.2. Газовий захист реакційної зони

Суть газового захисту реакційної зони (його ще називають часто газоелектричним зварюванням) полягає в подачі до зони зварювання інших газів, які б не взаємодіяли з розплавленим при зварюванні металом і своїм напором відтісняли атмосферне повітря, руйнівна шкода якого для зварного шва була показана вище (азот + кисень + водень).

Газовий захист реакційної зони зварювання від атмосферного повітря – найпростіший, найлегше реалізується як технічно, так і технологічно. Він же і був запропонований першим для використання ще отцем-винахідником електродугового зварювання М. М. Бенардосом [3]. Однак цей хід думок великого винахідника не знайшов свого шляху в той час, коли був запропонований. Очевидно, промисловість ще не була готова до сприйняття такого роду винаходу [4].

Газоелектричному зварюванню в такому виді, як знаємо його тепер, ми повинні завдячувати компанії «General Electric», керівництво якої свого часу помітило, що положення на вістрі науково-технічного прогресу дає великі конкурентні переваги і виділило чималу суму грошей (в нинішніх масштабах цінного паритету ~1,0 млрд. доларів на рік) на організацію наукової лабораторії фундаментальних досліджень. Тут це важливо – не прикладних – на потребу сьогодення, а фундаментальних – на далеку перспективу – досліджень.

Лабораторія була створена 1909 року і її, на прохання керівництва, очолив молодий (28 років) кабінетний вчений, доктор фізики, професор Інституту Стівенса у Хобокені Ірвінг Ленгмюр¹ на умовах, що керівництво виділятиме щорічно на функціонування лабораторії обумовлену суму і ніяк не впливатиме на наукову роботу. Теми і завдання визначають самі дослідники.

Це був ризикований крок, але він себе на 1000 % виправдав. Лабораторія прославилась на весь світ: сотні винаходів, десятки відкриттів, Нобелівська премія директору, тощо. На одній лише рекламі себе «General Electric» зекономила більше, ніж потратила на науковців своєї лабораторії.

Отже, у 1920 році, працівник лабораторії «General Electric» П. Александер (Alexander P.P.) запропонував застосувати для захисту зони зварювання від повітря подачу додаткового газу. Чомусь для цього він обрав метанол (метиловий спирт, CH_3OH). Він – по-перше, яд, а по-друге, не особо й захищає – мабуть, це перше, що потрапило під руку. Але це був тільки початок. Далі дотепні винахідники запропонували і дослідили в роботі різноманітні інертні гази, активні гази, плавкий електрод, неплавкий електрод [5], тощо. Особисто І. Ленгмюр придумав неплавкий вольфрамовий електрод з добавками торію, який в рази збільшує електронну емісію і, відповідно, зварювальний струм.

Таким чином, працівники Лабораторії «General Electric» винайшли і впровадили у виробництво цілу галузь зварювальної науки і техніки, причому насті-

¹ Lengmuir Irving 1881 – 1957, з 1909-го до 1957-го року завідувач Наукової лабораторії «General Electric», Нобелівський лауреат 1932 року в галузі хімії, працював над створенням газоелектричного зварювання, плазмового зварювання, придумав саме слово «плазма», розробив і впровадив вольфрамовий електрод з добавками торію (TIG-процес), зварювання в аргоні плавким електродами (MIG-процес), і багато іншого.

льки успішно, що зараз левова частка всіх зварних швів виконується саме газо-електричним зварюванням.

Принципи, покладені П. Александером в основу розробленого ним методу зварювання схематично представлені нижче на рисунку (див. рис. 6.1).

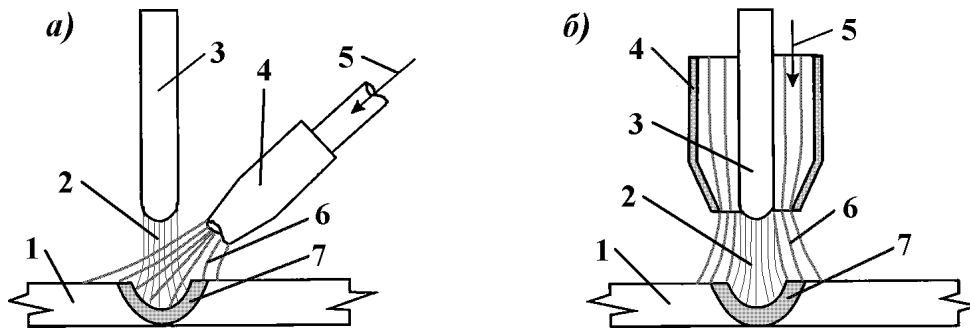


Рис. 6.1. Схема зварювання по способу П. Александера

- а) подача газу опосередкована (з боку); б) подача газу пряма, через центральне сопло;
 1 – зварюваний виріб; 2 – електрична дуга; 3 – електрод; 4 – сопло (насадка/пальник);
 5 – напрямок подачі захисного газу; 6 – захисний газ; 7 – зварний шов.

При зварюванні активних металів (алюміній Al , титан Ti , магній Mg) і їх сплавів, а також для високолегованих сталей застосовують захисні інертні гази (аргон Ar , гелій He) і, в деяких випадках, їх суміші. Інертні гази не взаємодіють з металами і являють собою, так би мовити, еталон – взірець організації захисту реакційної зони зварювання від атмосферного повітря.

Щоправда, при зварюванні «чорних» металів кисень, розчинений в невеликих кількостях в сталі при її виготовленні, вступає у взаємодію з вуглецем, який є складовою всякої сталі, з утворенням чадного газу CO . Чадний газ нерозчинний в залізі – він повинен зібратися в бульбашки (коагулювати) і виплисти на поверхню зварювальної ванни. Надлишковий тиск інертного захисного газу і великий поверхневий натяг металу на границі з інертним середовищем, заважають цьому процесу і в зварюваному металі, після його затвердіння, залишається відносно велика кількість пор.

Таким чином, інертний газ зовсім не являється в цьому випадку ідеальним захисним середовищем. Тому відомо чимало випадків позитивного впливу на якість металу шва застосування сумішей газів, як інертних між собою, так і іне-

ртних з активними. Іноді можна зустріти рекомендації вчених по компонованню потрійних і навіть четверних газових сумішей.

В ряді випадків для захисту реакційної зони зварювання вуглецевих сталей від повітря використовують активні гази, наприклад, вуглекислий газ CO_2 .

При високих температурах можлива дисоціація (розпад) молекул вуглекислого газу CO_2 на закис вуглецю (чадний газ) CO і атомарний кисень O :



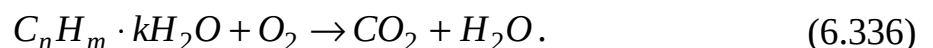
Але чадний газ CO нерозчинний в залізі і не спричиняє йому шкоди, а атомарний кисень має спорідненість до заліза в ~ 10 разів меншу, ніж молекулярний кисень, тому, хоча і має деякий шкідливий вплив на метал зварного шва, але залишає його в межах допусків для невідповідальних конструкцій.

Це дає змогу при мінімальній кількості розкислювачів (наприклад, застосовуючи зварювальний дріт Св08Г2С (2 % Mn , 1 % Si)) забезпечувати належну якість металу зварних швів і для відповідальних конструкцій.

При зварюванні кольорових та благородних металів: міді Cu , платини Pt , паладію Pd , золота Au , срібла Ag , тощо, застосовують в якості захисного середовища, як інертні гази, так і такі активні гази, які не взаємодіють при високих температурах саме з цими металами, наприклад азот N_2 .

Газовий захист створюється, зазвичай, подачею відповідного газу в зону зварювання. Але штучне захисне газове середовище можна створити і при розплавленні і згоранні електродного покриття спеціального складу (електродне покриття органічного типу). В цьому випадку використовуються складні високомолекулярні органічні речовини: крохмаль, борошно, целюлоза, тощо. Найбільш загальну хімічну формулу такого роду речовин можна зобразити схематично так: $C_n H_m \cdot kH_2O$.

Потрапляючи в зварювальну дугу такі речовини згорають з виділенням великої кількості газів (вуглекислого газу CO_2 та парів води H_2O) за схемою:

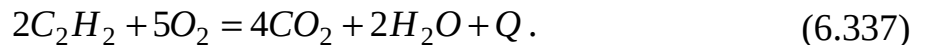


Вуглекислий газ цілком може служити захисним для зварювання вуглецевих сталей, а випари води, хоча й шкодять до певної міри якості металу зварного шва, але, якщо не переобтяжувати виконавців зайвою вибагливістю, то для невідповідальних конструкцій можна таке допустити.

В старі часи, коли через складні обставини бували певні дефіцити матеріалів, з яких виготовляють електродні покриття, електроди з органічним покриттям відіграли важливу роль, як у виробництві зварних конструкцій, так і в ремонтних роботах, особливо в польових умовах військових дій, або сільського господарства [6]. Віддамо їм належне, забувати про це було б неправильно.

Ще один випадок, в якому застосовується газовий захист, який створюється зварювальними матеріалами – це газо-полуменеве зварювання, де джерелом нагрівання є газове полум'я – хімічний процес взаємодії горючого газу (метан, пропан, ацетилен, тощо) з атмосферним киснем [7].

Наприклад, ацетилен C_2H_2 з киснем O_2 інтенсивно взаємодіють з виділенням великої кількості тепла Q за наступною схемою:



В цьому випадку захисними газами служать продукти згоряння – вуглекислий газ CO_2 і вода H_2O . Обидва вони по своїй будові – складні трьохатомні гази. Тому вони практично не розчиняються в металі (особливо, якщо це сплави на основі заліза) і достатньо якісно виконують роль захисту від повітря, звичайно, в межах своїх можливостей, оскільки при високих температурах кожен з них розкладається на складові.

Захисна роль вуглекислого газу CO_2 була докладно розглянута в цьому розділі вище, а стосовно водяної пари, то вона, в свою чергу, в тих же умовах реакційної зони зварювання може дисоціювати на атомарний водень H і гідроксильну групу OH :



Гідроксил OH – досить слабкорозчинна в залізі речовина і практично не впливає на його властивості. А от атомарний водень – навпаки – легкокорозійний в залізі матеріал і, в надмірній кількості, може спричинити велику шкоду металу зварного шва.

Проте, при температурах газового полум'я (до ~ 3000 К [8]) кількість дисоційованої водяної пари ще невелика (див. розділ 3, п. 3.1.5) і відповідно, небагато атомарного водню присутнє в газовій фазі. І це теж створює певні надії, що якість металу зварного шва, захищеного продуктами згоряння ацетилену (як і пропану, чи метану) залишиться задовільною, звісно ж, для невідповідальних зварних конструкцій.

Слід зазначити, що для захисту сталей можливе застосування активних газів, наприклад, широко використовується вуглекислий газ CO_2 .

Теоретично показана можливість зварювання в середовищі різноманітних речовин [9]: етанолу (етилового спирту) $C_2H_5 \cdot OH$, бензину/керосину C_nH_m , аміаку NH_4 , парів води H_2O , водню H_2 , але практично такі екзотичні способи зварювання не використовуються.

6.3. Газошлаковий захист реакційної зони

Комбінований газошлаковий захист застосовується при зварюванні покритим електродом і, в деякій мірі, при зварюванні порошковим дротом.

6.3.1. Застосування покритих електродів для організації газошлакового захисту

Історично склалося так, що перший надійний захист металу шва від повітря було одержано з винаходом покритого електроду.

Покритий зварювальний електрод в такому вигляді, як ми його знаємо тепер (див. рис. 6.2), винайшов і запатентував у 1907 році Шведський винахідник, працівник концерну *ESAB* О. Кьольберг (*O. Kjellberg*) [10] (патент Великобританії №16952).

В ті далекі часи ще не було достатньо надійних способів з'єднання металів зварюванням. Тому, фахівці-технологи концерну *ESAB* для підвищення продуктивності робіт, при виготовленні корпусних конструкцій морських суден, запропонували і впровадили оригінальний комбінований спосіб зварювання/клепання. Листи металу з'єднувались заклепками, головки яких замість кування молотом заплавлялись електродом ручним зварюванням і, крім того, таким же способом виконувались короткі відрізки зварного шва, який теж з'єднував деталі. При цьому використовувався вугільний електрод без захисту – в повітрі (по методу М.М. Бенардоса). Якість наплавленого (розплавленого) металу була, звичайно, заниженою для задовільної.

Для вирішення цієї проблеми і запропонував інженер О. Кьольберг використати плавкий електрод з покриттям (див. рис. 6.2).

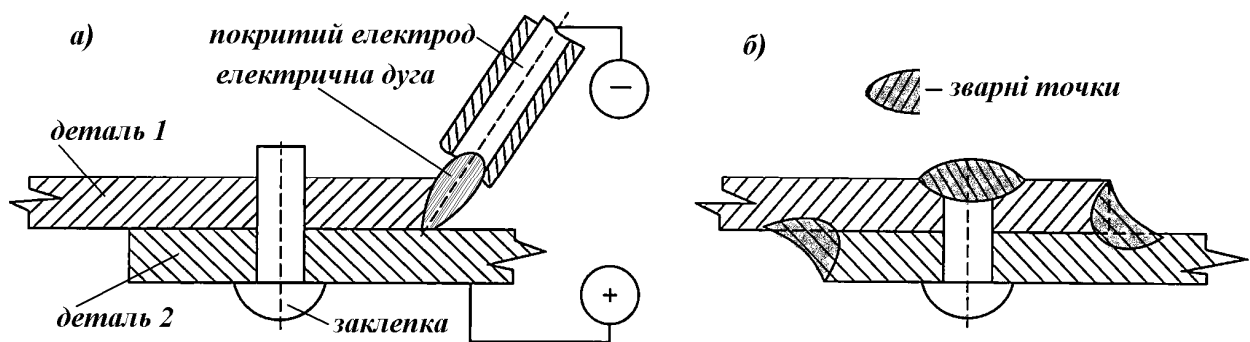


Рис. 6.2. Схема методу зварювання/клепання по О. Кьольбергу

а) перед зварюванням; б) після зварювання.

Так з'явився покритий зварювальний електрод в його нинішньому вигляді, облаштуванні, застосуванні.

Покритий зварювальний електрод складається з металевого стержня та обмазки (електродне покриття), див. рис. 6.3.

Металевий стержень формується з металевого дроту, певного специфічного хімічного складу, відповідного діаметру $d_{ел}$ і певної довжини $L_{ел}$ (діаметр і довжина – нормуються Державними стандартами).

Обмазка являє собою суміш оксидів металів, солей металів, феросплавів (*Fe* 30...70 %, інші: *Mn*, *Si*, *Cr*, *Ni*, *V*, *Ti*, *Nb*, тощо 70...30 %), а також ко-

рисних речовин: в'язучих, стабілізуючих та інших, необхідних для функціонування обмазки та захисту реакційної зони, компонентів.

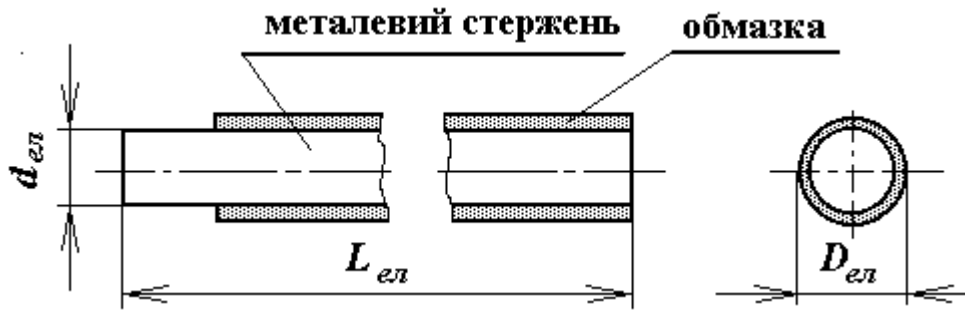


Рис. 6.3. Конструкція зварювального електрода

$d_{ел}$ – діаметр стержня (нормується як діаметр електрода);

$L_{ел}$ – довжина стержня (нормується як довжина електрода);

$D_{ел}$ – габаритний діаметр електрода (не нормується, залежить від виробника);

В складі електродних обмазок широко використовують природні мінерали, як моногамні: марганцева руда (MnO з домішками), пісок (SiO_2 з домішками), мармур ($CaCO_3$), глинозем (Al_2O_3), магнезит ($MgCO_3$), флюорит (плавиковий шпат, CaF_2) тощо, так і полігамні (комплексні): польовий шпат ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), воластоніт ($Ca_3(Si_3O_9)$), перовскит ($CaO \cdot SiO_2$), нефелін ($(Na, K) \cdot AlSiO_4$), ільменіт ($TiO_2 \cdot FeO$) та інші, подібні.

Компоненти електродного покриття та, особливо, їх співвідношення в складі обмазки електрода з давніх давен являють собою таємницю за сімома замками. Вони ретельно патентуються винахідниками і строго-на-строго охороняються в цілковитій таємниці. При цьому патентна документація складається авторами таких винаходів таким чином, щоб не розкривати справжню суть суміші, з якої виготовляється обмазка, але щоб якнайбільше заплутати не лише конкурентів, а й спостерігачів: спеціалістів, науковців, дослідників, пересічних громадян, тощо. Законодавцям вдалося лише змусити винахідників електродів і їх виготовлювачів обов'язково вказувати тип електродного покриття та прогнозовані параметри зварного шва, виконаного «ідеальним зварником» із застосуванням такого електрода.

Тому, справжній, реальний склад обмазки будь-якого електрода не є відомим нікому, крім авторів. Практикам зварювального виробництва знання списку речовин, які входять до складу обмазки, за великим рахунком, не потрібне. Досить, щоб електрод якісно виконував свою функцію зварювання певних матеріалів у певних умовах. А дотичні до зварювальних технологій інженери, дослідники, науковці змушені будувати і розвивати теорії, ґрунтуючись на наявному переліку мінералів, речовин та елементів, які можливі до застосування в тому, чи іншому випадку зварювального процесу, і своїх вподобань щодо того, яким чином можна з'єднати ці компоненти в обмазку електрода з максимальним позитивним ефектом. Отже, про електроди.

Всі компоненти електродного покриття класифікують в залежності від функцій, які вони виконують в реакційній зоні зварювання:

1. Шлакоутворюючі компоненти (створюють розплавлену плівку на поверхні металу, яка ізолює його від атмосфери); це можуть бути:

а) оксиди: лужні: MgO , CaO , Na_2O , K_2O , FeO ;

кислі: SiO_2 , MnO_2 ;

амфотерні: TiO_2 , Al_2O_3 ;

б) солі: CaF_2 , NaF , та інші, подібні, речовини.

2. Газошлакоутворюючі: $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2CO_3 . Сполуки такого типу при нагріванні розкладаються з утворенням газоподібних речовин, наприклад: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow$.

CaO – створює шлаковий захист, CO_2 – газовий захист.

3. Газоутворюючі: це, зазвичай, органічні речовини (мука, целюлоза, крохмаль, декстрин, пластмаси, тощо – будь-які тверді при нормальних умовах високомолекулярні вуглеводні). Вони згоряють в дузі за схемою: $C_nH_m \cdot k(H_2O) \rightarrow CO_2 + H_2O$.

Одночасно такого роду речовини можуть забезпечити покриттю в'язкість та пластичність, необхідну для його формування, нанесення на електродний стержень та надійного утримання на ньому.

4. Розкислюючі елементи – розкислювачі – хімічні елементи, які здатні зв'язувати кисень, наявний в реакційній зоні зварювання, у стійкі при високій температурі сполуки. Виготовлення чистими таких елементів являє собою складну і вартісну задачу, а зберігання їх в чистому вигляді в умовах земної атмосфери – ще важчу задачу. Тому їх виготовляють і додають до складу електродного покриття у вигляді феросплавів – сплавів елементу з залізом, оскільки електроди призначені, зазвичай, для зварювання сталей. Це такі технічні сплави, як: феромарганець $Fe - Mn$, ферокремній $Fe - Si$, фeroалюміній $Fe - Al$, феротитан $Fe - Ti$, тощо.
5. Легуючі елементи нікель Ni , хром Cr , ванадій V , вольфрам W , титан Ti , ніобій Nb та інші. Вони необхідні у випадку, коли склад металу зварного шва, або наплавленого електродом металу повинен відрізнятися від основного металу, або від складу металу електродного стержня, або від них обох. Ці елементи теж додаються до електродного покриття у вигляді феросплавів, загального вигляду $Fe - Me$, де заліза Fe може бути $\sim 30 \dots 70 \%$, а іншого елемента $Me \sim 70 \dots 30 \%$.
6. Модифікуючі елементи (модифікатори) – вони поліпшують структуру наплавленого металу (подрібнюють зернисту структуру зварюваного металу шва, або зміцнюють міжзеренні границі структури, або впливають іншим чином). Це такі елементи як алюміній Al , титан Ti , ванадій V , молібден Mo , тощо. Ці речовини теж додають до складу покриття у вигляді феросплавів $Fe - Me$.

Важливо зазначити, що розкислюючі, легуючі та модифікуючі елементи складаються приблизно з одного списку і можуть відігравати певну роль, залежно від кількості, доданої до електродного покриття. Або можуть бути одночасно і першим, і другим, і третім.

7. Стабілізуючі – додаються до складу електродного покриття для стабілізації горіння дуги. Головні стабілізатори – це елементи, які легко іонізуються (з низьким значенням роботи іонізації). Такі елементи додають

до складу покриття у вигляді сполук, які здатні донести їх до дуги не розпадаючись і не взаємодіючи з іншими речовинами.

Це, зазвичай, оксиди або солі металів першої/другої групи Періодичної таблиці хімічних елементів Маєра-Менделєєва (див. Додаток Ж). Їх ще називають лужно-земельними елементами: Na_2O , K_2O , або Na_2CO_3 , K_2CO_3 , рідше BaO , CaO , тощо.

8. В'язучі – необхідні для зв'язування всіх інших порошкоподібних компонентів у єдину однорідну масу (подібно до замішування тіста) та надання електродному покриттю необхідної пластичності (консистенція глини). Для цього використовуються, зазвичай, складні силікатні комплекси (в народі називаються «рідке скло»): натрієве $SiO_2 \cdot Na_2O \cdot nH_2O$, чи калієве $SiO_2 \cdot K_2O \cdot nH_2O$, або каолін $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, чи декстрин $(C_6H_{10}O_5)_n$.
9. Формуючі (пластифікатори): каолін, декстрин (надають суміші властивості пластиліну), використовуються для полегшення нанесення покриття на стержень під тиском – методом пресування.

6.3.2. Класифікація зварювальних електродів

Зварювальні електроди прийнято класифікувати на класи – за призначенням по напрямках використання, а всередині кожного класу на типи – за призначенням матеріалам, які вони зварюють (наплавляють).

Розрізняють такі класи електродів:

- а) для зварювання низьковуглецевих та низьколегованих сталей;
- б) для зварювання високолегованих сталей;
- в) для виконання наплавочних робіт.

Всередині кожного класу електроди ділять на типи за різними в кожному класі критеріями:

- електроди для зварювання **низьковуглецевих та низьколегованих сталей** ділять на дванадцять типів по міцності металу зварного шва, який виконується цими електродами: від Е-34 до Е-145, де цифра означає гра-

ниці міцності металу шва, виконаного цим електродом «ідеальним» зварником: від 34 кг/мм^2 до 145 кг/мм^2 ;

- електроди для зварювання *високолегованих сталей* ділять по типу основного металу, з яким в цьому випадку повинен бути максимально ідентичний метал зварного шва (для хромонікелевих сталей, для висикомарганцевих сталей, для нікелевих сплавів, і т.д.);
- електроди для *наплавлення* ділять по типу (по хімічному складу) наплавленого металу (корозійно-стійке наплавлення, тверде наплавлення, жаростійке наплавлення і т.п.).

Крім класифікації електродів по класам і типам їх ще класифікують по типу електродного покриття, розуміючи під цим, в основному, хімічний склад покриття², або, правильніше, компонентну базу, яка послужила основою для створення (компонування) цього покриття.

Причому, для наведення якогось пристойного порядку серед електродного господарства, законодавці і нормотворці зобов'язують виготовлювачів електродів вказувати на упаковках електродів клас (тип) компонентної бази, до якого відносяться електроди:

P – рудно-кислі; *Ф* – фтористо-кальцієві; *T* – рутилові;

I – ільменітові; *O* – органічні.

Розглянемо класифікацію електродів по типу покриття:

1. **Рудно-кислі (*P*) покриття** – створені на основі природних руд та інших природних мінералів (без додаткової обробки або очистки).

Рудно-кислі покриття забезпечують, в основному, шлаковий захист реакційної зони зварювання від атмосферного повітря. Тобто, розплавленої електричною дугою кількості обмазки повинно вистачити для того, щоб покрити повністю рідкий метал зварювальної ванни, забезпечивши відсутність контакту з повітрям.

² Хімічний склад покриття, зазвичай, невідомий нікому, крім авторів суміші обмазки.

Основні складові рудно-кислих покриттів такі:

- марганцева руда MnO_2 (основа);
 - пісок SiO_2 ;
 - ільменіт ($TiO_2 + FeO$);
- } шлакоутворюючі;

Крім основних компонентів в рудно-кисле покриття додаються:

- розкислювачі: феросплави $Fe - Mn$, $Fe - Si$, інші;
- стабілізатори: сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 .
- формуючі: рідке скло $SiO_2 \cdot Na_2O \cdot nH_2O$, $SiO_2 \cdot K_2O \cdot nH_2O$.

Для доповнення шлакового захисту газовим, в склад рудно-кислого покриття додають іноді органічні речовини (крохмаль, целюлоза, тощо).

2. Фтористо-кальцієві покриття (Ф) – створені на основі природних мінералів (які потребують додаткової обробки та доочистки).

Фтористо-кальцієві покриття забезпечують комбінований газошлаковий захист реакційної зони зварювання.

Основні складові фтористо-кальцієвих покриттів:

- мармур $CaCO_3$ (основа);
 - флюорит CaF_2 ;
- } газошлакоутворюючі;

Крім основних компонентів у фтористо-кальцієве покриття можуть додаватися:

- розкислювачі: феросплави $Fe - Mn$, $Fe - Si$, $Fe - Ti$, інші;
- стабілізатори: сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 ;
- формуючі: рідке скло $SiO_2 \cdot Na_2O \cdot nH_2O$, $SiO_2 \cdot K_2O \cdot nH_2O$.

3. Рутилові покриття (Т) – створені на основі природних мінералів (які, здебільшого, потребують певної додаткової обробки та доочистки (збагачення)).

Рутилові покриття забезпечують комбінований газошлаковий захист реакційної зони зварювання.

Основні складові рутилових покриттів:

- рутил TiO_2 (основа);
 - флюорит CaF_2 ;
- } шлакоутворюючі;

Крім основних компонентів у рутилові покриття додаються:

- газоутворюючі: карбонати ($CaCO_3$) або органічні речовини (целюлоза, крохмаль, декстрин);
- розкислювачі: феросплави, в основному, $Fe - Mn$, іноді $Fe - Si$;
- стабілізатори: сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 ;
- формуючі: рідке скло $SiO_2 \cdot Na_2O \cdot nH_2O$, $SiO_2 \cdot K_2O \cdot nH_2O$.

В покриття рутилового типу часто додають порошок заліза.

4. Ільменітові покриття (І) – створені на основі природних мінералів, які, здебільшого, не потребують додаткової обробки та доочистки (збагачення).

Ільменітові покриття забезпечують комбінований газошлаковий захист реакційної зони зварювання.

Основні складові ільменітових покриттів:

- ільменіт $TiO_2 \cdot FeO$ (основа);
- шлакоутворююче;

Крім основних компонентів у ільменітові покриття додаються:

- газоутворюючі: карбонати ($CaCO_3$) або органічні речовини (целюлоза, крохмаль, декстрин);
- розкислювачі: феросплави, в основному, $Fe - Mn$, іноді $Fe - Si$;
- стабілізатори: сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 ;
- формуючі: рідке скло $SiO_2 \cdot Na_2O \cdot nH_2O$, $SiO_2 \cdot K_2O \cdot nH_2O$.

5. Органічні покриття (О) – створені на основі органічних речовин.

Органічні покриття забезпечують переважно газовий захист реакційної зони зварювання.

Основні складові органічних покриттів:

- газоутворюючі: целюлоза, крохмаль, борошно, декстрин, тощо.

Крім основних компонентів у органічні покриття іноді можуть додаватися й інші компоненти:

- шлакоутворюючі: FeO , MnO_2 , TiO_2 ;
- розкислювачі: феросплави $Fe - Mn$, $Fe - Si$;
- стабілізатори: сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 .

Як бачимо, не дивлячись на відмінності в складі різних типів покриттів, приблизно однакова сировинна база використовується для їх виготовлення.

Органічне покриття є самий простий і самий дешевий тип покриття. Воно забезпечує задовільний захист від повітря, але наявність серед продуктів розкладу органічних сполук з'єднань водню не дає змоги досягати достатньої якості металу зварних швів. Через це такий тип покриттів вже давно не використовується в промислових масштабах. Але, в польових умовах обмеженої ресурсної та сировинної бази зварювальний електрод для термінових ремонтних робіт, виготовлений з куска дроту, обмазаного бодай тонким шаром борошна, розведеного на воді, або з відходів деревини (тирса), замішаних на крохмалі, який забезпечує стабільне горіння дуги і прийнятну якість зварного шва, може бути надзвичайно корисним – у свій час і на своєму місці.

Рудно-кисле покриття має дещо більшу вартість і виготовляється складніше, але забезпечує досить надійний захист реакційної зони зварювання від повітря. Правда, наявність в ньому великої кількості сполук з високим вмістом кисню приводить часто до перевищення допустимих норм вмісту кисню в металі шва, або потребує додаткової кількості розкислювачів (що, відповідно, збільшує вартість). Зате, рудно-кислий тип покриття відрізняється високою стабільністю горіння дуги, що дає змогу успішно використовувати його для зварювання на змінному струмі. Слід зазначити, що для рудно-кислого типу покриттів в нашій країні недостатня сировинна база – відсутні родовища марганцевої руди MnO_2 достатньої якості (з низьким вмістом сірки та фосфору), а додаткова очистка наявних руд робить використання такого типу покриттів економічно недоцільним.

Фтористо-кальцієве покриття забезпечує найбільш якісний захист реакційної зони зварювання і найвищі показники якості металу шва, особливо в частині боротьби з воднем (CaF_2). Проте такий тип покриттів через наявність в них того ж флюориту (CaF_2) має найгірші показники стабільності горіння дуги і майже завжди вимагає застосування постійного струму.

Рутилове покриття і його різновиди з'явилися як спроба компромісу: поєднати позитивні якості рудно-кислих покриттів з українською сировинною базою – тобто максимально використати наявні в нашій країні руди і мінерали (переважно, титанові). Рутилові покриття досить надійно захищають реакційну зону від повітря і забезпечують цілком задовільні показники стабільності горіння дуги і властивості металу зварного шва. Але обмежені кількості флюориту доводиться застосовувати і в рутилових покриттях для уникнення появи водню в реакційній зоні, особливо, при зварюванні металу, покритого іржею.

Ільменітове покриття було винайдене і впроваджене, як спроба вдосконалень:

- а) здешевити електрод, виключивши процедури додаткової обробки компонентів;
- б) застосувати наявний у нашій країні у великій кількості природний мінерал ільменіт $\text{TiO}_2 \cdot \text{FeO}$, який легко добувається і не містить шкідливих домішок фосфору та сірки.

Іноді, для запобігання надмірному вигорянню розкислювачів з покриття, використовують електродний стержень з металу, легованого невеликою кількістю розкислювачів (до 2,0 % марганцю і до 1,0 % кремнію).

Також, для підвищення стійкості проти утворення пор, до складу ільменітової обмазки можуть додаватися невеликі кількості флюориту CaF_2 .

Але, у випадку виконання цих умов, це вже буде покращений електрод (з індексом «К»), який втратить основну свою перевагу – відносно низьку вартість.

Наведена класифікація електродних покриттів відображає скоріше історичний шлях їхньої розробки [11], ніж справжній стан речей. Покриття сучас-

них електродів часто містять в собі компоненти, віднесені вище теорією до різних типів, а жорстка конкуренція між виробниками електродів (в Україні виробляється до 80 тисяч тон електродів на рік і ще приблизно до 15 тисяч тон імпортується) вимагає все нових і нових розробок.

Важливу роль у загальному комплексі властивостей електрода відіграє кількість нанесеного на стержень покриття. Його не повинно бути надто мало, бо тоді не буде забезпечено надійний захист. Його не повинно бути й надто багато, бо тоді воно може не встигати розплавлятися теплом зварювальної дуги.

Кількість (товщину) покриття визначають з умов:

- з одного боку – забезпечити надійне переплавлення обмазки електрода дугою в ході зварювального процесу;
- з другого боку – забезпечення надійності захисту реакційної зони зварювання від атмосферного повітря.

Першу з умов контролюють по відсутності в шлаку і в розплавленому металі часток нерозплавленого покриття – їх добре помітно, якщо вони є, після зварювання в холодному шлаку і в твердому, після кристалізації, металі (звичайно ж, шляхом металографічних досліджень).

Другу умову контролюють по кількості розчиненого в металі зварного шва азоту $[N]$ % мас. Зварний шов вважається якісним, міцним і працездатним (при інших рівних умовах), якщо показник розчиненого азоту не перевищує межу $[N] \leq 0,04\%$ мас. [12].

Товщина покриття електрода обмазкою справді впливає на кількість розчиненого в металі шва азоту. Це ілюструє графік, наведений нижче на рисунку (див. рис. 6.4). Досліди виконувались на електродах діаметром 3 мм і 4 мм [13].

Я бачимо з графіка (рис. 6.4) кількість розчиненого азоту різко зменшується зі збільшенням товщини покриття від 0,5 мм до 1,0 мм, а потім, з подальшим збільшенням товщини покриття, залишається практично незмінною. Але, досягаючи гранично допустимої межі в 0,04 % мас.

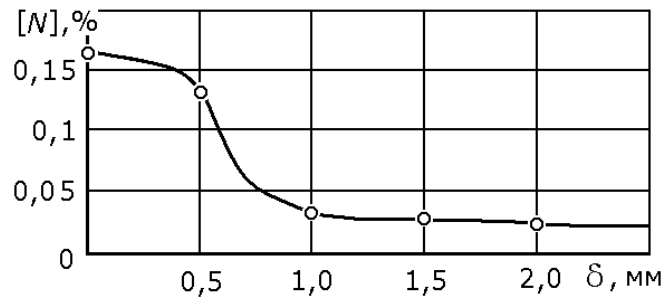


Рис. 6.4. Залежність кількості азоту в металі зварного шва від товщини електродного покриття

$[N]$ – концентрація азоту в металі (низьковуглецева сталь), % мас.;

δ – товщина електродного покриття, мм.

Отже, допустимий вміст азоту, а, значить, і оптимальні механічні властивості металу шва досягаються вже при товщині покриття електроду величиною 1,0 мм. Подальше збільшення товщини покриття недоцільне і саме такою його величиною обмежуються виготовлювачі зварювальних електродів, за винятком того, що для електродів, діаметром меншим за 3,0 мм, товщина покриття може бути дещо зменшена, а для електродів, діаметром більшим за 4,0 мм, товщина покриття може бути дещо збільшена.

6.3.3. Застосування порошкового дроту для організації газошлакового захисту

Порошковий дріт, вірніше, те, що ми зараз називаємо цим терміном, з'явився (був винайдений) у спробах механізувати і автоматизувати процес зварювання покритим електродом. Покритий електрод був надзвичайно успішним винаходом на шляху виконання якісних зварних з'єднань. Уже до початку 30-х років минулого (XX) століття зварювальні електроди забезпечували достатньо високу якість металу зварних швів при відносно невисокій вартості самого електрода.

За винятком кількох дрібниць – ця висока якість забезпечувалась при ручному дуговому зварюванні:

а) суб'єктивними факторами: кваліфікацією зварника, його працездатністю, настроєм в момент виконання шва, відсутністю похмільного синдрому, тощо;

б) об'єктивними факторами: якість створюється, коли горить дуга, плавиться електрод, формується зварний шов. Це приблизно 1,5...2,0 хвилини. Потім процес переривається – електрод згорів. Зварник міняє електрод. Процедура

непроста. Потрібно викинути огарок, ретельно очистити місце зупинки від шлаку, вставити новий електрод і почати новий процес з місця зупинки. А час іде – пройшло ще 1,5...2,0 хвилини (і це в кращому випадку, тому що оскільки зупинка вже сталася, то зварник може запалити цигарку, пожувати жуйку, випити кави, задуматись про стан міжнародної політики і т.д., і т.п. – в будь-якому випадку продуктивності праці кінець!).

Наведене ілюструє хід думок вдосконалювачів зварювального процесу:

а) суб'єктивний фактор відносно легко долається автоматизацією – достатньо придумати пристрій, який тримав би електрод, підтримував постійну довжину дуги і здатний був проводити робочий торець електрода (де горить дуга) вздовж шва. Такі апарати були відомі вже у 20-х роках минулого століття. Точніше, перший з них був представлений компанією «General Electric» ще у 1919 році [14].

б) об'єктивний фактор – вирішується застосуванням спеціальних касетних пристроїв, в які заряджаються обойми з електродами [15]. Такий пристрій розробляв на початках своєї творчої діяльності (1938 р.) В.І. Дятлов – знаменитий потім український теоретик металургії зварювання, першовідкривач принципу саморегулювання зварювальної дуги, винахідник зварювальних флюсів [16].

Здавалося б усе просто – зарядив касету в апарат і зварюй автоматично покритими електродами, не переймаючись проблемами головного болю зварника після вчорашнього, і т.ін.... Але ні.

Виявилось, що автомати здатні працювати лише в лабораторії та на виставці. Проблема зупинок процесу всякий раз, коли відбувається заміна електроду виявилась невирішовною. Очистка місця зупинки від шлаку, перед початком роботи нового електрода, засобам автоматизації не піддається. А відсутність такої очистки приводить до утворення в шві шлакових включень і робить його невідповідним стандартам якості, або взагалі непридатним.

Проблему вирішує застосування безкінечної довжини електрода – дроту. Скручений в бухту металевий дріт, який безперервно подається в зону дуги,

може бути як завгодно довгим і цілковито ліквідує зупинки процесу – не потрібно міняти електрод [17].

Але як сумістити безкінечну, або дуже велику, довжину електрода з проблемою струмопідводу і з проблемою присутності на ньому матеріалів обмазки, які, власне, й забезпечують якість металу зварного шва?

Пошуки відповіді на це питання продовжувались протягом ~10...15 років.

«General Electric», США, (див. рис. 6.5, а) у 1920 році запропонували зварювальний дріт складного профілю – рельєфний. В складках рельєфу ховалась шихта, подібна до обмазки електрода, а виступи рельєфу використовувались для захоплення роликми подавального механізму і для струмопідводу. Чудові результати були досягнуті в лабораторії.

На практиці все виявилося сумно: висока вартість дроту (додатковий прокатний стан) і низька технологічність – суттєва частина шихти обвалювалася з дроту при змотуванні-перемотуванні і під час транспортування. Тим не менш, такий спосіб недовгий час застосовувався на виробництвах.

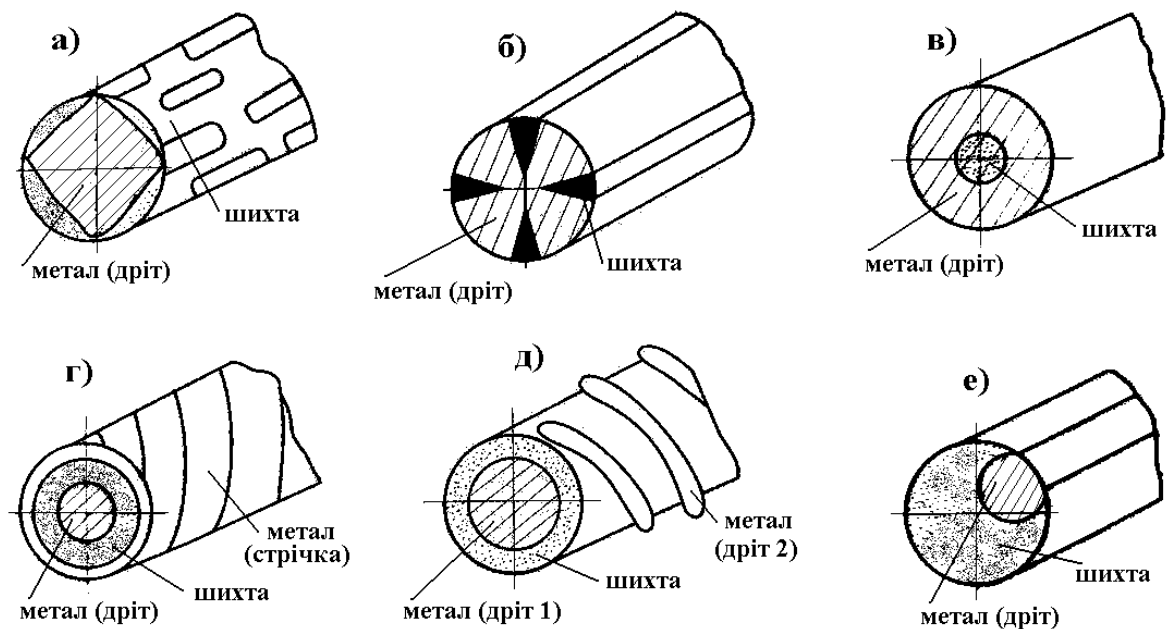


Рис. 6.5. Схеми порошкових дротів із захисними і шлакоутворюючими речовинами

а) «General Electric»; б) патент В. Сарацена (Франція); в) «Böhler»;
г) «General Electric»; д) «Murex»; е) «Welding Wire, Ltd»

Винахідник В. Сарацен (Франція) (див. рис. 6.5, б) у 1927 році запропонував конструкцію дроту з канавками, які заповнювались шихтою. Отримавши відповідний патент, наполегливо впроваджував свій винахід і в Європі, і в США. На жаль, недоліки спостерігались такі ж самі – додатковий прокатний стан для вироблення канавок в дроті + крихка шихта, яка вивалювалась при згинанні-розгинанні дроту. Додалось ще й те, що канавки невеликого об'єму – туди фізично неможливо закласти достатню для захисту кількість шихти.

«Böhler», Німеччина, (див. рис. 6.5, в) у 1923 році впроваджували дріт необмеженої довжини з наповнювачем всередині. Проблемою було – як помістити наповнювач всередину? Для цього у вертикальну форму великого діаметру поміщали трубу ~ вдвоє меншого діаметру, наповнену шихтою. Простір між внутрішньою трубою і стінками форми заливали розплавленим металом. Після затвердіння і охолодження, зливки прокатували у дріт, на звичайних для цього прокатних станах, до необхідного діаметра (4...7 мм). При цьому весь час прокатування шихта знаходилась всередині зливки, витягуючись разом з ним у дріт. Цей спосіб мав свої, специфічні недоліки: надто мало шихти вдавалось помістити у дріт (не більше 4...6 % маси дроту) і у шихті неможливо було використати компоненти, які не витримували температуру розплавленої сталі, якою заливали форму при виготовленні заготовки дроту. Проте, деякий час такий зварювальний матеріал використовували в промислових масштабах.

«General Electric», США, (див. рис. 6.5, г) у 1925 році запропонували ще один варіант дроту з наповнювачем: дріт з обмазкою зовні обмотували металевією стрічкою. Це, до певної міри, стримувало обмазку від розсипання з центрального стержня. Але виникали нові недоліки – неможливо забезпечити належне затискання дроту такої конструкції в ролики подавального механізму. Крім того, через тонку стрічку, якою обгорнений дріт неможливо забезпечити достатньо високий рівень зварювального струму.

«Murex», США, (див. рис. 6.5, д) у 1930 році використовували свій патент (оскільки ніхто не продав їм ліцензію і власники технологій відмовились продавати готову продукцію), оригінальність якого полягала в тому, що дріт з обмаз-

кою обгортався не стрічкою, а іншим дротом, значно меншого діаметру $\sim 0,5 \dots 1,0$ мм (для забезпечення підводу струму). Спосіб мав право на існування і використовувався, але обмежено – через ті ж самі недоліки, вже описані вище.

«*Welding Wire, Ltd.*», США, (див. рис. 6.5, е) у 1924 році запатентувала зварювальний дріт оригінальної конфігурації, в якій тонкий металевий сердечник обгортався пресованою шихтою. Зрозуміло з рисунка (рис. 6.5, е), що така конструкція мало працездатна, з огляду на великі труднощі, як з транспортуванням дроту роликami (неможливо достатньо сильно притиснути ролик – руйнується обмазка), так і з підводом струму.

Найбільшими оригіналами в плані захисту реакційної зони зварювання від повітря при механізованому зварюванні дротом в ті часи виявились хлопці з відомих компанії «*Elin GmbH*», Австрія, 1928 рік. Вони успішно продавали користувачам механізований апарат під іменем «*Tornado*» [18], який для зварювання використовував звичайний дріт, без всякого захисту, але був оснащений механізмом, який обгортав дріт, безпосередньо перед подачею в дугу, стрічкою цупкого паперу. Папір (целюлоза), згоряючи в дузі, створював досить непоганий газовий захист, що явно і відчутно покращувало якість металу зварного шва.

Не залишились в стороні від цих пошуків оптимального варіанту і українські зварники, об'єднані Є. О. Патоном у 1934 році в Інститут електричного зварювання. Вони, того ж, 1934 року запропонували свою конструкцію зварювального дроту посиленої конфігурації з наповнювачем (обмазкою), який імітував обмазку електрода (див. рис. 6.6). Дріт при цьому виготовлявся з спеціального прокату хрестоподібної форми. А проміжки між гілками хреста заповнювались шихтою. Подавальний механізм виконувався таким чином, щоб кілька послідовних пар роликів розташовувались з обертальним зсувом на 90 градусів кожна, захоплюючи дріт достатньо щільно і міцно, щоб можна було використовувати великий зварювальний струм (до 400 А в лабораторії).

Очевидно зі схеми на рис. 6.6, що цьому варіанту самозахисного дроту притаманні всі перелічені вище недоліки – і руйнування обмазки при скручуванні/розкручуванні бухти дроту, і проблеми підведенням електричного струму.

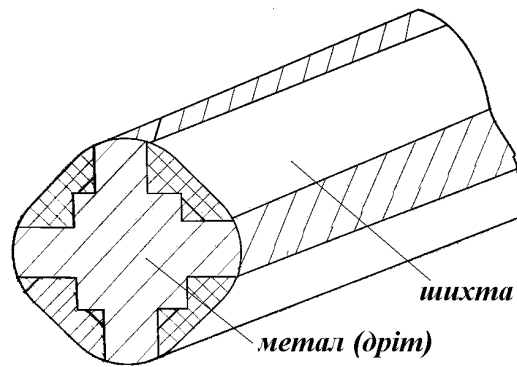


Рис. 6.6. Схема електродного дроту хрестоподібного перетину з наповнювачем, розробка ІЕЗ ім. Є.О. Патона

Найбільшу винахідливість у справі застосування самозахисного зварювального дроту проявила все ж компанія «*General Electric*». Її фахівці ще 1923-го року сконструювали і, ще через п'ять років, запустили в роботу механізований пристрій для зварювання, в якому використовувалась звичайна металева стрічка, якою оббивають дерев'яні ящики. З цієї стрічки механізм, в процесі подачі її в дугу, формував спіральну трубку, в яку засипалась з окремої ємності шихта, подібна до електродного покриття, і таким конгломератом виконувалось зварювання в автоматичному режимі. Тобто, прототип порошкового дроту формувався безпосередньо у зварювальному апараті в процесі виконання шва.

Знадобилось ще п'ять років спостережень за роботою таких апаратів, щоб вже наступне покоління інженерів здогадалося, що можна не спалювати отриманий продукт негайно в дузі для виконання зварного шва, а забирати готовим, скручувати в бухти і поставляти споживачам, при цьому на порядок спростивши (і здешевивши) сам зварювальний апарат.

Так був винайдений порошковий дріт у сучасному його розумінні.

Викладена тут драматична історія спроб і помилок розробок і застосування самозахисного дроту призначена показати – яким насправді буває складним і тернистим шлях винаходу речі, яка тепер сприймається як звичайна. І, навіть, дивно – невже цього не можна було додуматись одразу? Отже:

Порошковий дріт [19] являє собою оболонку зі сталеної стрічки, виготовлену методом вальцювання і заповнену всередині захисними компонентами (шихтою) (див. Рис. 6.7).

Винахідливі інженери досягли неабиякого рівня мистецтва, конфігуруючи різноманітні профілі порошкових дротів в надії покращити збереження шихти в оболонці, та захист реакційної зони в умовах дефіциту, як шихти всередині (малий діаметр дроту), так і металу для заповнення зазору (тонка стрічка).

Тому, можемо спостерігати, як прості трубчасті профілі (рис. 6.7, а, б), так і складні: з одним загином (рис. 6.7, в), з двома загинами (рис. 6.7, г) і, навіть, двошарові (рис. 6.7, д).

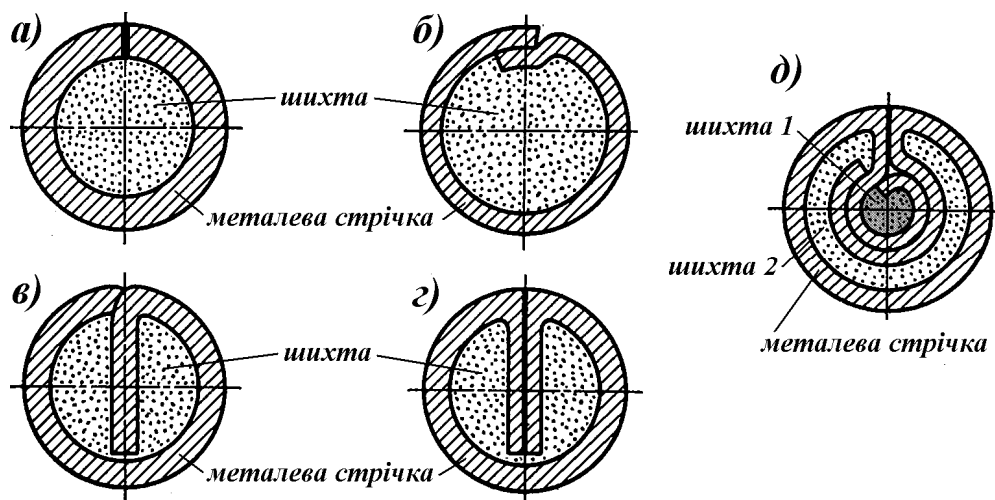


Рис. 6.7. Поперечний перетин порошкових дротів різних конфігурацій (схематично)

а), б) – простий трубчастий; в) з одним загином оболонки; г) з двома загинами оболонки; д) з двома шарами шихти.

На двошаровому профілі слід зупинитись окремо, тому що така складна форма конфігурації порошкового дроту дає змогу використати шихту принципово різного складу в шарі наповнення 1 (зовнішньому) і в шарі наповнення 2 (внутрішньому), рис. 6.7, д. Це створює надзвичайно широкі можливості для технологів зварювального виробництва komponувати різноманітні, часто агресивні одна до одної (якщо їх безпосередньо змішати) речовини. А це, в свою чергу, відкриває широкий простір для управління як складом наплавленого металу, так і його якістю.

Склад шихти порошкових дротів базується, зазвичай, на тій же компонентній базі, що й електродні покриття. Але в цьому випадку є та особливість, що кількість захисних компонентів у шихті не повинна перевищувати ~20 % мас. Решта – це порошок заліза, тому що кількості металу в тонкостінній оболонці

дроту не вистачає на те, щоб якісно заповнити зварним швом зазор між зварюваними деталями. При цьому відносна маса шихти в дроті може складати в межах 15...45 % мас.

Природно, що тільки газошлаковий тип захисту є єдино можливим у випадку зварювання порошковим дротом. Газошлаковий захист прийняттого виду найкраще можуть продукувати карбонати (солі вугільної кислоти), загальна формула $MeCO_3$, які при нагріванні розкладаються, утворюючи оксид MeO і вуглекислий газ CO_2 за загальною схемою:



Оксид металу створює шлак, який покриває собою розплавлений метал, захищаючи його від атмосферного повітря, а вуглекислий газ, в свою чергу, створює газовий захист реакційної зони. Це явище вже розглядалось детально у попередніх розділах.

Тому, саме карбонати є основною складовою частиною шихти порошкового дроту. Крім них до складу шихти додають в невеликій кількості розкислюючі, стабілізуючі та модифікуючі елементи – такого ж самого сорту, що й в електродних покриттях

Якість захисту місця зварювання порошковим дротом оцінюють, як і в інших, подібних, випадках, за вмістом розчиненого в металі зварного шва азоту, який є зручним маркером чистоти реакційної зони від повітря, оскільки не вступає у взаємодію з іншими компонентами і, таким чином, його вміст у металі шва після зварювання не спотворюється хімічними (металургійними) факторами. Як і у випадку зварювання покритими електродами, рівень розчиненого в металі шва азоту, менший за 0,04 % мас. вважається достатнім для оголошення металу зварного шва задовільної якості: $[N] \leq 0,04 \%$.

Нижче, на рисунку 6.8, показано залежності кількості розчиненого в металі шва азоту від напруги на дузі (фактично від довжини дуги, бо між ними прямо пропорційний зв'язок) у випадках різного вмісту карбонату кальцію в шихті.

Неважко спостерегти на рис. 6.8, що:

- а) збільшення напруги на дузі, а отже, довжини дуги призводить до збільшення кількості розчиненого в металі зварного шва азоту;
- б) збільшення кількості карбонату кальцію в шихті призводить до зменшення кількості розчиненого в металі шва азоту (лінія 2 в усіх своїх значеннях пролягає нижче лінії 1;
- в) рівень розчиненого в металі шва азоту залишається в межах допуску $[N] \leq 0,04 \%$ в достатньо широких межах зміни як довжини дуги, так і кількості доданого компоненту – карбонату кальцію CaCO_3 .

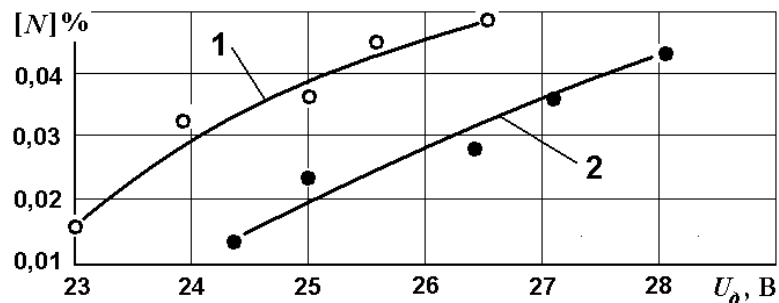


Рис. 6.8. Вплив довжини дуги, при зварюванні порошковим дротом, на кількість розчиненого в металі шва азоту в залежності від кількості карбонату кальцію

- 1 – 2,2 % мас. карбонату кальцію (CaCO_3) в шихті порошкового дроту;
- 2 – 4,5 % мас. карбонату кальцію (CaCO_3) в шихті порошкового дроту.

Правильно підібране співвідношення газошлакоутворюючих, розкислюючих та інших компонентів дає змогу виконувати зварні шви порошковим дротом в повітрі без будь-якого іншого додаткового захисту. Щоправда, достатньої надійності (незалежності від кваліфікації зварника, або несприйнятливості до випадкових збурень, тощо) досягнути таким способом зварювання так і не вдалося [20]. Натомість, широкого поширення набула практика зварювання порошковими дротами в середовищі захисних газів і їх комбінацій – використовуючи, таким чином, все той же комбінований газошлаковий захист реакційної зони зварювання.

6.4. Шлаковий захист реакційної зони

Захист поверхні розігрітого, чи розплавленого, металу підручними речовинами був застосований ще в стародавні часи, як при виробленні металів з руд, так і при виготовленні виробів з них. Особливо це стосувалося ковальського ремесла. Історики розказують, що посипання поверхні металу, при куванні, глиною, піском, попелом, і т.п. матеріалами застосовувалось ковалями різних епох і у різних, часто дуже віддалених одне від одного, місцях за приблизно однаковими технологіями ще з давніх давен (раніше ~3000 року до Р.Х.).

Тому не дивно, що ще винахідник зварювання плавким електродом Н.Г. Славянов в одній зі своїх ранніх робіт (1888 рік) запропонував застосовувати насипку на місце зварювання підручних матеріалів, як от: глини, піску, битої цегли, цементу, тощо [3]. Ідея була запатентована і на довгий час забута.

Тим часом розвиток зварювального виробництва (інтенсифікований від початку ХХ століття – всі готувалися до війни) вимагав відповідного прогресу. Конструктори розробляли, технологи впроваджували механізовані та автоматизовані системи зварювання із застосуванням, як штучних електродів, які дискретно подавались з касет, так і дротяних та стрічкових електродів безперервної подачі. Паралельно вдосконалювались засоби автоматичного підтримання довжини дуги.

І вже 1919-го року «*General Electric*» запустили на ринок автоматичний апарат для зварювання дротом безперервної подачі діаметром 3...5 мм, струмом до 700А. Але, Увага! – без будь-якого захисту зони зварювання – в повітрі.

Звичайно, якість такого зварного шва була заниженою навіть при виготовленні залізних бочок – головного засобу перевезення вантажів у ті часи³.

І Наукова лабораторія «*General Electric*» під керівництвом І Ленгмюра докладала чималих зусиль для виправлення ситуації. За 10 років після впровадження цього беззахисного автомата вони придумали порошковий дріт, газоелектричне зварювання, плазмове зварювання, автоматику запалювання дуги,

³ Лише заводи «*Thyssen AG*» виготовляли 3 мільйони 200-літрових бочок на рік. До речі, спосіб вимірювання кількості нафти бочками (барелями) походить саме з тих часів.

закінчення шва (заварка кратера), але не здогадались посипати вздовж шва хоча б пісок (SiO_2).

Слідом за флагманом й інші дослідники/винахідники звернули на ту ж саму стежку. Лабораторія зварювання заводу «Більшовик» у Києві, керована Є.О. Патоном представила 1931-го року комісії НКПС зварювальний автомат, який виконував шви дротом хрестоподібного профілю із зовнішнім заповненням [21]. Показ пройшов успішно, виробнича робота – ні. Шихта погано трималась на дроті, якість шва була мало передбачуваною у виробничих умовах.

Важливо зазначити, що з середини 30-х років XX століття привид нової війни, а потім і сама війна накладали певні особливості на розвиток технік і технологій – всі хоча б трохи щось значущі наукові та дослідні роботи в усіх країнах були строго засекречені і розвивались відірвані одна від одною, практично самостійно. Тому, коли постала необхідність, в багатьох країнах майже одночасно і незалежно з'явилися апарати і технології для зварювання зі шлаковим захистом зони зварювання (під флюсом).

Один з перших випадків такого роду зафіксувала австрійська фірма «*Elin GmbH*». Ще з 1930-го року вони пропонували виробникам механізований апарат, який виконував зварювання вугільним електродом в повітрі, з подачею окремого присадкового дроту, але ще й з подачею в зону зварювання целюлози (дотепні винахідники використовували тирсу з лісопилки) для створення газового захисту. Прийнято вважати, що це і є перший випадок зварювання під флюсом, але ще не шлаковий захист.

Перші спроби справжнього шлакового захисту (під флюсом) зони зварювання слід віднести до 1932-го року (див. рис. 6.9):.

Саме тоді «*National Tube Division, Ltd*», США, застосувала подачу порошкового матеріалу, подібного за складом до електродного покриття, разом зі зварювальним дротом. Винахідники назвали свій метод «*Unionarc*» (див. рис.6.9) і успішно застосували його при виготовленні морських суден, військового призначення (звісно ж, в обстановці строгої секретності).

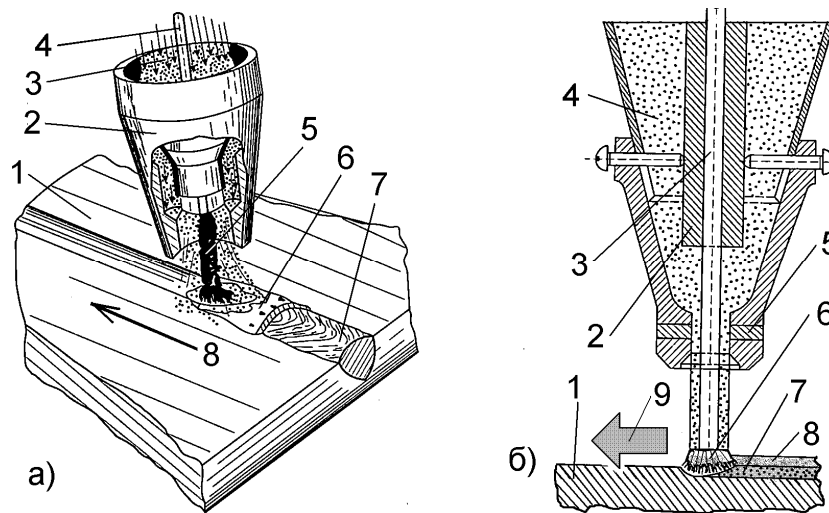


Рис. 6.9. Схема зварювання «Unionarc»

- а) з підводом газу і флюсу: 1 – зварюваний виріб; 2 – сопло; 3 – потік газу з флюсом;
4 – зварювальний дріт; 5 – електрична дуга; 6 – шлак; 7 – зварний шов;
8 – напрям зварювання.
- б) з магнітним притягуванням флюсу: 1 – зварюваний виріб; 2 – мундштук; 3 – зварювальний дріт; 4 – флюс; 5 – магніт; 6 – електрична дуга; 7 – зварний шов;
8 – шлак; 9 – напрям зварювання.

Спосіб зварювання «Unionarc» передбачав два варіанти компонування:

а) подача захисного середовища (газу і флюсу одночасно) в область горіння дуги (рис. 6.9, а) для створення як газового, так і шлакового захисного середовища;

б) подача флюсу в зону дуги захопленням його зварювальним дротом, який намагнічувався спеціальними магнітами, розташованими поблизу струмопідведення.

Обидва різновиди «Unionarc» також ще не можуть вважатися справжнім чисто шлаковим захистом реакційної зони, але вже дуже близько біля нього.

Тим часом, Лабораторія зварювання заводу «Більшовик» з 34 працівниками в Києві перетворюється на Інститут електрозварювання (ІЕЗ) під керівництвом Є.О. Патона, там же, в Києві, з 300 працівників (1934 рік).

Місцева зварювальна легенда стверджує [22], що перед Є.О. Патonom жорстко було поставлено завдання: за всяку ціну розробити ефективний, дешевий і надійний спосіб механізованого високопродуктивного зварювання сталей для виготовлення спеціальних зварних конструкцій (скоро – війна!).

Відповідно, Є.О., у властивій йому манері суворого керівника, притис відповідальних працівників – досягнути поставленої задачі негайно, тепер і тут.

Треба було щось придумати. Все зарубіжне – засекречене. Підглядіти, підслухати неможливо – розвідка таким не займається. Перенапружені мізки плавляться. Робота стоїть. Рішень нема. Патон злиться. В ті буремні часи – у випадку невдачі всіх розстріляють. Або в трудовий табір – на перевиховання. Працівники зажурились. Журбу гасили відомим способом універсальним засобом. Тому в кутку лабораторії накопичилась чимала купа пустих пляшок. На щастя, вірніше, на щастя в ту купу впало щось важке і побило пляшки. І тут хтось з присутніх ляпнув – чи не насипати б те бите скло⁴ на майбутній шов – щоб дуга горіла в розплавленому склі.

Спробували – і ошелешені призадумались – отримали ідеальний зварний шов! Легенда стверджує, що саме так був винайдений спосіб зварювання під флюсом – який забезпечує чисто шлаковий захист реакційної зони зварювання. Електрична дуга горить у шлаковому пузирі не контактуючи з повітрям взагалі – чого й треба було досягнути (див. рис. 6.10). Нарешті досягнуто було головного у захисті реакційної зони – повне гарантоване витіснення повітря. До початку II Світової війни були розроблені і флюси, і апарати для зварювання. Це дозволило значно підвищити і продуктивність праці, і якість швів.

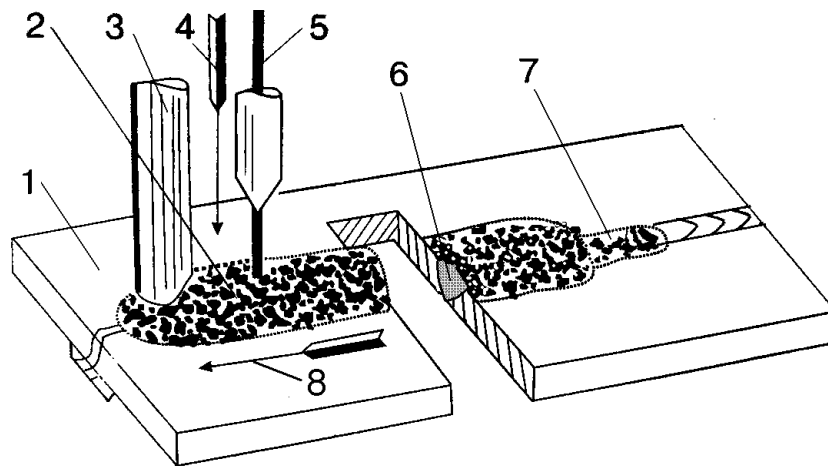


Рис. 6.10. Схема електродугового зварювання під флюсом

- 1 – зварюваний виріб; 2 – флюс; 3 – пристрій для подачі флюсу;
4 – напрямок подачі флюсу і дроту (електрод); 5 – зварювальний дріт; 6 – зварний шов;
7 – шлакова корка; 8 – напрямок зварювання⁵.

Аналогічних результатів, паралельно і незалежно досягнули й інші розро-

⁴ Звичайне скло (в тому числі й пляшкове) містить в своєму складі в основному кремнезем SiO_2

⁵ Електрична дуга не позначена на рис. 6.10, тому що вона горить під флюсом – у газовому пузирі – її не видно.

бники в інших країнах: «Elin GmbH» в Європі, «Linde», «General Electric» в США. Питання про пріоритетність не розглядалося, оскільки розробники провадили свої роботи секретно і не обмінювалися інформацією.

Зварювання під шаром флюсу забезпечує найкращий захист від атмосфери, але його організація потребує такої кількості шлакоутворюючих компонентів (флюсу), що його доводиться подавати в зону зварювання окремо від зварювального дроту (див. рис. 6.10, поз. 3). При достатньої кількості флюсу, він, у розплавленому стані, покриває всю поверхню рідкого металу зварювальної ванни, і дуга горить у газовому бульбашці повністю ізолювана від атмосфери (див. рис. 6.11). Тиск газів дуги врівноважує насипну вагу флюсу, підтримується стабільний газовий бульбашка, в якому горить дуга.

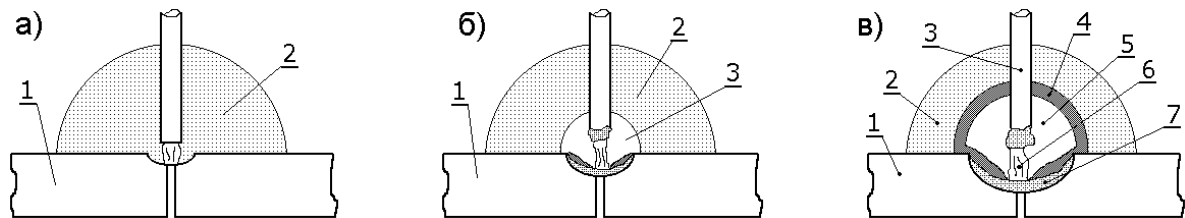


Рис. 6.11. Схема утворення газового бульбашки при зварюванні під флюсом

- а) початок дугового процесу; б) утворення і зростання газового бульбашки;
 в) утворення оболонки з розплавленого флюсу (шлаку) навколо газового бульбашки і над розплавленим металом:
 1 – зварюваний (основний) метал; 2 – зварювальний флюс (насипний матеріал);
 3 – плавкий електрод (зварювальний дріт); 4 – шлак (розплавлений флюс): складає зовнішню оболонку газового бульбашки та покриває зварювальну ванну; 5 – газовий бульбашка;
 6 – електрична дуга; 7 – зварювальна ванна.

Надмірний тиск газів у бульбашці, утворених випаровуванням компонентів реакційної зони при інтенсивній тепловій дії дуги, призводить до практично повної ізоляції газового бульбашки від атмосфери. Всі взаємодії, які визначають якість зварного шва та його параметри відбуваються в цьому випадку між розплавленим металом зварювальної ванни і штучною газовою фазою, створеною з випарувань компонентів реакційної зони та між рідким металом і шлаковою фазою.

Таким чином, шлакова фаза у випадку шлакового захисту від атмосферного повітря, набуває особливого значення, тому потребує особливого розгляду, на який в даному посібнику виділяється окремий розділ (розділ 7).

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ДО РОЗДІЛУ 6

1. Чи сприяє контакт з повітрям покращенню якості металу зварного шва?
2. Які гази з повітря найбільше шкодять металу зварного шва?
3. Які можливі шляхи усунення повітря від взаємодії з розплавленим металом при виконанні зварного шва?
4. Які види захисту металу зварювальної ванни від повітря ви знаєте?
5. Який показник застосовують для характеристики якості та надійності захисту металу зварного шва від повітря?
6. Чому саме вміст азоту в металі шва прийняли за об'єктивний показник захисту металу від повітря при зварюванні, а не інший газ із атмосфери?
7. Розкажіть про газовий захист реакційної зони зварювання.
8. При яких способах зварювання застосовується газовий захист реакційної зони зварювання?
9. Які гази можуть виконувати роль захисних при зварюванні?
10. Для яких способів зварювання використовують інертні захисні гази?
11. Для яких способів зварювання використовують активні захисні гази?
12. Які гази захищають реакційну зону зварювання при газо-полуменевому зварюванні?
13. Розкажіть про газошлаковий захист реакційної зони зварювання від повітря.
14. При яких способах зварювання застосовується газошлаковий захист реакційної зони зварювання?
15. Як влаштований зварювальний покритий електрод?
16. Які головні інгредієнти входять до складу електродних покриттів?
17. Як класифікують компоненти електродних покриттів?
18. Як класифікують зварювальні електроди?
19. Які компоненти входять до складу рудно-кислих електродних покриттів?
20. Які компоненти входять до складу фтористо-кальцієвих електродних покриттів?
21. Які компоненти входять до складу рутилових електродних покриттів?
22. Які компоненти входять до складу органічних електродних покриттів?
23. Чому до складу електродних покриттів додають елементи-розкислювачі?

24. Як впливає товщина електродного покриття на якість захисту реакційної зони зварювання від повітря?
25. Яка товщина покриття електроду вважається достатньою для надійного захисту реакційної зони зварювання від повітря?
26. Чому неможливо виготовити і застосувати покритий електрод необмеженої довжини?
27. Який вид захисту реакційної зони зварювання формує порошковий дріт?
28. Як впливає довжина дуги на якість захисту від повітря при зварюванні порошковим дротом?
29. Як впливає кількість карбонату кальцію в шихті порошкового дроту на якість захисту від повітря?
30. В чому полягає суть шлакового захисту реакційної зони зварювання?
31. Чи відбувається контакт реакційної зони зварювання з повітрям при шлаковому захисті?
32. Чому не відбувається контакту реакційної зони зварювання з повітрям при шлаковому захисті?
33. Який із способів захисту реакційної зони зварювання від повітря забезпечує найкращі результати?
34. Чому ще й досі застосовуються способи зварювання, які забезпечують захист реакційної зони зварювання від повітря, гірший від шлакового?

СПИСОК ПОСИЛАНЬ ДО РОЗДІЛУ 6

1. Winterton K. 5000 B.C. 1963 A.D. : A brief history of Welding technology // Weld And Metal Fabric. 1963. №2. P. 276
2. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / под ред. Патона Б.Е. М. : Машиностроение, 1974. 768 с.
3. Бенардос Н.Н. Научно-технические изобретения и проекты. Київ : Наукова думка, 1982. 239 с.
4. Корниенко А.Н. История сварки XV – середина XIX вв. . Київ : Феникс, 2004. 212 с.
5. Alexander P.P. Arc welding in hydrogen and other gases. // G.E. Review. 1926. №29. P. 169-171
6. Крючковский Н.Н. Производство электродов для дуговой сварки. М. : Машгиз, 1953. 180 с.
7. Клебанов Н.Н. Газовая сварка и резка металлов. М. : Машгиз, 1947. 239 с.
8. Хренов К.К. Сварка, резка и пайка металлов. М. : Машгиз, 1952. 384 с.
9. Теория сварочных процессов / под ред. Фролова В.В. М. : Высшая школа, 1988. 560 с.
10. Kjolberg O. Elektrisches schweissen. // ESAB-Schriften. 1967. №53. S. 2-4
11. Simonson R.D. The history of welding // Monticello Books, Morton Grove, Illinois, 1969. P. 420
12. Ерохин А.А. Основы сварки плавлением. М. : Машгиз, 1973. 448 с.
13. Багрянский К.В., Добротина З.А. Хренов К.К. Теория сварочных процессов. Київ : Вища школа, 1976. 424 с.
14. Viall E. Electric Welding. New York, 1921. 218 P.
15. Levee L.R. Automatic welding with heavily coated electrodes // JAWS. 1932. №11. P. 29-36
16. Дятлов В.І., Слущька Т.М., Фрумін І.І. Автоматичне зварювання стрижневими електродами великого діаметра. Київ : Вид-во АН УРСР, 1938. 48 с.
17. Devoe R.N. Development and research in welding. // JAWS. 1927. №4. P. 55-59
18. Automatic tractor type Tornado. // Electrical World. 1928. №13. P. 667
19. Походня И.К., Суптель А.М. Механизированная сварка открытой дугой порошковой проволокой // Автоматическая сварка. 1959. №11. с. 3-12
20. Походня И.К., Суптель А.М., Шлепаков В.Н. Сварка порошковой проволокой. Київ : Наукова думка, 1972. 224 с
21. Чеканов А.А. История автоматической электросварки. М. : Из-во АН СССР, 1963. 159 с.
22. Матійко М.М. Розвиток дугового електрозварювання на Україні. Вид-во АН УРСР, 1960. 155 с.

РОЗДІЛ 7. Шлаковий захист металу зварювальної ванни. Основи теорій взаємодії шлак-метал

7.1. Зварювальні флюси. Характеристики і класифікації

7.1.1. Флюси і шлаки. Загальні характеристики

Шлакова фаза формується з розплавлених компонентів електродного покриття чи флюсу та продуктів взаємодії цих компонентів між собою та з газовою фазою і розплавленим металом зварювальної ванни (див. рис. 7.1). Шлакова фаза грає допоміжну роль при комбінованому газошлаковому захисті у способах зварювання покритим електродом або порошковим дротом і головну, визначальну, роль при зварюванні під флюсом [1].

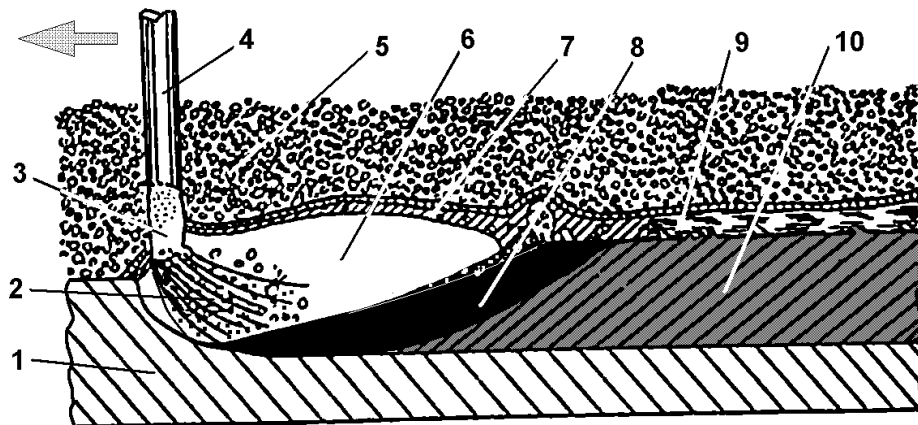


Рис. 7.1. Схема шлакового захисту. Механізоване зварювання під флюсом

- 1 – зварюваний виріб (основний метал; 2 – електрична дуга; 3 – крапля розплавленого металу на торці електрода; 4 – електрод (зварювальний дріт); 5 – зварювальний флюс;
6 – газовий пузир; 7 – розплавлений шлак оболонки газового пузиря;
8 – розплавлений метал зварювальної ванни; 9 – шлакова корка; 10 – зварний шов;
← - напрямок зварювання.

Тому шлакову фазу та її взаємодію з металом зварювальної ванни розглянемо на прикладі зварювальних флюсів.

Флюсом (зварювальним) називається насипний матеріал, який подається в зону зварювання окремо від дроту, і повністю ізолює реакційну зону зварювання від атмосфери (див. рис. 7.1). Газова фаза, в якій горить дуга, утворюється

при цьому з випаруваних компонентів флюсу та випарів металу зварювальної ванни, випарів крапель електродного металу.

Так сталося історично, що будучи виготовленим, цей зварювальний матеріал називається «флюс», а будучи розплавленим – називається «шлак». Затверділий після охолодження шлак іменують окремим терміном – «шлакова корка».

Зварювальні флюси являють собою суміш оксидів і солей, отриману переплавленням або механічним змішуванням з наступним гранулюванням.

Для виготовлення зварювальних флюсів застосовується приблизно та ж сама компонентна база, що й для виготовлення і електродних покриттів, і шихти порошкових дротів – природні мінерали – прості: марганцева руда (MnO з домішками), пісок (SiO_2 з домішками), мармур ($CaCO_3$), глинозем (Al_2O_3), магнезит ($MgCO_3$), тощо, та комплексні: польовий шпат ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), воластоніт ($Ca_3(Si_3O_9)$), перовскит ($CaO \cdot SiO_2$), нефелін ($(Na,K) \cdot AlSiO_4$), ільменіт ($TiO_2 \cdot FeO$) та інші, подібні [2].

Крім того, у зварювальні флюси можуть додаватися й інші, корисні для процесу зварювання, компоненти. Наприклад, у флюси, які не переплавляються при виготовленні, додають феросплави (Fe 30...70 % + 70...30 % на вибір: Mn , Si , Cr , Ni , V , Ti , Nb , і т. ін.) та інші речовини: стабілізуючі (поташ, K_2CO_3), в'язучі (каолін, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), тощо.

Після виготовлення як переплавленням (з подальшою грануляцією), так і простим змішуванням компонентів, флюси являють собою сипучий зернистий матеріал з розміром крупинок 1,0...4,0 мм.

Інтенсивний розвиток зварювальної індустрії та зростаючий виробничий попит призвели до того, що зараз виробництво флюсів сягнуло десятків тисяч тон на рік. Виробництвом флюсів зайняті по світу сотні підприємств і виготовляють вони номенклатуру з багатьох сотень марок флюсів. Охопити весь сонм такого явища, як зварювальний флюс, надзвичайно важко, тому тут обмежимося лише найбільш загальними характеристиками.

7.1.2. Класифікації зварювальних флюсів

Зварювальні флюси класифікують різними способами, розглянемо головні з них.

1. За способом виготовлення:

Плавлені флюси – виготовляються розплавленням компонентів і гранулюються виливанням розплаву у воду.

Керамічні флюси – виготовляються у вигляді порошку, а для утворення гранул перемішуються з в'язкими компонентами (, наприклад, рідке скло).

Спечені флюси – виготовляються аналогічно до керамічних, але, після перемішування з в'язкою речовиною, спікаються в печах при температурі 200...400°C.

Скатані (окатані) флюси – виготовляються у вигляді порошку, але порошкова суміш не перемішується з в'язкою речовиною, а закатується в гранули з в'язкої речовини (утворюються скляні кульки, наповнені, власне, флюсом).

2. За призначенням:

- а) для низьковуглецевих та низьколегованих сталей;
- б) для високолегованих сталей;
- в) для кольорових металів і їх сплавів;
- г) для наплавочних робіт.

3. За хімічним складом (за вмістом вагомих компонентів):

- а) висококремністі $SiO_2 \approx 35...50 \%$;
- б) низькокремністі $SiO_2 < 35 \%$;
- в) безкремністі $SiO_2 < 5 \%$;
- г) високомарганцеві $MnO > 5 \%$;
- д) низькомарганцеві $MnO > 1...5 \%$;
- е) безкисневі (безоксидні) – такі, що складаються тільки з солей (наприклад, флюс АНФ–5: $75 \% CaF_2 + 25 \% NaF$).

За хімічним складом флюси також грубо ділять на кислі та лужні. Для цього виводять, наприклад, деякий умовний показник кислотності K і обчис-

люють його, як співвідношення суми кислотних окислів у складі флюсу до суми лужних окислів:

$$K = \frac{(SiO_2) + \dots \text{кислі оксиди}}{(CaO) + \dots \text{лужні оксиди}}.$$

Вираховуючи цей показник, не завжди зрозуміло куди записати амфотерні окисли, наприклад, TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , які залежно від середовища можуть проявляти або кислотні, або лужні властивості. Тому, показник кислотності є досить умовним і не визначає властивості шлаку, хоча точно відомо, що кислі та лужні шлаки по різному взаємодіють з металом [3].

Існує й інша методика, яка набула ширшого застосування. Вона ґрунтується на тому, що оскільки з розплавленим металом зварювальної ванни при контакті з розплавом шлаку, взаємодіють, переважно, кислі оксиди (SiO_2 , MnO , тощо), та й взаємодія з такими кислими оксидами найбільше впливає на склад металу шва, частіше для характеристики флюсу застосовують показник лужності (B) – як, грубо кажучи, зворотний до показника кислотності – відношення суми лужних оксидів до суми кислотних оксидів [4]:

$$B = \frac{(CaO) + \dots \text{лужні оксиди}}{(SiO_2) + \dots \text{кислі оксиди}}.$$

Потім, взявши за основу показник лужності флюсу, здійснюються спроби обчислити фізико-хімічні показники активності¹ кислотних компонентів у середовищі тієї, чи іншої лужності, у взаємодії з металом і, таким чином, спрогнозувати можливий, або ймовірний, хімічний склад наплавленого металу.

Проблема тут полягає в тому, що властивості кислотності чи лужності велика кількість амфотерних, і близьких до них, оксидів проявляє в більшій, чи в меншій, мірі, залежно від того – в якому середовищі знаходиться – в лужному, чи в кислотному. Це призводить до суперечок серед теоретиків – з яким коефіцієнтом вставляти у формулу для обчислення показника лужності процентний вміст кожного компоненту у флюсі.

¹ Мається на увазі хімічна активність компонента – аналог концентрації в реальному розчині (докладніше про це див. розділ 2, п. 2.4.3)

В дослідженнях різних авторів можна зустріти до десятка різних формул для обчислення лужності зварювального флюсу. Всі вони підтверджуються експериментами. І всі вони працюють на позитив, але кожне у своїх, певних умовах. Полеміка з цього приводу виходить далеко за межі даного посібника і тут не наводиться. Допитливих доправимо до джерел [4]. А тут наведемо признану такою, яка задовольняє більшість, формулу Міжнародного інституту зварювання (МІЗ, IWI) для розрахунку лужності флюсу B_{IWI} :

$$B_{IWI} = \frac{(CaO + MgO + CaF_2 + 0,5 \cdot (MnO + FeO))}{(SiO_2 + 0,5 \cdot (Al_2O_3 + TiO_2))}, \quad (7.340)$$

де символи речовин означають їх процентний вміст у флюсі, (% мас.).

Формула показника лужності флюсу МІЗ (7.340) хороша тим, що вона красива. І нікому не заважає. Вона містить більшість основних компонентів, які можна зустріти у складі зварювальних флюсів. Якщо флюс містить компонент, якого немає у формулі (7.340), автори флюсу, або його дослідники, самотужки вводять такий компонент у формулу, обґрунтовуючи на свій розсуд як положення цього компоненту (в чисельнику, чи в знаменнику), так і коефіцієнт, з яким він там присутній.

Ряд дослідників, на підставі обробки великих масивів дослідних даних, пропонують залежності [5], по формі подібні до рівняння (7.340), але по суті уточнені, як збільшеною кількістю компонентів, так і коефіцієнтами, які враховують вплив кожного. Наприклад, одна з таких залежностей [18] має наступний вигляд:

$$B_{II} = \frac{0,0178 \cdot CaO + 0,0125 \cdot MgO + 0,013 \cdot CaF_2 + 0,016 \cdot Na_2O + 0,106 \cdot K_2O + 0,007}{0,0166 \cdot SiO_2 + 0,5(0,01 \cdot Al_2O_3 + 0,0125 \cdot TiO_2 + 0,008 \cdot ZrO_2)} \times \\ \times (MnO + FeO)$$

в якій символи речовин означають їх процентний вміст у флюсі, (% мас.);

B_{II} – показник лужності флюсу (шлаку).

Далі автори методики пропонують визначати активності компонентів флюсу (шлаку) у взаємодії з металом, застосовуючи отримане значення показ-

ника лужності B_{Π} . Наприклад, активність оксиду кремнію (кремнезему) пропонується визначати в цьому випадку із залежності:

$$a_{\text{SiO}_2} = \frac{(\text{SiO}_2)}{100 \cdot B_{\Pi}},$$

де a_{SiO_2} – активність кремнезему у флюсі (шлаку);

(SiO_2) – вміст кремнезему у флюсі (шлаку), % мас.;

B_{Π} – розрахунковий показник лужності флюсу (шлаку).

Такі методи існують і заслуговують на розвиток, але широкого застосування не знайшли, оскільки не являють собою скільки-небудь завершені теорії, підтверджені аналітичними викладками, але скоріше більше, або менше, вдалу обробку масивів дослідних даних, успішних лише в межах цих масивів.

Показник лужності не нормується і його обчислення не є обов'язковим. Але серед фахівців зварювальної науки і технології прийнято вважати корисним наявність серед інших характеристик флюсу також і його показника лужності. Відповідно, якщо показник лужності певного флюсу більше одиниці – він вважається лужним – з відповідним прогнозуванням активностей його компонентів. І навпаки – якщо показник лужності менше одиниці, флюс вважається кислотним – теж з відповідним прогнозуванням його взаємодії з металом.

Слід особливо зазначити, що взаємодія шлаку і металу відбувається на поверхні розділу шлак-метал і визначається не стільки хімічним складом шлаку, скільки його структурою, тобто внутрішньою будовою шлаку.

7.2. Про структуру шлаків

Шлак є результатом переплавлення зварювального флюсу теплом дуги у реакційній зоні зварювання. При цьому він, у більших чи менших об'ємах, зберігає в рідкому стані те впорядковане розташування атомів, яке мало місце в тих кристалічних початкових матеріалах, з яких виготовлено флюс [4], [6]. Тому, щоб підібратися до тлумачення структури шлаків, необхідно спочатку роз-

глянути структуру твердого шлаку, який кристалізувався (затвердів) після взаємодії з металом.

При цьому будемо виходимо з таких передумов [7]:

- окисли і солі, з яких формується флюс (шлак) в твердому вигляді мають кристалічну будову;
- структура рідини копіює в мікрооб'ємах структуру твердого агрегатного стану, яку він має в макрооб'ємах;

Для кристалічної будови тіла характерно строго впорядковане розташування часток (атомів, молекул, іонів), яке зберігається у відносно досить великих об'ємах речовини. Така властивість кристалічної будови називається дальній порядок розташування часток.

Будучи розплавленим, тіло, яке мало в твердому стані кристалічну будову, зберігає до деякої міри своє строго впорядковане розташування часток, але уже тільки в мікрооб'ємах. Така властивість рідини називається ближній порядок розташування часток [6].

7.2.1. Про типи хімічного зв'язку між частками

Тип кристалічної структури тіла і розміри його кристалів визначаються типом зв'язку між частками. Він може бути *іонний, ковалентний, молекулярний чи металічний* [8].

Іонний зв'язок обумовлений електростатичною взаємодією між позитивно зарядженими іонами (катіонами) і негативно зарядженими іонами (аніонами).

Іонний зв'язок виникає при зближенні атомів, які мають значну різницю в спорідненості до своїх валентних електронів.

Валентні електрони атома з меншою спорідненістю переходять до іншого атома – з більшою спорідненістю, а іони, які при цьому утворились – притягуються – так виникає іонний зв'язок. Здатність атомів утворювати іонний зв'язок характеризує спеціальна величина: електровід'ємність.

За визначенням Лайнуса Полінга² електровід'ємність (яку він сам і придумав) ($E_{(-)}$) – це середня арифметична величина між потенціалом відриву електрона від атома і потенціалом приєднання електрона до того ж атома:

$$E_{(-)} = \frac{U_i^{+} + U_i^{-}}{2}, \quad (7.341)$$

де U_i^{+} – потенціал відриву електрона від атома;

U_i^{-} – потенціал приєднання електрона до атома.

Примітка: не плутати з потенціалом деіонізації: якщо U_i^{+} – це потенціал іонізації у звичному розумінні, то U_i^{-} – це теж потенціал іонізації, але приєднання електрона до того ж нейтрального атома з перетворенням його на негативно заряджений іон.

Ковалентний зв'язок – виникає, коли зовнішні валентні електрони стають спільними для атомів, які об'єднуються і рухаються по спільній орбіті.

Молекулярний зв'язок – обумовлений силами електростатичної взаємодії між крупними взаємно поляризованими молекулами (диполями).

Металічний зв'язок – характерний для металів, чий атоми мають слабкий зв'язок з зовнішніми електронами. При цьому всі атоми іонізовані: іони займають вузли кристалічної ґратки, а всі зовнішні електрони – спільні (усуспільнені або «колективізовані») – вони у вигляді умовного «електронного» газу вільно рухаються між іонами (прийнято казати: знаходяться в миттєвому динамічному зв'язку з іонами).

«Колективізованими» електронами, які мають високу рухливість, пояснюється висока електропровідність, та теплопровідність металів.

В чистому вигляді ці зв'язки ні в яких речовинах не зустрічаються. Зазвичай, в реальних речовинах присутні комбінації різних типів зв'язків між частками – молекулами, атомами, іонами [9].

² Pauling Carl Linus (1901 – 1993) – видатний американський фізик, хімік, Нобелівська премія 1954 року з хімії і Нобелівська премія миру 1962 року – за видатний вклад у заборону випробувань ядерної зброї.

Що стосується шлаків, які складаються з оксидів і солей металів, які в своєму нормальному стані мають кристалічну будову, то тут можливі комбінації двох типів зв'язку – іонного і ковалентного, оскільки двох останніх типів зв'язку (молекулярний і металічний) в з'єднаннях типу метал-кисень (або метал-неметал) не зустрічається.

Ковалентний зв'язок між атомами (метал-неметал) в реальних молекулах практично завжди характеризується деякою не симетрією: один з атомів більше притягує до себе спільну електронну оболонку ніж інший. Чим більша не симетрія, тим ближче зв'язок між атомами до іонного, коли один з атомів, які складають молекулу, перетягує до себе взагалі всю спільну зовнішню електронну оболонку, стаючи негативним іоном (аніоном) і залишаючи інший атом без зовнішніх електронів: роблячи його позитивним іоном (катіоном).

Таким чином, можна вважати, що ступінь не симетрії електронної оболонки характеризує відстань (дистанцію) від чисто іонного зв'язку до чисто ковалентного. Таку умовну дистанцію можна зафіксувати спеціальним показником, який називається *ступінь іонності зв'язку*.

Ступінь іонності зв'язку визначається різницею електровід'ємностей $E_{(-)}$ елементів, які утворюють цей зв'язок.

Ковалентний зв'язок між атомами в молекулі більш міцний ніж іонний, тому кислі окисли (неметал-неметал (наприклад, SiO_2)) більш стійкі ніж лужні окисли (метал–неметал (наприклад, CaO)).

При переході в розчин (розчиненні³) лужні окисли, зазвичай, розпадаються на катіон металу Me^+ і аніон кисню O^{2-} , а кислі окисли можуть зберігати зв'язок (неметал-неметал), тобто розчиняються у вигляді молекул.

Нижче, для прикладу (див. таблицю 7.1), наведено результати обчислень електровід'ємностей деяких елементів та ступені іонності їх зв'язку з киснем:

³ Мається на увазі високотемпературне розчинення – у розплаві.

Таблиця 7.1

Ступінь іонності зв'язку елемент-кисень

Елементи	<i>O</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Si</i>	<i>B</i>
Електровід'ємність	3,5	0,8	0,9	1,0	1,2	1,5	1,6	1,8	2,0
Різниця електро- від'ємностей	—	2,7	2,6	2,5	2,3	2,0	1,9	1,7	1,5
Доля іонності, %	—	81	80	79	73	63	57	50	43
Типи окислів	лужні			амфотерні			кислі		

В кристалітах з іонним зв'язком між елементами (див. рис. 7.2) будова кристалічної ґратки визначається тим, як позитивні іони (катіони) та негативні іони (аніони) можуть бути суміщені в кристалічній ґратці так, щоб енергія електростатичного тяжіння була максимальна, а енергія електростатичного відштовхування – мінімальна.

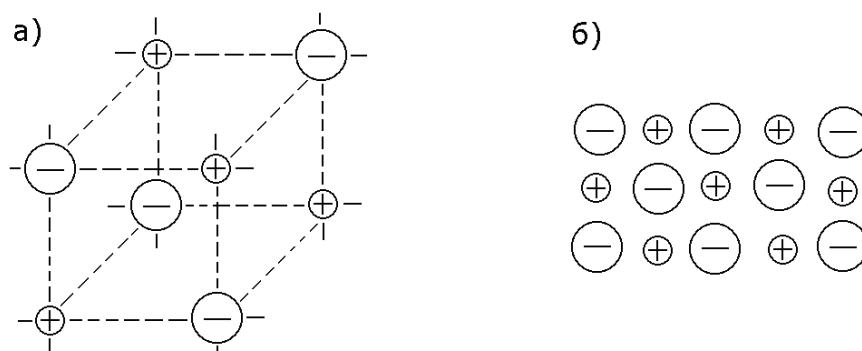


Рис. 7.2. Способи пакування заряджених часток

а) просте кубічне пакування; б) щільне пакування.

Тому головною характерною особливістю будови кристалічних ґраток лужних окислів і флюориту є те, що їх основою є або просте кубічне (рис. 7.2, а), або щільно упаковане (рис. 7.2, б) розташування іонів кисню.

У оксидів, які мають значну долю ковалентності зв'язку (малу ступінь іонності), складові оксиду пов'язані міцніше і значно відрізняються від попередніх за структурою ґратки.

Ковалентність зв'язку дає змогу таким молекулам приєднувати іони кисню і утворювати комплексні аніони.

Міцність ковалентного зв'язку оцінюють за методом В.К. Семенченка по величині узагальненого моменту іона M , який обчислюється так:

$$M = \frac{e_0 z}{r}, \quad (7.342)$$

де e_0 – заряд електрона, z – валентність, r – радіус іона.

Нижче (див. таблицю 7.2) наведено значення узагальнених моментів деяких позитивно та негативно заряджених іонів, які часто зустрічаються в розплавах зварювальних шлаків.

Таблиця 7.2

Узагальнені моменти M деяких іонів, які можна зустріти в розплавах зварювальних шлаків

Іон	Радіус іона r , Å (Ангстрем)	Узагальнений момент $M \times 1010$, ел.-ст. од /см	Доля ковалентності зв'язку $Me - O$, %	Відстань $Me \leftrightarrow O$, Å
Si^{4+}	0,41	47	50	1,62
Ti^{4+}	0,65	29,6	43	1,96
Al^{3+}	0,57	25,2	37	1,9
Mg^{4+}	0,75	12,8	27	2,1
Na^{+}	0,98	4,9	20	–
O^{2-}	1,32	7,3	–	–
F^{-}	1,33	3,6	–	–
SiO_4^{4-}	2,79	6,9	–	–
$Si_2O_7^{6-}$	4,50	6,4	–	–

Катіони Si , Ti , Al здатні утворювати щільно упаковані, міцні, наполовину ковалентні з'єднання з киснем. Це різко відрізняє структуру силікатних (на основі SiO_2), алюмінатних (Al_2O_3) та титанатних (на основі TiO_2) шлаків від оксидних розплавів з іонним характером зв'язку.

Ковалентність зв'язку (усуспільнення валентних електронів) в такого типу шлаках пов'язує центральний атом з периферійними атомами кисню (див. рис. 7.3, а). На рисунку наведений для прикладу аніон SiO_4^{4-} – кремнієвий тетраедр, який є структурною одиницею силікатних розплавів.

Ковалентність зв'язку дозволяє структурним одиницям об'єднуватись між собою, або з іншими атомами. Так утворюються комплексні аніони типу: $Si_xO_y^{z-}$, $Al_xO_y^{z-}$, $Ti_xO_y^{z-}$, наприклад, як на рис. 7.3, б).

Наявність вільних (не пов'язаних ковалентними зв'язками з іншими атомами) аніонів кисню O^{2-} свідчить про лужність шлаку. Відсутність вільних аніонів кисню O^{2-} – свідчить про його кислотність.

Кремнезем SiO_2 є учасником більшості композицій як флюсів так і електродних покриттів і, відповідно, зварювальних шлаків; через це подальший розгляд структури шлакових розплавів буде проведено відносно силікатів.

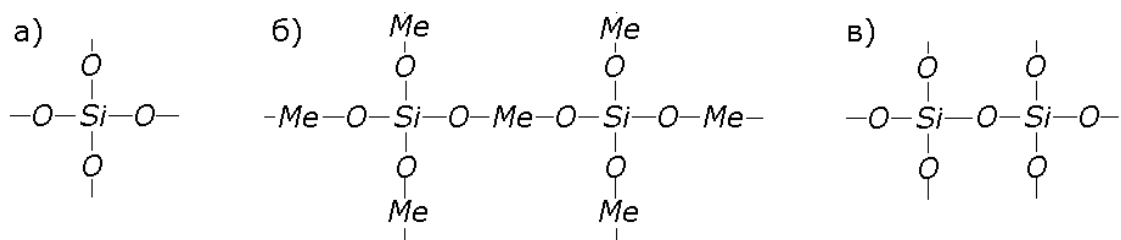


Рис. 7.3. Структурні одиниці силікатних шлаків

- а) елементарний кремнієвий тетраедр;
- б) об'єднання елементарних тетраедрів через атом металу;
- в) об'єднання елементарних тетраедрів між собою (без додаткового атому металу).

При утворенні розчину (розплаву) окислу з яскраво вираженим ковалентним зв'язком, наприклад SiO_2 , і окислу з яскраво вираженим іонним зв'язком, наприклад CaO , MgO , і т.п. можливі такі випадки:

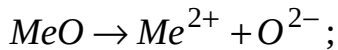
1. При співвідношенні $O : Si > 4$ – такі розплави (за участю кремнезему SiO_2 їх називають силікатами) будуть лужними, в них разом з аніонами SiO_4^{4-} будуть присутні й аніони O^{2-} .

2. При співвідношенні $O : Si = 4$, тобто $MeO : SiO_2 = 2$ у вузлах кристалічної ґратки розташовані тетраедри SiO_4^{4-} , які з'єднані між собою через катіони Me^{2+} (Ca^{2+} , Mg^{2+}) у як завгодно великі ланцюги (як полімер).

Така структура називається ортосилікат.

Її утворення можна подати за такою схемою (рис. 7.3, б):

а) дисоціація оксиду MeO при розчиненні його в кремнеземі SiO_2 :



б) спочатку утворення комплексів: $SiO_2 + O^{2-} \rightarrow SiO_4^{4-}$ (міцний ковалентний зв'язок $Si - O$ приводить до приєднання кисневого іону молекулою SiO_2).

в) потім впорядкування структури: $SiO_4^{4-} + 2Me^{2-} \rightarrow Me_2SiO_4$ – це найменша структурна одиниця в цьому випадку.

3. При співвідношенні $O : Si < 4$, число атомів кисню не достатнє для того, щоб кожен атом кремнію могли оточувати чотири атоми кисню. Це приводить до об'єднання деяких тетраедрів по вершинам: деякі атоми кисню стають спільними для двох і більше тетраедрів.

4. При співвідношенні $O : Si = 3,5$, утворюється комплексний аніон $Si_2O_7^{6-}$. Структура на основі $Si_2O_7^{6-}$ називається піносилікат (рис. 7.3, в):

$Si_2O_7^{6-} + 3Me^{2+} = Me_3Si_2O_7$ – це найменша структурна одиниця в цьому випадку.

5. При співвідношенні $O : Si \leq 3$, тетраедри об'єднуються в ланцюгові структури типу $Si_3O_9^{6-}$ (рис. 7.4, а) або складніші: $Si_4O_{12}^{8-}$ (рис. 7.4, б), $Si_6O_{18}^{12-}$, і т.д.

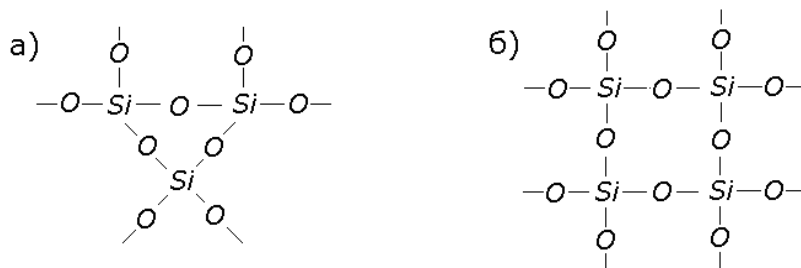
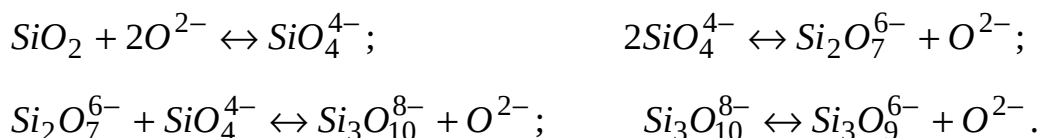


Рис. 7.4. Структурні одиниці силікатного розплаву з дефіцитом аніонів «вільного» кисню O^{2-}

а) $O : Si < 3$; б) $O : Si = 3$

6. При співвідношенні $O : Si = 2$ – настає максимально можливе укрупнення тетраедрів, що відповідає оксиду кремнію SiO_2 , структура якого являє собою нескінченну тримірну сітку, в якій кожен аніон кисню належить двом тетраедрам, в центрі кожного з яких – катіон кремнію Si^{4+} .

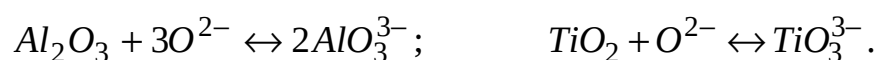
Ці перетворення структури можна подати як хімічні реакції:



Таким чином, укрупнення комплексних силікатних аніонів пов'язане зі зменшенням кількості аніонів кисню.

Амфотерні окисли алюмінію і титану проявляють свої кислотні властивості в лужних шлаках: там де є «вільний» кисень O^{2-} – вони його приєднують, а в кислих шлаках навпаки – поводять себе як лужні (тобто віддають кисень), тоді, в присутності SiO_2 , переважно утворюються комплекси $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ навіть за рахунок кисню, який вносять TiO_2 і Al_2O_3 , при цьому утворюються катіони Ti^{2+} і Al^{3+} .

При надлишку вільного кисню O^{2-} , який можуть вносити інші лужні окисли, крім комплексних аніонів SiO_4^{4-} можуть утворюватись комплексні аніони AlO_3^{3-} і TiO_3^{3-} .



При введенні в склад шлаку лужних окислів і флюориту відбувається дисоціація окислів на катіони металів і аніони кисню, причому аніони кисню постачаються всіма лужними окислами.

Якщо відношення елементів $\text{O} : \text{Si} > 4$ – шлак лужний, в ньому є прості комплексні аніони SiO_4^{4-} . Те саме буде при введенні в лужний шлак амфотерних окислів TiO_2 і Al_2O_3 .

Якщо кількість SiO_2 така, що $\text{O} : \text{Si} < 4$ шлак належить віднести до кислого, який не містить вільного кисню. Такий шлак складається з катіонів металів, аніонів фтору F^- (якщо до його складу входить флюорит CaF_2) і комплексних аніонів $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$, де значення x , y , z – визначаються ресурсом кисню в шлаку – чим кисню менше, тим ці показники більші.

Отже, виявляється, що лужність чи кислотність шлаку визначається показником наявності вільних аніонів кисню в ньому. Зрозуміло, що пряме визначення показника вільного кисню в розплаві шлаку – задача важка і мало придатна до практичної реалізації. Натомість, існують різні емпіричні способи розрахунку цього показника. В першому наближенні молярна доля аніонів «вільного» може бути визначена за наступним рівнянням:

$$n_{O^{2-}} = n_{FeO} + n_{MnO} + n_{CaO} + n_{MgO} + n_{K_2O} + n_{Na_2O} - 2n_{SiO_2} \pm (n_{TiO_2} + 3n_{Al_2O_3}), \quad (7.343)$$

де n – молярні долі відповідних компонентів у шлаку.

Якщо результуючий показник:

$n_{O^{2-}} > 0$ – шлак відносять до лужного типу;

$n_{O^{2-}} \leq 0$ – шлак відносять до кислого (кислотного) типу;

Визначення типу шлаку – лужний він, чи кислотний – дозволяє прогнозувати відповідні принципи взаємодії шлаку з металом зварювальної ванни і передбачати, або прогнозувати властивості металу (насичення, чи збідніння певними елементами) та технологічні властивості шлаку (флюсу), наприклад, відділюваність шлакової корки від металу шва.

7.2.2. Молекулярна та іонна теорії будови шлаків

Історично склалось так, що першою була розвинена молекулярна теорія будови шлаків в її застосуванні до металургійних процесів виплавки сталей різного складу (вуглецевих, низьколегованих, високолегованих).

В цій теорії шлак розглядається як суміш молекул оксидів і солей, або їх з'єднань. Реагують з металом, відповідно до цієї теорії, тільки вільні окисли, які не зв'язані в хімічних з'єднаннях.

Складаються рівняння реакцій таких «вільних» окислів зі шлаку з металом, обчислюються (при можливості, визначаються) активності окислів, записуються константи рівноваги і за результатами їх обчислень визначається можливий хімічний склад металу шва, перехід легуючих елементів у шов, або шкідливих у шлак.

Для того, щоб пояснити дійсний хімічний склад шва в молекулярній теорії будови шлаків доводилось допускати існування досить складних хімічних з'єднань в шлаку, наприклад: $Me_3Si_2O_7$, $Me_6Si_6O_{18}$, і т.п., що, звичайно, при високих температурах неможливо.

Позитивним у цій теорії є тільки висновок про те, що не вся, яка визначається хімічним аналізом концентрація оксиду в шлаку є активною, тобто приймає участь в хімічних взаємодіях.

В той же час численні експериментальні дані (виміри електропровідності) свідчать про значну електролітичну дисоціацію компонентів шлаку – тобто, розпад молекул на іони [10].

Автором теорії іонної будови шлакових розплавів вважається наш співвітчизник Полікарп Герасименко⁴.

П. Герасименко виконав тонкі електрохімічні дослідження та енергетичні розрахунки [7], які показали, що:

- охолоджуючись, розплави окислів металів і їх суміші кристалізуються у формі іонної ґратки, в якій, у визначеному енергетичним мінімумом порядку, розташовані аніони (–) та катіони (+);
- при розплавленні величина енергетичних змін (прихована теплота плавлення) свідчить тільки про руйнування кристалічної ґратки без змін стану іонів (теплота деіонізації не виділяється);
- таким чином, іони переходять в розплав зберігаючи ближній порядок розташування;
- в розплаві (шлаку) утворюються мікрооб'єми (агломерації), в яких вузли займають позитивно заряджені іони (катіони), наприклад, Na^+ , Ka^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ..., а навколо них орієнтовані негативно заряджені іони (аніони), наприклад, O^{2-} , F^- , S^{2-} , SiO_4^{4-} , TiO_3^{2-} , AlO_3^{3-} ...;

⁴ Герасименко Полікарп, 1900 – 1958, європейський і американський вчений-металург українського походження, народився в Одесі, навчався в Кам'янець-Подільському університеті. Учасник антибільшовицької боротьби. Після поразки УНР мігрував до Чехії, потім до Великобританії, згодом до США, де працював в Університеті Нью-Йорка. Автор багатьох наукових праць і винаходів. Прославився розробкою іонної теорії будови металургійних шлаків. Похований у Нью-Йорку.

Радянський дослідник М.І. Тьомкін в кінці 40-х років минулого століття запропонував розглядати шлак як досконалий іонний розчин.

Відповідно до теорії М.І. Тьомкіна повинні виконуватись такі умови:

1. Розплав складається тільки з іонів.
2. Солі або окисли дисоційовані в розплав повністю, і найближчими сусідами даного іона являються інші іони різного з ним знаку.
3. Однойменно заряджені іони повністю рівноцінні по взаємодії з сусідніми.

При таких умовах можна вважати, що розплав складається з двох сумішених розчинів: розчин катіонів (позитивно заряджених іонів) і аніонів (негативно заряджених іонів), невіддільних один від одного, оскільки загалом зберігається електронейтральність: кількість позитивного електричного заряду дорівнює кількості негативного електричного заряду. Декларується, що кожен з цих розчинів підкоряється закономірностям ідеальних розчинів.

При цьому приймається, що ентальпія ΔH і ентропія S розплаву аддитивно, як проста сума, складається з ентальпій та ентропій компонентів, а хімічний потенціал кожного компоненту є сума хімічних потенціалів складових частин:

$$\mu = \sum \mu_i . \quad (7.344)$$

Наприклад, якщо в розплав (тобто, у розчин) переходить оксид кальцію, тоді він, відповідно до цієї теорії, дисоціює на іони: $CaO \rightarrow Ca^{2+} + O^{2-}$.

Позитивний іон Ca^{2+} переходить в розчин позитивних $\oplus$ іонів (катіони), негативний іон O^{2-} переходить в розчин негативних $\ominus$ іонів (аніони). Ці розчини суміщені і невідділимі. Тоді, хімічний потенціал оксиду кальцію μ_{CaO} в такому розплаві буде складатися з суми хімічних потенціалів катіону кальцію $\mu_{Ca^{2+}}$ у розчині позитивних іонів і аніону кисню $\mu_{O^{2-}}$ у розчині негативних іонів:

$$\mu_{CaO} = \mu_{Ca^{2+}} + \mu_{O^{2-}} . \quad (7.345)$$

Вище було показано (див. розділ 2, п. 2.6.5), що хімічний потенціал будь-якої речовини в розчині може бути представлений як сума хімічного потенціалу

цієї речовини чистої (не в розчині) і логарифму натурального концентрації цієї речовини в цьому розчині.

Застосуємо цю логічну побудову до системи двох іонних розчинів, яку тут намагаємось аналізувати. Отже,

- для розчину аніонів (+) хімічний потенціал іонів кальцію $\mu_{Ca^{2+}}$ буде:

$$\mu_{Ca^{2+}} = \mu_{Ca^{2+}}^0 + RT \ln N_{Ca^{2+}}; \quad (7.346)$$

- для розчину аніонів (-) хімічний потенціал іонів кисню $\mu_{O^{2-}}$ буде:

$$\mu_{O^{2-}} = \mu_{O^{2-}}^0 + RT \ln N_{O^{2-}}, \quad (7.347)$$

де $\mu_{Ca^{2+}}$ – хімічний потенціал іонів кальцію в іонному розчині позитивних іонів;

$\mu_{Ca^{2+}}^0$ – хімічний потенціал іонів кальцію в чистому вигляді, без розчину;

$N_{Ca^{2+}}$ – концентрація іонів кальцію в розчині позитивних іонів;

$\mu_{O^{2-}}$ – хімічний потенціал іонів кисню в іонному розчині негативних іонів;

$\mu_{O^{2-}}^0$ – хімічний потенціал іонів кисню в чистому вигляді, без розчину;

$\ln N_{O^{2-}}$ – концентрація іонів кисню в розчині негативних іонів;

T – температура, абсолютна, за шкалою Кельвіна;

R – універсальна газова постійна.

Об'єднавши рівняння (7.345), (7.346), (7.347), отримаємо наступне:

$$\mu_{CaO} = \mu_{Ca^{2+}} + \mu_{O^{2-}} = (\mu_{Ca^{2+}}^0 + RT \ln N_{Ca^{2+}}) + (\mu_{O^{2-}}^0 + RT \ln N_{O^{2-}}). \quad (7.348)$$

Рівняння 7.348, після спрощень і перетворень приймає наступний вигляд:

$$\mu_{CaO} = \mu_{CaO}^0 + RT \ln (N_{Ca^{2+}} \cdot N_{O^{2-}}). \quad (7.349)$$

Але, з іншого боку, для будь-якого розчину хімічний потенціал всякого компонента цього розчину визначається його активністю. Наприклад, для окси-

ду кальцію CaO його хімічний потенціал у розчині, згідно з теорією розчинів (див. розділ 3, п. 3.4.3), буде:

$$\mu_{CaO} = \mu_{CaO}^0 + RT \ln a_{CaO}, \quad (7.350)$$

де a_{CaO} – активність оксиду кальцію у розчині, який розглядається.

Рівняння (7.349) і (7.350) описують одне й те ж явище і в них рівні всі складові, отже рівні й вирази під знаком логарифма. Такі логічні судження дали змогу М.І. Тьомкіну у своїй теорії постулювати, що активність компонента шлакового розчину визначається добутком концентрацій іонів цього компонента, відповідно, позитивних – у розчині катіонів, негативних – у розчині аніонів:

$$a_{CaO} = N_{Ca^{2+}} \cdot N_{O^{2-}}. \quad (7.351)$$

В свою чергу, концентрація іонів (іонна доля) обчислюється для катіонної, та аніонної частини розчину, як відношення числа часток даного іону до загальної кількості іонів того ж знаку. Наприклад, для даного випадку:

$$N_{Ca^{2+}} = \frac{n_{Ca^{2+}}}{\sum n_i^+}; \quad N_{O^{2-}} = \frac{n_{O^{2-}}}{\sum n_i^-}. \quad (7.352)$$

Дуже красива, оригінальна, дотепна теорія – виглядає надзвичайно захоплююче, якщо вдуматись. Але...

Одержані закономірності можуть бути застосовані тільки для високоплавних шлаків, компоненти яких чітко дисоціюють у розчині на аніони та катіони і не містять в собі кислих та амфотерних оксидів, типу SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , або містять їх дуже мало.

В кислих шлаках, які містять велику кількість SiO_2 , TiO_2 , або Al_2O_3 утворюються аніони далеко не рівноцінні за властивостями (наприклад, комплексні аніони, які можуть досить сильно відрізняються, як один від одного, так від інших аніонів), хоча й мають однаковий знак і навіть заряд. Тоді розрахована активність компонентів не буде відповідати дійсній і, відповідно, вся теорія, на жаль, буде мати лише академічний інтерес [11].

Слід окремо відзначити і виділити, що, з точки зору взаємодії, всі сорти іонів розплаву шлаку нерівноцінні, про що свідчать хоча б значення узагальненого моменту (див. таблицю 7.2), які можуть відрізнятися на порядок і більше.

Таким чином, й іонна теорія будови шлаків в чистому вигляді не завжди придатна для кількісних розрахунків взаємодії шлак $\leftrightarrow$ метал і може застосовуватись скоріше для якісних характеристик таких взаємодій. Для точніших суджень про взаємодію шлак $\leftrightarrow$ метал необхідні дані про структуру шлакового розплаву: тобто, відомості про те, які саме іони кожного сорту складають розплав, як вони взаємодіють між собою і які саме з них виштовхуються на поверхню (в тому числі й на міжфазну поверхню шлак-метал), оскільки саме на поверхні відбувається взаємодія металу і шлаку, визначаючи напрямок, інтенсивність і межі протікання реакцій. Такі відомості одержують досліджуючи вплив кількості того чи іншого компонента на фізико-хімічні властивості шлаків та залежність їх (властивостей) від температури.

При цьому досліджують також і вплив фізико-хімічних властивостей шлаку на технологічні параметри: формування шва, відділюваність шлакової корки, газонасиченість металу, тощо.

7.3. Фізико-хімічні властивості зварювальних шлаків

Основними фізико-хімічними властивостями шлаків є:

1. Густина, ρ	3. Поверхневий натяг, σ
2. В'язкість, η	4. Електропровідність, ϵ

Визначення перелічених тут параметрів, а, особливо, встановлення залежностей цих параметрів від температури, від хімічного складу шлаку дає змогу дослідникам опосередковано судити про сорти часток, які утворюються в шлаку, про внутрішню будову шлаку, про можливий вплив тих, чи інших, компонентів на взаємодію шлаку з металом, отже, й на прогнозовані властивості самого металу.

7.3.1. Густина шлаків

Показник густини характеризує щільність упаковки часток речовини.

Відповідно, визначена експериментально, густина шлаку, а, особливо, визначена залежність густини від хімічного складу шлаку та від температури, може давати можливість судити про внутрішню будову шлаку.

Визначають густину речовин, зазвичай через вимірювання питомої ваги, тому паралельно використовують кілька пов'язаних параметрів:

- питома вага γ , Н/м³;
- густина $\rho = \gamma \cdot g$, кг/м³,
де g – прискорення земного тяжіння, $g = 9,80665$ м/сек²;
- питомий об'єм $V_v = \frac{1}{\rho}$, м³/кг.

Вимірюється питома вага безпосередньо: методом гідростатичного зважування, наприклад, кульки відомого об'єму з тугоплавкого матеріалу (платина *Pt*, вольфрам *W*, молібден *Mo*, тощо) в повітрі і в розплавленому шлаку. (див. рис. 7.5) [12]. При цьому, змінюючи хімічний склад розплаву, можна знайти вплив того чи іншого компонента на питому вагу розплаву.

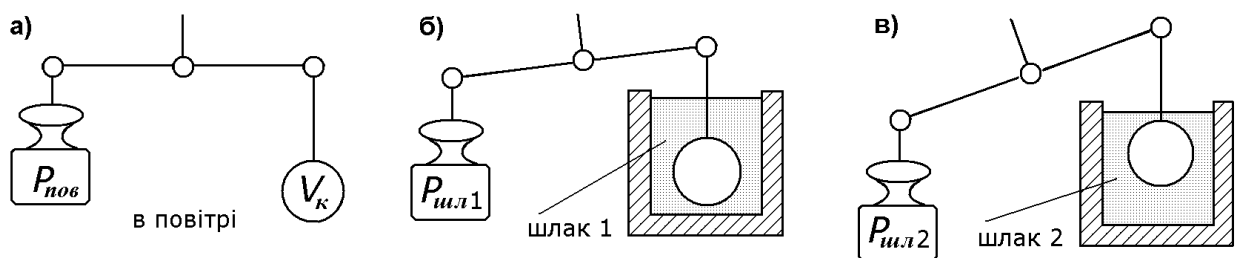


Рис. 7.5. Схема вимірювання питомої ваги шлаків

V_k – об'єм вимірювальної кульки; $P_{пов}$ – вага вимірювальної кульки в повітрі;

$P_{шл1}$ – вага вимірювальної кульки, зануреної в шлак хімічного складу №1;

$P_{шл2}$ – вага вимірювальної кульки, зануреної в шлак хімічного складу №2;

а) зважування в повітрі; б) зважування у шлаку хімічного складу №1;

в) зважування в шлаку хімічного складу №2.

З іншого боку, вимірюючи питому вагу розплаву при різних температурах, можна знайти температурні залежності питомої ваги шлаку при фіксува-

ному хімічному складі. Маючи значення питомої ваги легко обчислити й інші показники: густину та питомий об'єм.

За результатами вимірювань питому вагу шлаку γ визначають простим способом – за Законом Архімеда:

$$\gamma = \frac{P_{нов} - P_{шл}}{V_k}, \quad (7.353)$$

де γ – питома вага шлаку;

$P_{нов}$ – вага вимірювальної кулі в повітрі;

$P_{шл}$ – вага вимірювальної кулі, зануреної в шлак;

V_k – об'єм вимірювальної кулі.

Якщо в розплаві енергії взаємодії окремих часток різного сорту (катион – аніон) не надто відрізняються одна від одної, тоді зміна хімічного складу шлаку (збільшення/зменшення концентрації якогось компонента) лінійно, відповідно до закону адитивності, буде змінювати й густину розплаву (ρ) – відповідно до зміни концентрації цього компонента.

Наприклад для розплаву, який складається з трьох компонентів A , B , C , чий концентрації у шлаку відомі: N_A , N_B , N_C , і відома густина кожного з компонентів в чистому виді: ρ_A , ρ_B , ρ_C , густина розчину, згідно з законом адитивності визначається із залежності:

$$\rho = N_A \cdot \rho_A + N_B \cdot \rho_B + N_C \cdot \rho_C, \quad (7.354)$$

де $N_{A,B,C}$ – молярна доля кожного компонента (концентрація),

$$N_A + N_B + N_C = 1,0;$$

$\rho_{A,B,C}$ – густина відповідного компонента в чистому виді (поза розчином).

Кожен компонент в залежності (7.354) вносить солідарний вклад у загальне значення густини суміші. Цей випадок відображає пунктирна пряма на рис. 7.6 – взаємодії між частками при взаємному розчиненні не відбувається, густина лінійно змінюється по мірі збільшення в суміші концентрації одного з компонентів (B).

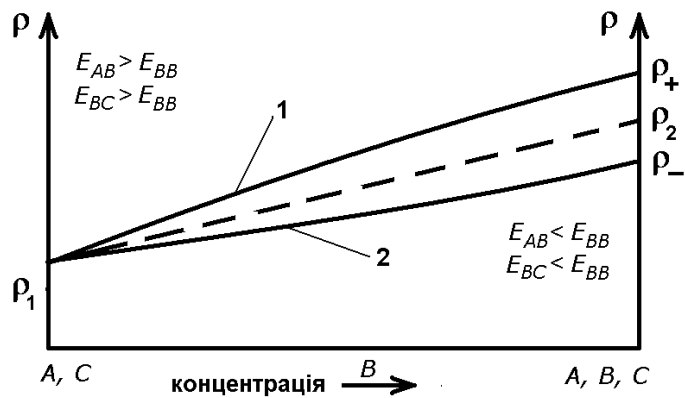


Рис. 7.6. Схема дії закону адитивності на густину шлаку при зміні концентрації одного з компонентів

E_{AB} – енергія зв'язку часток компонентів A і B ; E_{BB} – енергія зв'язку часток компоненту B ; E_{BC} – енергія зв'язку часток компонентів B і C .

У випадку якщо частки компонентів, які утворюють розчин, взаємодіють між собою з помітною інтенсивністю, можливі два випадки впливу такої взаємодії на відхилення зміни густини розплаву від закону адитивності (пряма лінія): з позитивним відхиленням від закону адитивності (крива 1 на рис. 7.6) і з негативним відхиленням від закону адитивності (крива 2 на рис. 7.6).

Позитивне відхилення від закону адитивності (крива 1 на рис. 7.6) утворюється, якщо взаємодія (енергія взаємодії E) різнойменних часток (тяжіння) переважає взаємодію (енергію взаємодії E) однойменних часток (відштовхування). Тобто, утворюється більш щільна (компактна) упаковка часток, ніж в ідеальному іонному розчині (утворюються ковалентні зв'язки).

Негативне відхилення від закону адитивності (крива 2 на рис. 7.6), утворюється, якщо взаємодія тяжіння слабша за взаємодію відштовхування. Це свідчить про зменшення впорядкованості розташування часток (розрив ковалентних зв'язків, руйнування складних комплексних аніонів), видовження зв'язків катіон – аніон, руйнація ковалентних зв'язків.

Нижче на рисунку (див. рис. 7.7) наведено приклад експериментального аналізу структури шлаків на підставі вимірювань фізико-хімічних властивостей двох шлаків різного типу [13]:

а) Шлакова система	$\text{CaF}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$;
б) Шлакова система	$\text{CaF}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$:

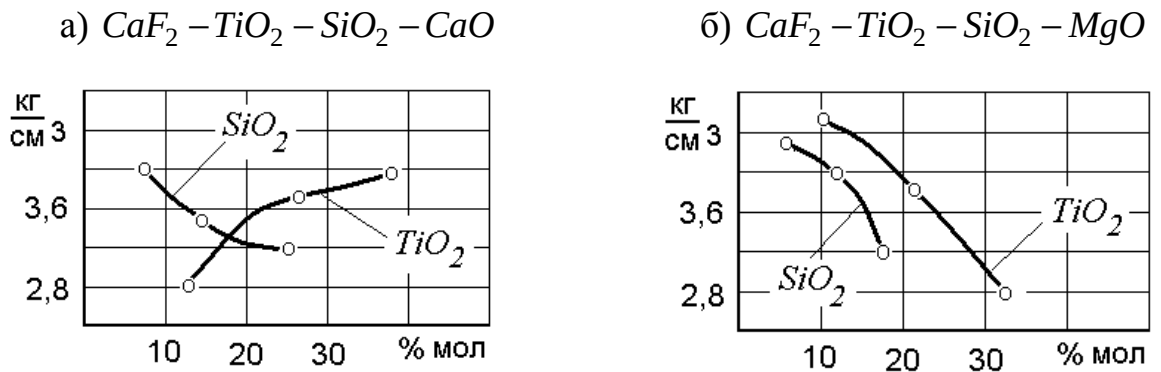


Рис. 7.7. Дослідні дані вимірювань впливу концентрації кремнезему SiO_2 і рутилу TiO_2 на зміну густини шлаків двох систем

- а) шлакова система $\text{CaF}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$;
 б) шлакова система $\text{CaF}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$.

В системі шлаку (а): збільшення SiO_2 супроводжується укрупненням $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ комплексів. Аніони $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ мають великі значення узагальненого моменту, і зв'язок катіон - аніон ослаблюється швидше, ніж по закону адитивності, ресурс вільного кисню зменшується.

TiO_2 – тут лужний окисел, руйнує комплексні аніони, зв'язок катіон - аніон сильніший, T^{4+} енергійно притягує іони – ресурс вільного кисню збільшується.

В системі шлаку (б): збільшення SiO_2 супроводжується укрупненням комплексних аніонів, ковалентні зв'язки переважають. Ресурс вільного кисню не зменшується.

TiO_2 – в цьому випадку кислотний окисел, шлак збагачується комплексними аніонами TiO_3^{3-} , що ослаблює міжатомні зв'язки, ресурс вільного кисню зменшується.

Виконуючи такого типу дослідів, а слід зазначити, що це – нелегка справа: вимірювання необхідно проводити з розплавами шлаків, при температурі 2000...3000К, можливо встановити закономірності зміни густини шлаку при зміні концентрації компонентів і опосередковано скласти уявлення про ймовірну структуру шлаку, а відтак і на його вплив на розплавлений метал [14].

7.3.2. В'язкість шлаків

В'язкість шлаку, як і будь-якої рідини, визначається ймовірністю переходу частки (атома чи молекули) з одного стійкого положення в структурі рідини в інше. Чим легше відбувається такий перехід, тим менша в'язкість рідини. Тому визначну роль у притаманній рідині властивості в'язкості грає величина енергетичного бар'єру, який доводиться долати рухомій частці при зміні положення з одного в інше.

Величина ж енергетичного бар'єру, в свою чергу, визначається силою зв'язку часток рідини та відстанню між сусідніми положеннями рівноваги. При цьому розміри самих часток рідини мало впливають на в'язкість, натомість сили зв'язку між ними грають істотну роль [15].

Рідина, яка складається з сильних іонів (з великим узагальненим моментом M), має більшу в'язкість.

$$\text{Узагальнений момент: } M = \frac{e_0 z}{r},$$

де e_0 – заряд електрона; z – валентність; r – радіус іона.

В'язкість рідини оцінюють коефіцієнтом динамічної в'язкості η , який визначається за формулою Ньютона для ламінарного потоку рідини, лінійна швидкість якого в напрямку перпендикулярному до площини зсуву дорівнює нулю (тобто, рідина рухається тільки в одному напрямку, див. рис. 7.8):

$$\eta = \frac{F}{S \cdot \text{grad}V}, \quad (7.355)$$

де η – коефіцієнт динамічної в'язкості, $\left[\frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} \right]$, докладніше див. Додаток Є;

F – нормальна (в даному випадку перпендикулярна) сила зсуву, яка діє на площу зсуву S перпендикулярно до площини, Н;

S – площа зсуву, м^2 ;

$\text{grad}V$ – градієнт швидкостей по площі зсуву.

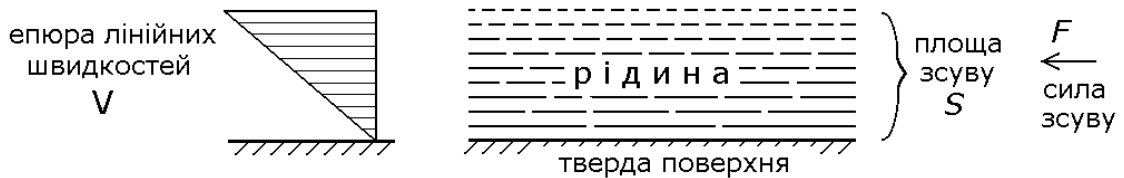


Рис. 7.8. Динамічна в'язкість рідини

В сучасній міжнародній Системі одиниць *SI* в'язкість рідин вимірюється в спеціальних одиницях: [Паскаль·секунда, (Па·сек)] (див. Додаток Є):

$$1,0 \frac{H \cdot сек}{м^2} = 1,0 Па \cdot сек, \text{ тому що } \frac{H}{м^2} = Па.$$

З ростом температури шлаку збільшується кінетична енергія теплового руху часток і зменшується його в'язкість, тому що збільшується число часток, які мають запас енергії достатній для переходу з одного положення в інше.

Залежність в'язкості рідини від температури описується рівнянням Я.І. Френкеля [16]:

$$\eta = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (7.356)$$

де E – енергія активації в'язкої течії, яка складається з двох складових: енергії утворення порожнини, в яку може же переміститись частка, і додаткової енергії активації пересування частки в цю порожнину:

$$E = \Delta H_{акт} + S_{акт} T, \quad (7.357)$$

де $\Delta H_{акт}$ – ентальпія активації, $S_{акт}$ – ентропія активації;

A – коефіцієнт пропорційності – постійна величина, яка зазвичай визначається експериментально, але може бути й обчислена (для ідеальних умов) таким способом:

$$A = \frac{N_0 h}{V_{об}}, \quad (7.358)$$

де N_0 – число Авогадро, $N_0 \approx 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

h – стала Планка, $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек;

$V_{об}$ – мольний об'єм рідини, м³/моль

Рівняння (7.358) представляє один з найпростіших (оціночних) способів обчислення коефіцієнту пропорційності A . Справжні, наближені до реалізму, обчислення вимагають врахування квантових ефектів, знання яких виходить за рамки даного посібника.

З огляду на вказані труднощі, розрахунок в'язкості, особливо у випадку високотемпературного іонного розчину, являє собою поки що важко розв'язувану задачу. Тому частіше застосовують експериментальне дослідження в'язкості зварювальних шлаків (наприклад, [17]), яке дає змогу опосередковано судити про структуру шлаку і про його технологічні можливості.

По характеру залежності в'язкості від температури, шлаки умовно ділять на дві групи: короткі шлаки та довгі шлаки (див. рис. 7.9)

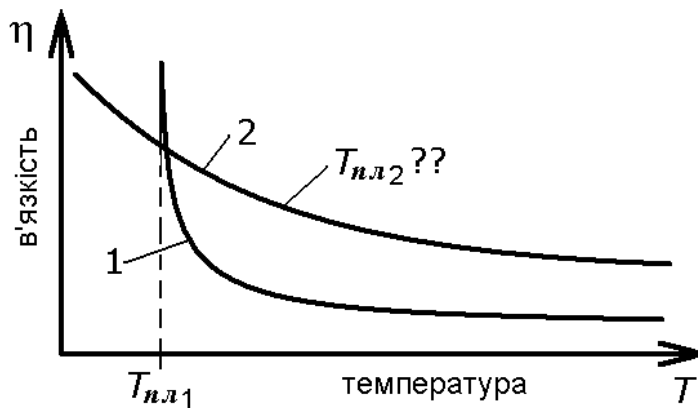


Рис. 7.9. Узагальнені залежності в'язкості шлаків від температури

1 – короткі шлаки; 2 – довгі шлаки

1. Короткі шлаки відрізняються тим, що мають досить чітко виражену температуру плавлення (кристалізації) $T_{пл1}$ на рис. 7.9, та, відповідно, кристалічну будову, яка характерна для шлаків лужного типу.

2. Довгі шлаки відрізняються тим, що навпаки – не мають чітко вираженої температури плавлення. В'язкість такого шлаку плавно і поступово зменшується зі збільшенням температури. Довгі шлаки являють собою скловидну (склоподібну) структуру – це шлаки кислотного типу з комплексними аніонами. Вони твердіють, зберігаючи структуру рідини (ближній порядок розташування часток), не утворюючи кристалічної ґратки. Навпаки, з ростом температури,

складні комплексні іони в них розпадаються і в'язкість розплаву плавно, але істотно зменшується.

Загалом, в'язкості розплавлених кислих і лужних шлаків при однаковій температурі можуть відрізнятися приблизно на порядок, причому, при нижчих температурах в'язкість коротких шлаків більша, а при вищих температурах – менша за в'язкість довгих шлаків.

Виявлені особливості довгих і коротких шлаків суттєво впливають на їхні технологічні можливості:

Короткий шлак – в'язкий, не забезпечує, зазвичай якісне формування зварного шва, зате швидко кристалізується і його шлакова корка легко відділяється.

Довгий шлак – рідкий, він добре обтікає розплавлений метал і формує гарний на вид зварний шов, але він не кристалізується, а повільно застигає на поверхні шва, намертво зчіплюючись з ним, що значно погіршує наступне відділення шлакової корки.

Практики та інженери зварювального виробництва вважають [18], що при температурах, характерних для металу зварювальної ванни при зварюванні низьковуглецевих сталей (1800...2800K) оптимальне значення в'язкості шлаку складає $\eta \approx 0,2...0,4$ П·сек.

7.3.3. Поверхневий натяг шлаків

В рідині, як і в будь-якому матеріальному тілі, частки, що її складають пов'язані між собою різного виду зв'язками (тому вони не розлітаються, а тримаються купи), причому, зв'язки кожної частки з іншими знаходяться в постійній динамічній рівновазі.

В поверхневому шарі рідини частки мають не скомпенсовані зв'язки – вони пов'язані з центром розплаву, а з боку навколишнього середовища (газ, або інша рідина, або тверде тіло) зв'язків не мають, або мають зв'язки іншого роду – не скомпенсовані.

Таке явище викликає появу стягуючої сили, тому у виваженому стані рідина приймає таку форму, при якій її поверхня мінімальна (куля).

Для того, щоб надати рідині іншу (відмінну від кульової) форму, доведеться збільшити площу її поверхні ($\Delta F_{нов}$) і, відповідно, витратити деяку роботу ($\Delta A_{нов}$) на подолання сил стягування.

Відношення роботи, яка необхідна для утворення нової поверхні до площі новоутвореної поверхні називається коефіцієнт поверхневого натягу:

$$\sigma = \frac{\Delta A}{\Delta F}, \quad (7.359)$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу;

ΔF – приріст поверхні при переході порції рідини від форми кулі (мінімальна площа поверхні) до іншої площі;

ΔA – робота, необхідна проти сил стягування для утворення нової поверхні.

Рівність (7.359) не змінить своєї фізичної суті, якщо її переписати у нескінченно малих приростах:

$$\sigma = \frac{dA}{dF}. \quad (7.360)$$

Утворення поверхні можливе тільки за рахунок роботи проти сил міжатомного (між-іонного) зчеплення.

При незмінних параметрах температури і тиску ($T = const$ і $P = const$) енергетична функція, яка характеризує стан термодинамічної системи, є її ізобарний потенціал ΔG , приріст якого якраз і буде тією роботою, яку необхідно виконати проти сил міжатомного (між-іонного) зчеплення для утворення приросту поверхні при зміні форми порції рідини:

$$\Delta A = +\Delta G. \quad (7.361)$$

З виразу (7.359) виведемо значення приросту роботи:

$$\Delta A = \sigma \Delta F. \quad (7.362)$$

У виразах (7.361) і (7.362) рівні ліві частини, отже, рівні й праві частини цих рівностей. Зафіксуємо це:

$$+ \Delta G = \sigma \Delta F . \quad (7.363)$$

Аналогічно до (7.360) і цей вираз теж можна записати в нескінченно малих приростах:

$$dG = +\sigma dF . \quad (7.364)$$

Подальше інтегрування виразу (7.363) дає змогу визначити поверхневу енергію, яка необхідна для збільшення поверхні порції рідини, а відтак і силу (силу поверхневого натягу), яка перешкоджає зміні форми рідини. Коефіцієнт пропорційності σ , він же коефіцієнт поверхневого натягу, визначається експериментально, або може бути розрахований із залученням методів статистичної фізики та квантової механіки, які виходять за рамки даного посібника [19].

Для зварників, дослідників та інженерів, поняття поверхневого натягу важливе настільки, наскільки воно може впливати на взаємодію метал-шлак та на технологічні властивості шлаку – формування шва та його поверхні [20].

Зварювальні шлаки, які утворюються з відповідних флюсів, являють собою, зазвичай, складні композиції багатьох компонентів, які при переході у розчин не зберігають свою молекулярну структуру, а розпадаються (дисоціюють) на складові. При цьому результати такого розпаду теж, в свою чергу, не являють собою нейтральні атоми, або їх з'єднання (залишки складних молекул), але переходять у форму іонів. Мало того, ці іони потім, у розчині, об'єднуються з залишками (результатами розпаду) інших молекул, утворюючи різного роду складні конгломерати.

Сили зв'язку кожного іона в розплаві з іншими іонами характеризуються величиною узагальнених моментів цих іонів M (див. вище п. 1.3). А узагальнені моменти іонів, які можна зустріти в зварювальних шлаках, відрізняються по величині у 5...10 разів (див. таблицю 7.2).

Наявність у розплаві іонів різної сили (з різними значеннями узагальненого моменту M) приводить до розшарування рідини: у виваженому стані внутрішні об'єми займають іони з більшими значеннями узагальненого моменту –

вони сильніше пов'язані між собою (див. рис. 7.10). Це такі іони як: Si^{4+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , O^{2-} , F^{-} , тощо.

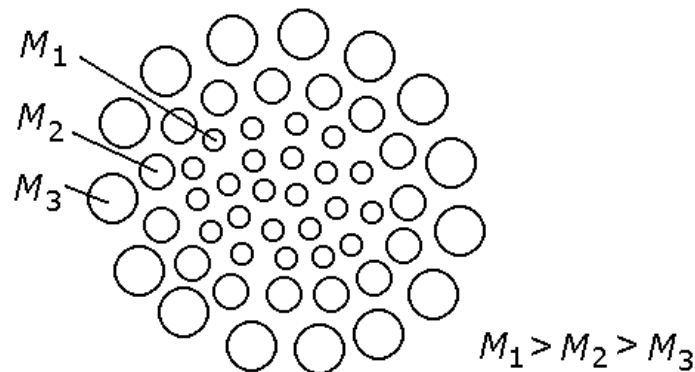


Рис. 7.10. Схема розшарування рідини (розплаву), який складають іони різного узагальненого моменту M .

Зовнішні об'єми рідини займають іони з меншим значенням узагальненого моменту. Це такі, як: SiO_4^{4-} , $Si_2O_7^{6-}$, TiO_3^{3-} , AlO_3^{3-} , тощо, тобто складні, об'ємні комплексні аніони.

Таким чином ми спостерігаємо, що перераховані явища призводять до того, що розплав шлаку самочинно структурується. Великі комплексні іони, слабо пов'язані з іншими частками розплаву, виштовхуються на поверхню. Але, з іншого боку, саме ці, виштовхнуті на поверхню розплаву складні комплекси визначають будову поверхні, її структуру і, врешті, й саму взаємодію шлаку з металом.

7.3.4. Міжфазний натяг шлаків на границях шлак-метал

Окремий, частинний, випадок поверхневого натягу має місце у випадку, коли частки поверхні рідини контактують не з вакуумом, не з газовим середовищем, а дотикаються до іншої поверхні, взаємодія з частками (атомами чи молекулами) якої частково компенсує втрачені поверхневими атомами зв'язки з іншими частками свого розплаву.

В залежності від сили такої взаємодії між частками рідини й іншої поверхні, може зменшуватись величина роботи, необхідної для утворення нової поверхні рідини і, відповідно, її поверхневий натяг.

Поверхневий натяг рідини, сформований в умовах контакту і взаємодії з іншою поверхнею називають міжфазним натягом.

На рисунку 7.11 схематично зображено краплі двох розплавлених шлаків різного типу на поверхні металу:

а) шлак №1 змочує поверхню металу і розтікається по ньому (величина міжфазного натягу на границі метал-шлак №1 $\sigma_{м-ф1}$ значно менша за поверхневий натяг шлаку №1 σ_1 ;

б) шлак №2 не змочує поверхню металу і не розтікається по ньому (величина міжфазного натягу на границі метал-шлак №2 $\sigma_{м-ф2}$ практично рівна поверхневому натягу шлаку №2 σ_2 ;

Тобто, міжфазний натяг з цим металом у флюсу (шлаку) №1 значно менше міжфазного натягу з цим металом у флюсу (шлаку) №2:

$$\sigma_{м-ф1} \ll \sigma_{м-ф2}. \quad (7.365)$$

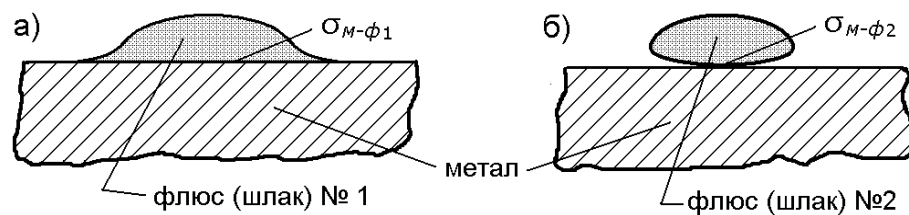


Рис. 7.11. Схема взаємодії шлаків двох різних типів з поверхнею металу

Змочування і розтікання рідини може здійснюватись тільки за рахунок роботи проти сил поверхневого натягу. Така робота може здійснюватися при взаємодії шлаку з металом, як процес розповсюдження атомів шлаку по поверхні металу. Очевидно, що цей процес буде протікати доти, поки робота взаємодії атомів шлаку і металу (яка розтягує краплю) не стане рівна роботі сил поверхневого натягу (яка стягує краплю). В деякий момент часу настане рівновага і розтікання припиниться.

Цей момент рівноваги ілюструє схема, представлена на рис. 7.11, ситуація (а) і ситуація (б).

Те, чи інше, положення будь-якої точки А зовнішнього контуру краплі визначається співвідношенням (рівновагою, якщо крапля припинила розтіка-

тись по поверхні) сил взаємного тяжіння атомів шлаку до атомів шлаку F_1 та сил взаємного тяжіння атомів металу до атомів металу F_2 .

Сила взаємного тяжіння атомів шлаку до атомів шлаку F_1 направлена перпендикулярно дотичної до поверхні краплі, проведеної в точці A ; сила взаємного тяжіння атомів металу до атомів металу F_2 направлена перпендикулярно поверхні металу і теж проведена в точці A . Точка A , вибрана на контурі краплі, дотичному до металу, являється спільною і до металу, і до шлаку, тому на неї діють обидві сили: і F_1 , і F_2 :

а) рівнодіюча сил натягу металу і шлаку направлена в бік металу – крапля розтікається по металу (див. рис. 7.12, а);

б) рівнодіюча сил натягу металу і шлаку направлена в бік шлаку – крапля стягується на поверхні металу (див. рис. 7.12, б).

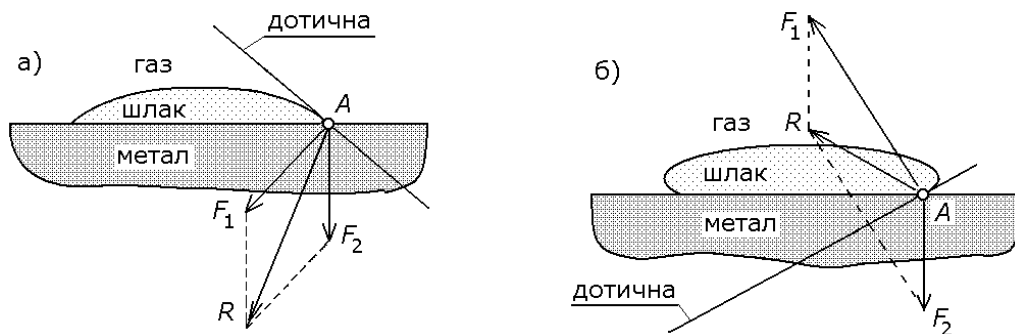


Рис. 7.12. Схема рівноваги крапель шлаку на поверхні металу

Рівновагу сил поверхневого зчеплення (в нерухомому стані) описує рівняння Юнга:

$$\sigma_{me} = \sigma_{me-sh} + \sigma_{sh} \cdot \cos\theta, \quad (7.366)$$

де σ_{me} – поверхневий натяг металу (в рідкому стані);

σ_{me-sh} – міжфазний натяг на границі шлак–метал;

σ_{sh} – поверхневий натяг шлаку;

θ – крайовий кут змочування.

З рівняння Юнга можна знайти крайовий кут змочування (див. рис. 7.13), який, власне, й характеризує те наскільки добре чи погано розтікається дана рідина по даній поверхні:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{me} - \sigma_{me-ш}}{\sigma_{ш}}. \quad (7.367)$$

Для умови хорошого змочування і розтікання шлаку на поверхні металу необхідно, щоб підтримувалось співвідношення: $\cos \theta > 0$, тобто крайовий кут змочування θ повинен бути гострим кутом (Рис. 7.13).

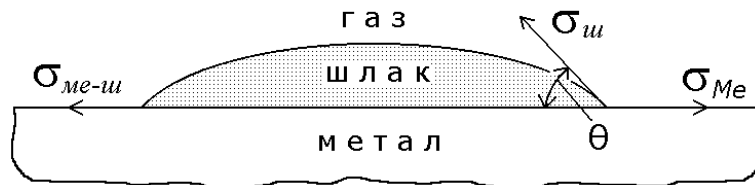


Рис. 7.13. Крайовий кут змочування

Для взаємодії шлак – метал, особливо, якщо врахувати, що метал взаємодіє зі шлаком в реакційній зоні зварювання, будучи в рідкому (розплавленому) стані, характерно співвідношення $\sigma_{me-ш} < \sigma_{me}$, тобто, поверхневий натяг на границі металу і шлаку завжди менше, ніж поверхневий натяг на границі металу і газового середовища, тому що рідкий шлак завжди суттєвіше компенсує своїми частками втрачені зв'язки поверхні (рідина ↔ рідина), ніж газове середовище (метал ↔ газ).

Величина міжфазного натягу $\sigma_{me-ш}$, загалом, характеризує енергетичний бар'єр для взаємодії шлак ↔ метал – чим менша величина міжфазного натягу, тим більшою (інтенсивнішою) буде взаємодія шлаку і металу.

В кислотних шлаках на поверхню (будь-яку, в тому числі і на ту, яка контактує з металом) сили між-іонних взаємодій виштовхують крупні комплексні аніони, слабо пов'язані з іншими іонами розплаву. Це призводить до зменшення і поверхневого натягу шлаку, і міжфазного натягу на границі шлак-метал. Такий шлак легко розтікається по поверхні, формуючи специфічну для себе форму зварного шва (див. рис. 7.14).

Кислотний шлак добре змочує поверхню, низьке значення міжфазного натягу сприяє взаємодії шлак ↔ метал, відповідно, сприяє й рафінуванню, легуванню металу зварного шва. Але те ж саме явище низького міжфазного натягу і

добра взаємодія часток металу і шлаку викликають досить сильне зчеплення шлаку з металом після затвердіння – шлакова корка відділяється в цьому випадку погано, що створює певні технологічні незручності.



Рис. 7.14. Особливості форми зварних швів, виконаних під флюсами різних типів

Лужні шлаки навпаки – характеризуються високими значеннями між-іонного зчеплення і, відповідно, поверхневого натягу та міжфазного натягу на границі шлаку ↔ метал. Лужний шлак погано змочує поверхню, погано розтікається по ній, формуючи зварні шви специфічної для себе форми (див. рис. 7.14).

Високе значення величини міжфазного натягу погіршує, або зовсім припиняє, перехід елементів через міжфазну границю, що утруднює, або унеможливорює, рафінування чи легування металу через флюс. Але, завдяки слабкій взаємодії часток шлаку і металу, слабше зчіплюється з металом після затвердіння і шлакова корка відділяється добре, іноді навіть самочинно, без додаткових зусиль. Це явище іноді використовують при розробці марок флюсів з відмінною відділюваністю шлакової корки [21], якщо така технологічна особливість необхідна при їх експлуатації, а проблеми рафінування та легування можливо вирішити іншими способами.

7.3.5. Електропровідність шлаків

Фізична суть електропровідності полягає в наявності в речовині рухливих заряджених часток, здатних під дією електричного поля рухатись і переносити, таким чином, електричний струм [22]. Це ж однозначно стосується і зварювальних шлаків. Маючи у своєму складі більш, або менш, рухливі іони, вони набувають здатності проводити електричний струм.

Здатність шлаку проводити електричний струм визначає спеціальний показник його властивостей – електропровідність (ϵ). Теорія визначає електро-

провідність, як величину зворотну електричному опору (ρ). І електропровідність, і опір електричному струму сильно залежать від форми і розмірів провідника, тому в теоретичних судженнях і в практичних розрахунках оперують, зазвичай, питомими величинами – опором, чи провідністю, одиниці довжини провідника одиничного перетину:

$$\epsilon = \frac{1}{\rho}, \quad (7.368)$$

де ϵ – питома електрична провідність шлаку, [См·м] (Сіменс·метр);

ρ – питомий електричний опір [Ом·м].

Електропровідність шлаку залежить від рухливості іонів, які складають шлаковий розплав. Зрозуміло, що лужні шлаки, які складаються з простих іонів невеликого розміру і великої рухливості, мають високу електропровідність, а кислотні шлаки, в яких наявні малорухливі комплексні аніони – меншу. Таким чином, виміри електропровідності шлаку, особливо залежності її від хімічного складу шлаку та від температури, дають змогу опосередковано судити про структуру шлакового розплаву. Електропровідність шлаку відіграє негативну роль при зварюванні під флюсом (див. рис. 7.15).

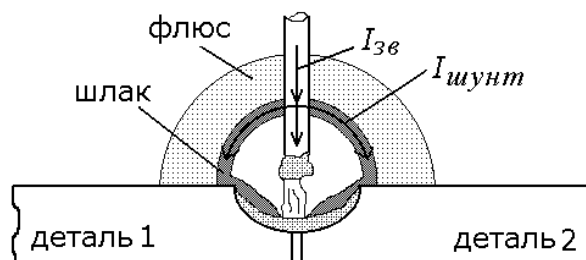


Рис. 7.15. Шунтування зварювального струму через явище електропровідності шлаку

деталь 1, деталь 2 – виріб, який зварюється; $I_{зв}$ – зварювальний струм;

$I_{шунт}$ – струм шунтування.

Завдячуючи електропровідності шлаку, частина зварювального струму стікає по стінкам газового пузиря і фактично втрачає свою корисну роль для зварювального процесу. Виходячи з цих умов – чим краща (більша) електропровідність шлаку, тим гірше для процесу зварювання.

Існує лише один вид зварювання, при якому електропровідність шлаку грає позитивну роль, де вона керується і якісно використовується – це електрошлакове зварювання (ЕШЗ), або електрошлаковий переплав (ЕШП). В цих випадках джерелом тепла для зварювального нагрівання служить не електрична дуга, а шлакова ванна, через яку проходить робочий електричний струм. При потужному джерелі живлення, здатному забезпечити сотні, або тисячі ампер струму, шлакова ванна, яка нагрівається цим струмом, може розплавляти і електрод, і зварюваний метал, формуючи якісний зварний шов великої товщини, надійно ізолюваний в процесі зварювання від атмосферного повітря.

7.4. Основи теорій взаємодії шлак – метал

При контакті шлакового розплаву з рідким металом кожен з видів іонів шлаку намагається частково перейти в металеву фазу і навпаки – іони та атоми металу – перейти в шлакову фазу. Такі переходи доводяться аналітичними викладками зменшення вільної енергії тих і других, але ми винесемо за дужки ці доведення повіривши авторам теорії [4], [7] на слово і зауваживши, що навіть виходячи з простого здорового глузду звідти, де чого більше, переходить туди, де його менше.

Переходи між поверхнями, які дотикаються, регулює показник міжфазного поверхневого натягу. Теорія і практика показує (див. вище, п. 3.4), що міжфазний натяг σ_{me-u} між двома поверхнями рідин, які дотикаються, завжди менший за поверхневий натяг σ переходу рідина – газ ($\sigma_{me-u} < \sigma$), що значно полегшує такі переходи іонів та атомів.

В першу чергу це відноситься до негативних іонів (аніонів) кисню O^{2-} , які можуть бути наявні в шлаку. При контакті розплавів шлаку і металу деяка кількість аніонів вільного кисню O^{2-} може перейти в метал.

Відбуваються наступні явища:

а) початковий (до переходу аніонів кисню O^{2-} з шлаку в метал) електро-нейтральний (відсутність електричного заряду) стан обох: і шлаку, і металу

(рис. 7.16, а) порушується, оскільки аніон кисню O^{2-} несе з собою електричний заряд. Нижче цей процес записано у вигляді умовної хімічної реакції:



де (...) – шлакова фаза; [...] – металава фаза.

Як бачимо з рівняння (7.369) кожен аніон кисню приносить з собою в метал два електрони: метал заряджається негативним електричним зарядом, а шлак – позитивним. Але зафіксуємо собі, що в металі, завдячуючи цьому процесу (7.369) з'явилися атоми кисню;

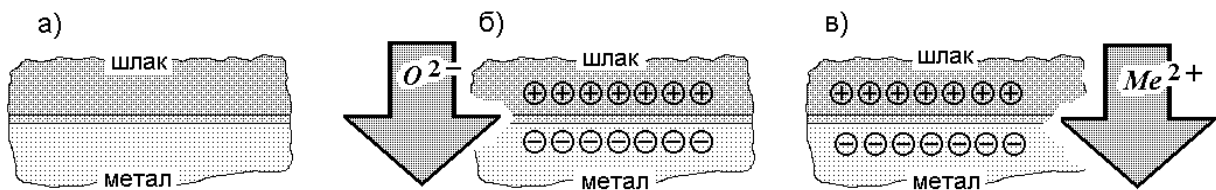


Рис. 7.16. Схема утворення подвійного електричного шару на границі шлак-метал

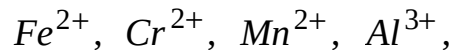
б) надлишкові заряди в провідниках виштовхуються на поверхню [23], таким чином на границі розділу шлак – метал утворюється подвійний електричний шар зарядів, який буде перешкоджати подальшому переходу аніонів кисню O^{2-} з шлаку в метал (рис. 7.16, б);

в) виникнення подвійного електричного шару зарядів вздовж поверхонь металу і шлаку, в свою чергу, буде сприяти переходу позитивних іонів (катіонів) металів з шлаку в метал, тому що поверхневий (+, позитивно заряджений) шар шлаку виштовхує (див. рис. 7.16, в) позитивно заряджений іон металу Me^{2+} , а поверхневий (–, негативно заряджений) шар металу притягує їх. Такий процес також можна представити, як умовну хімічну реакцію:



Такий перехід в, свою чергу, зменшує перепад потенціалів на поверхнях, полегшує перехід кисню, коло замикається і процес продовжується. Зафіксуємо собі і тут особу, що в результаті процесу (7.370) в металі з'явилися атоми металів, чий оксиди представлені в шлаку

Катіони металів, які енергетично можуть переходити через міжфазну поверхню (тобто відносно слабо пов'язані з іншими іонами) це такі, як:



розташовані тут в порядку зменшення ймовірності переходу.

Катіони лужних металів K^+ , Na^+ , Ca^+ , Mg^+ , не переходять з шлакової фази в металеву фазу – вони надто сильно пов'язані з іншими частками розплаву шлаку.

Відповідно до цих положень зварювальні шлаки ділять на три групи:

Перший тип шлаків це такі, в складі яких відсутні окисли Fe , Cr , Mn , Al , і в яких утворення подвійного електричного шару зупиняє хімічну взаємодію шлак – метал. Такі шлаки пасивні, вони практично не взаємодіють з металом, забезпечуючи його захист, приблизно, як інертний газ. Це – лужні флюси з високим вмістом «вільного» кисню, або лужні флюси нейтрального типу. На практиці такі флюси застосовуються мало через низькі зварювально-технологічні характеристики: нестабільне горіння дуги і погане змочування шлаком поверхні металу, що призводить до незадовільного формування зварного шва.

Другий тип шлаків – лужні окислювального типу, це такі, які містять деяку кількість оксидів FeO або MnO (рідше, оксид хрому Cr_2O_3).

В цьому випадку перехід через міжфазну границю аніонів O^{2-} супроводжується переходом катіонів металів Me^{2+} , які можуть бути наявні в шлаку, і величина потенційного бар'єру знижена. Це явище можна схематично описати реакціями, наведеними нижче в таблиці 7.3.

Зверніть увагу, що у верхній частині таблиці іонні переходи, а у нижній – підсумок цих переходів в молекулярній формі).

Таблиця 7.3

Можливі переходи іонів через міжфазну границю шлак-метал

В іонній формі		
$(Si^{4+}) \rightarrow [Si] - 4e_0$ $(O^{2-}) \rightarrow [O] + 2e_0$	$(Fe^{2+}) \rightarrow [Fe] - 2e_0$ $(O^{2-}) \rightarrow [O] + 2e_0$	$(Mn^{2+}) \rightarrow [Mn] - 2e_0$ $(O^{2-}) \rightarrow [O] + 2e_0$
В молекулярній формі		
$(SiO_2) \rightarrow [SiO_2]$	$(FeO) \rightarrow [FeO]$	$(MnO) \rightarrow [MnO]$

Примітка: кругла дужка (...) означає шлакову фазу, а квадратна [...] – металеву.

Тобто, наведене в таблиці 7.3 показує, як за посередництва іонів оксиди переходять через міжфазну поверхню з шлакової фази у металеву фазу.

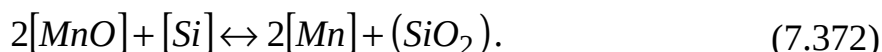
Якщо все це насправді відбувається, то тоді в металевій фазі можливий розвиток наступних реакцій:

1. $[FeO] + C \rightarrow CO \uparrow + [Fe]$;
2. $[FeO] + [Mn] \rightarrow (MnO) + [Fe]$;
3. $2[FeO] + [Si] \rightarrow (SiO_2) + 2[Fe]$;

або вони ж в іонній формі:

1. $[C] + (O^{2-}) \rightarrow CO \uparrow + 2e_0$;
2. $[Mn] + (O^{2-}) \rightarrow (M^{2+}) + [O]$;
3. $[Si] + 2(O^{2-}) \rightarrow (SiO_4^{4-}) + 4e_0$.

Крім того, стають можливими ще й такі взаємодії:



Реакцію (7.372) розглянемо окремо: запишемо для неї константу рівноваги:

$$K_c = \frac{[Mn]^2 \cdot (SiO_2)}{[MnO]^2 \cdot (Si)}. \quad (7.373)$$

З рівняння (7.373) знайдемо концентрацію марганцю в металевій фазі:

$$Mn = \sqrt{K_C \cdot \frac{[MnO]^2 \cdot (Si)}{(SiO_2)}}, \quad (7.374)$$

де (MnO) – концентрація оксиду марганцю в металевій фазі;

(Si) – концентрація кремнію в металевій фазі;

$[MnO]$ – концентрація оксиду марганцю в металевій фазі;

K_C – константа рівноваги реакції (7.372).

Самий складний для визначення показник у формулі (7.374) – це константа рівноваги K_C . Оскільки сама хімічна реакція (7.372) виведена штучно – через взаємодії іонів через міжфазну поверхню, то для визначення константи рівноваги цієї реакції K_C не придатні стандартні методи розрахунку. Тому величину константи рівноваги K_C визначають експериментально – для кожного флюсу окремо. І, вже на підставі такого визначення, продовжують розрахунки переходів елементів.

Виведена залежність (7.374) показує, що наявність кремнезему (SiO_2) в шлаку зсуває рівновагу реакції (7.372) вліво (див. рис. 7.17), що означає, що кількість марганцю в металевій фазі зменшується.



Рис. 7.17. Залежність вмісту марганцю в металевій фазі від кількості оксиду кремнію в шлаковій фазі (схематично)

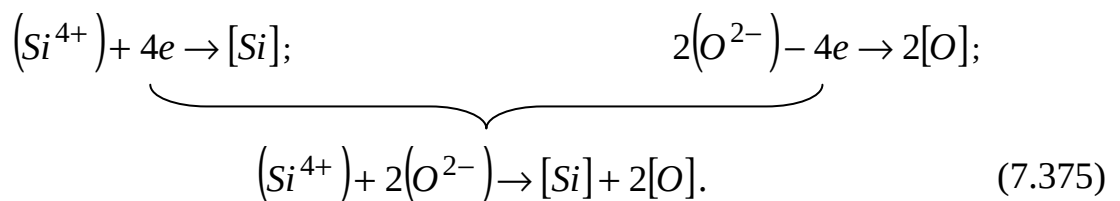
Таким чином, наявність кремнезему SiO_2 в шлаку зменшує кількість марганцю Mn в металі шва, тобто блокує його перехід в металеву фазу. Отже, навіть невелика кількість SiO_2 приводить до блокування переходу Mn в метал шва. В той же час в металевій фазі можуть окислюватися залізо та вуглець; роз-

кислювачі з шлаку в цьому випадку не потрапляють в метал через блокування міжфазної границі подвійним електричним шаром.

Третій тип шлаків – кислотні, містять в своєму складі крупні комплексні аніони $Si_xO_y^{z-}$, $Ti_xO_y^{z-}$, $Al_xO_y^{z-}$, тощо.

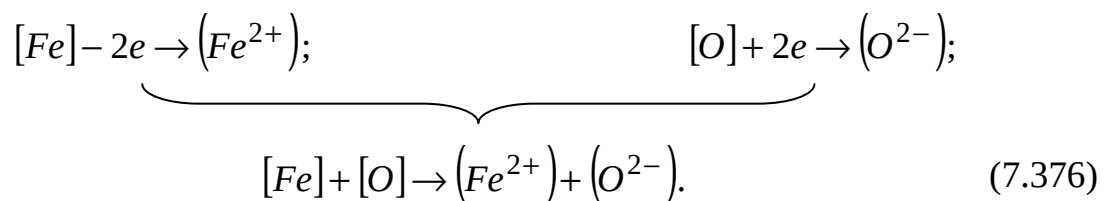
Комплексні аніони мають невеликі значення узагальненого моменту, вони слабо пов'язані з іншими іонами розплаву і виштовхуються на поверхню, в тому числі й на міжфазну поверхню. При цьому настає парадоксальне явище – на міжфазній границі шлаку з металом комплексні іони можуть отримати міцніший зв'язок з атомами металу, наприклад, заліза (ковалентний) ніж у них був з катіонами шлаку (електростатичний). Таку дивну особливість шлаків такого типу розглянемо докладніше.

Отже, взаємодіючи з залізом кремній-кисневі комплексні аніони руйнуються, звільнюючи іони кремнію та кисню, які переходять в металеву фазу:

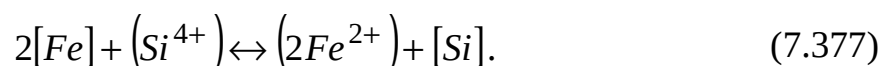


Як бачимо з рівняння (7.375) – електронейтральність шлаку і металу при такому переході зберігається – одночасний перехід катіонів кремнію та аніонів кисню в металеву фазу не призводить до утворення на міжфазній поверхні електричного потенціалу (подвійного електричного шару) і не перешкоджає подальшій взаємодії шлаку з металом.

Руйнування кремній-кисневих комплексів можливе тільки при переході в шлак катіонів заліза – за такою схемою:



Складаючи разом ці два процеси (7.375) та (7.376), отримаємо:



Таким чином виявляється, що в металеву фазу переходить кремній. Такий процес називається кремній-відновлювальним. Він розвивається при зварюванні під кислими висококремністими флюсами. З точки зору елементарної хімії відбувається протиприродний процес відновлення кремнію залізом. Адже відомо, що кремній, поза межами взаємодій поверхонь шлак-метал, має більшу спорідненість до кисню, ніж залізо, у всьому діапазоні можливих температур реакційної зони зварювання (див. розділ 5, п. 5.3.1).

Але, у випадку взаємодії через міжфазну границю кислотного шлаку третього типу, який містить оксид кремнію, з залізом, з якого переважно складається сталь, відбувається не відновлення заліза кремнієм, а навпаки – окислення заліза. Тим не менше, запис цього процесу, як хімічної реакції (7.377), дозволяє вивести залежність для константи рівноваги такої реакції:

$$K_C = \frac{(Fe^{2+})^2 \cdot [Si]}{[Fe]^2 \cdot (Si^{4+})}. \quad (7.378)$$

В свою чергу, вираз (7.378) дає змогу знаходити прогнозовані, або необхідні, для розкислення кількості елементів, наприклад, кремнію, при умові, що концентрація заліза в сталі близька до одиниці ($[Fe] \approx 1,0$). Тобто, визначити – скільки кремнію повинно бути в металевій фазі, щоб туди не переходив кремній з шлакової фази, перехід якого призводить до утворення оксиду заліза в металевій фазі і надмірного насичення металу шва киснем:

$$[Si] = \frac{K_C \cdot (Si^{4+})}{(Fe^{2+})^2}. \quad (7.379)$$

Очевидно, що розкислювач, в даному випадку кремній, повинен бути заведений до реакційної зони зварювання іншим шляхом – не через флюс (шлак), а, наприклад, через додавання до складу основного металу (тоді це повинна бути сталь особливої марки, з вмістом кремнію), або через зварювальний дріт – теж у складі металу дроту, або в шихті порошкового дроту, якщо такий застосовується.

Таким чином, три типи шлаків визначають три типи процесів взаємодії шлак-метал:

- а) лужний нейтральний шлак – не взаємодіє;
- б) лужний окислювального типу шлак – окислення металу, відновлення марганцю з шлаку;
- в) кислотний – окислення металу, відновлення кремнію з шлаку.

Розглянуті тут чисто теоретичні, без прив'язок до марок конкретних флюсів і їх хімічних складів, явища взаємодії шлак-метал показують справді непрості задачі, які постають перед технологами при застосуванні способу зварювання під флюсом:

Лужні нейтральні шлаки – надійно і якісно захищають розплавлений метал від атмосферного повітря, але мають незадовільні технологічні показники – низька стабільність дуги і погане формування зварного шва. Це потребує додаткових заходів стабілізації дуги і операцій по виправленню дефектів формування шва (механічна обробка).

Лужні окислювального типу і кислотні шлаки мають відмінні технологічні показники, але окислюють метал зварного шва і мусять застосовуватись спільно зі спеціальними прийомами по додатковому розкисленню металу зварного шва. Це потребує, або суттєвого обмеження застосовуваних для зварних конструкцій матеріалів (лише з додатковим вмістом розкислювачів), або застосування лише обмеженої кількості певних марок зварювальних дротів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ДО РОЗДІЛУ 7

1. Що називають зварювальним флюсом?
2. З яких компонентів виготовляють зварювальні флюси?
3. Як класифікують зварювальні флюси?
4. Які головні компоненти входять до складу зварювальних флюсів?
5. Які відмінності існують між плавленими і керамічними зварювальними флюсами?
6. Чому не всі зварювальні флюси – плавлені?
7. Чому не всі зварювальні флюси керамічні?
8. Які особливості виготовлення і застосування плавлених зварювальних флюсів?
9. Які особливості виготовлення і застосування керамічних зварювальних флюсів?
10. Які особливості виготовлення і застосування спечених зварювальних флюсів?
11. Чим відрізняється керамічний зварювальний флюс від спеченого?
12. Які особливості виготовлення і застосування скатаних зварювальних флюсів?
13. Чим відрізняється керамічний зварювальний флюс від скатаного?
14. Чим відрізняється скатаний зварювальний флюс від спеченого?
15. Розкажіть про показник кислотності зварювального флюсу.
16. Розкажіть про показник лужності зварювального флюсу.
17. Які передумови передують розгляду/аналізу структур зварювальних шлаків?
18. Яка головна відмінність між кристалічною і аморфною будовою речовин?
19. Що є тим, головним, параметром який характеризує кристалічність будови речовини?
20. Що таке є ближній порядок розташування часток речовини?
21. Що таке є дальній порядок розташування часток речовини?
22. Охарактеризуйте типи хімічних зв'язків між частками в молекулах речовин.
23. Який іон називають аніоном?
24. Який іон називають катіоном?

25. Чи притягуються, чи відштовхуються між собою аніони?
26. Чи притягуються, чи відштовхуються між собою катіони?
27. Чи притягуються, чи відштовхуються між собою аніони з катіонами?
28. Що називають електровід'ємністю атома речовини.
29. Дайте визначення ковалентного зв'язку.
30. Дайте визначення іонного зв'язку.
31. Дайте визначення молекулярного зв'язку.
32. Дайте визначення металічного зв'язку.
33. Що називають ступенем іонності міжатомного зв'язку?
34. У молекул якої з речовин ступінь іонності зв'язку між атомами більша – флюориту CaF_2 , чи кремнезему SiO_2 ?
35. Яким показником оцінюють ступінь ковалентності хімічного зв'язку?
36. Що називають узагальненим моментом іона?
37. У яких іонів більше значення узагальненого моменту: кремнію Si^{4+} , чи магнію Mg^{2+} ?
38. Що являють собою структурні одиниці силікатних шлаків?
39. Як впливає кількість аніонів «вільного» кисню на компактність кремній-оксидних комплексів у шлаку?
40. Який показник застосовують для визначення лужності, чи кислотності шлаку?
41. Які структурні одиниці залежно від співвідношення кисню і кремнію утворюються в силікатних розплавах?
42. До якого типу, лужного чи кислотного, відносять шлак, якщо обчислений показник «вільного» кисню більше нуля: $n_{\text{O}^{2-}} > 0$?
43. До якого типу, лужного чи кислотного, відносять шлак, якщо обчислений показник «вільного» кисню менше нуля: $n_{\text{O}^{2-}} < 0$?
44. В чому полягає суть молекулярної теорії будови шлаків?
45. Які недоліки молекулярної теорії будови шлаків перешкодили її широкому застосуванню?
46. В чому полягає суть іонної теорії будови шлаків?
47. Назвіть основні фізико-хімічні властивості зварювальних шлаків.

48. Як визначається густина зварювальних шлаків і на що впливає цей показник?
49. Як визначається в'язкість зварювальних шлаків і на що впливає цей показник?
50. Яка різниця між шлаками, які називають «довгими» і шлаками які називають «короткими»?
51. Як визначається поверхневий натяг зварювальних шлаків і на що впливає цей показник?
52. Як визначається міжфазний натяг на границі шлак-метал зварювальних шлаків і на що впливає цей показник?
53. Як утворюється на границі шлак-метал подвійний шар електричного заряду?
54. Чому катіони деяких металів можуть переходити зі шлакової фази до металевої?
55. На які типи розділяють шлаки, залежно від того, чи переходять катіони металів через міжфазну границю, чи ні?
56. Як впливає наявність кремнезему SiO_2 в шлаку на кількість марганцю Mn в металі шва, і чому?
57. В яких випадках, при зварюванні під якого типу флюсом, може відбутись кремній-відновлювальний процес?
58. Які три типи шлаків визначають три типи процесів взаємодії шлак-метал?

СПИСОК ПОСИЛАНЬ ДО РОЗДІЛУ 7

1. Квасницький В. В. Теорія зварювальних процесів : Дослідження фізико-хімічних і металургійних процесів та здатності металів до зварювання : Навч. посібник. Миколаїв : УДМТУ, 2002. 182 с.
2. Подгаецкий В. В., Люборец И. И. Сварочные флюсы. Київ : Техніка, 1984. 167 с.
3. Підгаєцький В. В. Флюси для механізованого електрозварювання. Київ : Держтехвидав УРСР, 1961. 135 с
4. Подгаецкий В. В., Кузьменко В. Г. Сварочные шлаки. Київ : Наукова думка, 1988. 256 с.
5. Потапов Н. Н. Основы выбора флюсов при сварке сталей. М. : Машиностроение, 1979. 169 с.
6. Координаційна хімія / Скопенко В. В. та ін. Миколаїв : ІКЦ Академкнига, 2007. 423 с.
7. Герасименко Прокіп. Іонна теорія та електрохімічна взаємодія шлаку і металу при виробництві сталі. Київ : Наукова думка, 1966. 147 с
8. Ashcroft W. Neil, Mermin N. David. Solid State Physics. Part 1 and Part 2. New York. : Holt, Rinehart and Winstone, 1976. P. 822
9. Pauling Linus. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. Cornell University Press, 1960. P. 644
10. Стовпченко Г. П., Кадильникова А. В. Електрохімічні процеси при електрошлаковому переплаві // Сучасна електрометалургія, №2. 2021. с. 3-12
11. Бурyleв Б. П., Кретов А. И., Мойсов Л. П. Термодинамическая активность компонентов сварочных флюсов // Автоматическая сварка. 1973. № 2. с. 67-69
12. Ермолаева Е. В. Соотношение между поверхностным натяжением, вязкостью и плотностью некоторых трехкомпонентных систем огнеупорных окислов // Огнеупоры, №5, 1955
13. Сливінський А. М., Коперсак В. Н., Прохоров В. И. Анализ структуры расплавов сварочных шлаков системы $\text{CaF}_2\text{-TiO}_2\text{-CaO-Me}_x\text{O}_y$ на основании измерений плотности и поверхностного натяжения // Вестник КПИ, серия машиностроения, №16, 1979
14. Сливинский А. М., Коперсак В. Н., Ющенко К. А. Физико-химические и технологические свойства флюсов системы $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. // Автоматическая сварка, №9, 1981
15. Колчунов В. І. Теоретична та прикладна гідромеханіка : навчальний посібник. Київ : НАУ. 2004, 336 с.

16. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости, Л. : Наука, 1975. 592 с.
17. Коперсак В. Н., Сливинский А. М. Исследование вязкости сварочных флюсов системы $SiO_2-CaF_2-MgO-Al_2O_3-Me_xO_y$ и качества формирования металла шва // Всесоюзная конференция по сварочным материалам, г. Орел, 1979 г.
18. Теория сварочных процессов / под ред. Фролова В. В. М. : Высшая школа, 1988. 560 с.
19. Якобашвили С. Б. Поверхностные свойства сварочных флюсов и шлаков. Київ : Техніка, 1970. 208 с.
20. Деев Г. Ф., Пацкевич И. Р. Дефекты сварных швов. Київ : Наукова думка, 1984. 208 с.
21. Патон Б. Е., Коперсак В. Н. Флюс для электродуговой сварки. Авторское свидетельство СССР № 1230779, опубл. 15.05.1986, Бюллетень изобретений № 18, 1986 г.
22. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П. Електрика і магнетизм : Загальний курс фізики. Київ : Техніка, 2006. т. 2. 456 с.
23. Бар'яхтар В. Г. Фізика (рівень стандарту, за навчальною програмою авторського колективу під керівництвом Локтева В. М.): підруч. для 10 кл. закл. загал. серед. освіти / [В. Г. Бар'яхтар, С. О. Довгий, Ф. Я. Божинова, О. О. Кірюхіна]; за ред. В. Г. Бар'яхтара, С. О. Довгого. Харків : Вид-во Ранок, 2018. 272 с.

РОЗДІЛ 8. ЛЕГУВАННЯ І РАФІНУВАННЯ МЕТАЛУ ЗВАРЮВАЛЬНОЇ ВАННИ

8.1. Легування металу при зварюванні

8.1.1. Легування металів – основні поняття і визначення

У великій металургії легуванням називають процес введення в металеві сплави особливих елементів, які сприяють одержанню сплавів заданого хімічного складу і структури з потрібними фізичними, хімічними і механічними властивостями [1]. Такі спеціальні елементи називають легувальними елементами.

Фактично – процес легування – це створення нового сплаву, з новими властивостями, на основі вже існуючого.

В металургії легування дозволяє створювати різноманітні металеві матеріали (сплави), які за своїми властивостями та характеристиками міцності, зносостійкості, жароміцності, корозійної стійкості, тощо, суттєво відрізняються як від чистих металів, так і від початкових сплавів (основи).

Характер взаємодії атомів легувальних елементів і основного металу, співвідношення їхніх атомних розмірів і електрохімічних властивостей змінюють умови рівноваги фаз, утворення твердих розчинів і хімічних сполук, температури твердофазних перетворень, зумовлюють формування певного фазово-структурного стану і властивостей сплавів (легованих сталей і чавунів, сплавів кольорових металів).

Розрізняють легування об'ємне і поверхневе. Може бути також комплексне легування (одночасно кількома легувальними елементами) і, навіть, іонне легування, яке полягає у введенні атомів всередину твердого сплаву під час бомбардування його поверхні іонами (внаслідок цього, наприклад, підвищується електропровідність напівпровідників)

Для легування сталей використовують, переважно, такі хімічні елементи: хром Cr , нікель Ni , марганець Mn , кремній Si , вольфрам W , молібден

Мо, титан *Ti*, ванадій *V*, рідше: кобальт *Co*, ніобій *Nb*, мідь *Cu* і, навіть, бор *B*, азот *N*, тощо.

За вмістом легувальних елементів сталі поділяють на низьколеговані, середньолеговані та високолеговані:

- **Низьколеговані сталі** містять у своєму складі в сумі до ~ 2,5 % легувальних елементів.
- **Середньолеговані сталі** містять у своєму складі в сумі від ~ 2,5 % до ~ 10 % легувальних елементів.
- **Високолеговані сталі** містять у своєму складі в сумі понад ~ 10 % легувальних елементів.

У сплавах на основі міді легувальними елементами можуть виступати олово *Sn*, цинк *Zn*, свинець *Pb*, алюміній *Al*, марганець *Mn*, залізо *Fe*, берилій *Be*; у сплавах алюмінію – кремній *Si*, мідь *Cu*, магній *Mg*, цинк *Zn*, марганець *Mn*, титан *Ti*, цирконій *Zr*; у сплавах магнію – алюміній *Al*, цинк *Zn*, цирконій *Zr*; у сплавах свинцю – олово *Sn*, цинк *Zn*, тощо [2].

Додавання легувальних елементів металурги роблять застосовуючи у різних кількостях і поєднаннях, в основному, спеціальні сплави (феросплави) [3].

Слід зазначити, що за останні ~5000 років розвитку людських цивілізацій, металурги, спочатку емпіричним шляхом, а потім розробкою ефективних теорій, досягли значних результатів [4]. Досить згадати, наприклад, як сильно відрізняються властивості міді від сплаву на її основі – бронзи, або заліза і сплавів на його основі – сталей міцних, гартівних, або сталей нержавіючих, тощо.

Зрозуміло, що й практики і теоретики зварювального виробництва, яке повсякчас має справу з розплавленими металами, не могли пропустити без вигоди для себе такий благодатний пласт металургійних робіт.

Справді, у ряді випадків склад металу шва для забезпечення його якості, а також експлуатаційних властивостей зварних з'єднань, повинен відрізнятися від складу металу, що зварюється, зокрема по вмісту різних легуючих елемен-

тів. У зв'язку з цим поряд з іншими видами металургійної обробки металу при зварюванні часто здійснюється і легування металу шва.

Легування металу при зварюванні можливо в реакційній зоні зварювання за допомогою впливу металевої фази, або шлакової фази, а також газів.

8.1.2. Легування металу зварного шва з металевої фази

Основним способом легування металу шва при зварюванні є легування за допомогою введення в зварювальну ванну відповідних легувальних елементів у металевому стані – в складі основного, чи присадкового, металу. Або у вигляді окремих добавок, зокрема у вигляді сплавів. Це можуть бути сплави легувальних елементів, що буває дуже рідко, бо потребує налагодженого виробництва відповідних спеціалізованих сплавів, а це надзвичайно вартісна процедура.

Або це можуть бути сплави легувальних елементів (кожного окремо) з залізом – феросплави. Феросплав – це сплав легувального елементу (умовного Yz) з залізом $Fe - Yz$, де заліза може бути 30...70 % і легувального елементу, відповідно, 70...30 %.

Легування в цьому випадку відбувається такими шляхами:

- а) надходження легуючого елемента з основного зварюваного металу, що розплавляється при зварюванні;
- б) надходження легуючого елемента з присадкового металу (з електродного дроту; електродного стержня при дуговому та електрошлаковому зварюванні);
- в) надходження легуючого елемента зі складу покриття при зварюванні покритими електродами або керамічного флюсу при автоматичному зварюванні під флюсом.

Чітко розробленої теорії переходу легуючих елементів через міжфазну границю шлак-метал, або вигоряння (окислення) легуючих елементів, введених у зварювальну ванну в металевому стані, досі не існує. Для аналізу процесів легування використовують деякі загальноприйняті положення, розроблені для типових випадків і засновані скоріше на емпіричних (експериментальних) залежностях ніж на аналітичних викладах.

При розгляді процесу легування металу шва використовують так звані коефіцієнти засвоєння легуючого елементу $K_{засв}$:

$$K_{засв} = \frac{[Me]_{ш}}{\gamma[Me]_{o.m} + (1 - \gamma - c)[Me]_{e.d} + c[Me]_{\delta}}, \quad (8.380)$$

де $K_{засв}$ – сумарний коефіцієнт засвоєння легуючого елементу Me ;

$[Me]_{ш}$ – кількість легуючого елемента Me у металі зварного шву;

$[Me]_{o.m}$ – кількість легуючого елемента Me в основному металі;

$[Me]_{e.d}$ – кількість легуючого елемента Me електродному дроті (стержні);

$[Me]_{\delta}$ – кількість легуючого елемента в металевій добавці в керамічний флюс чи в покриття електроду;

γ – частка участі основного металу в утворенні металу зварного шва;

$(1 - \gamma)$ – частка участі електродного дроту в утворенні металу зварного шва;

c – частка участі металевої добавки у флюсі (або в покритті електроду) в утворенні металу зварного шва.

Такий розгляд найбільш застосовний для таких процесів зварювання, в яких легування металевою фазою може відбуватися в результаті надходження легуючого елементу з усіх трьох джерел, тобто для механізованого зварювання під керамічними флюсами і при зварюванні електродами з покриттями, що містять легуючі добавки.

При цьому слід зазначити, що при ручному дуговому зварюванні електродами з покриттям визначеного складу, відносна маса покриття (співвідношення маси металевого стержня і покриття) постійна, отже, і кількість добавки, яка бере участь у процесі легування, теж постійна.

При механізованому зварюванні під флюсом кількість розплавленого флюсу (а в зв'язку з цим і легувальної добавки) залежить від режиму зварювання і є величиною змінною.

Для прикладу, розглянемо участь цих складових у легуванні металу шва при механізованому зварюванні під флюсом. Приймемо сумарну пайову участь

всіх складових металу шва (основного металу, електродного дроту і металевої добавки з флюсу) рівною одиниці. При цьому частка основного металу в першому шарі шва (наплавлення) γ в залежності від режиму зварювання, властивостей основного металу й електродного дроту складає звичайно величину в межах: 0,5...0,8.

По дослідях К. В. Любавського [5], частка участі металевої добавки у флюсі в складі зварного (чи наплавленого) шва (c) визначається, в основному, кількістю металевої добавки у флюсі, хоча, звичайно, вона залежить також від властивостей флюсу і від режиму зварювання. Залежність величини (c) від загального вмісту металевої добавки у флюсі показана на рисунку 8.1. Заштрихована область означає розкид результатів експериментів.

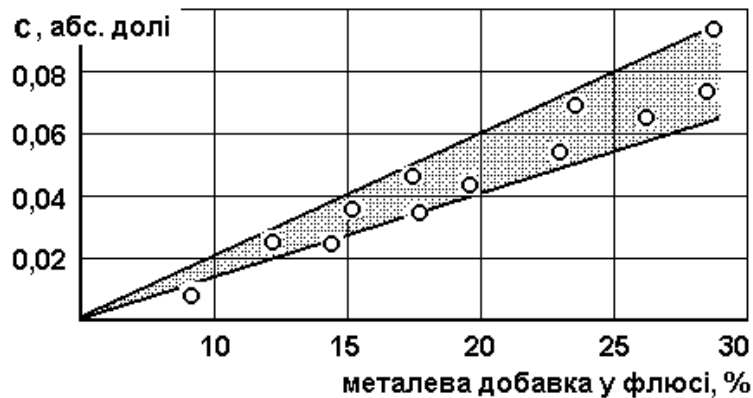


Рис. 8.1. Залежність частки участі металевої добавки у флюсі (або в покритті електрода) (c , абс. долі) в утворенні металу зварного шва від кількості металевої добавки у флюсі

З огляду на печальну картину, зображену рисунку 8.1 – при майже 30 % металевої добавки легувального елементу у флюсі частка участі цієї добавки в металі шва заледве досягає 10 %, величину частки участі металевої добавки у флюсі в утворенні металу зварного шва К. В. Любавський [5] рекомендує визначати з рівняння:

$$c \approx 0,003 \cdot (\% Me), \quad (8.381)$$

де $(\% Me)$ – вміст металевої добавки в складі флюсу, (%).

Кількість металевих добавок у флюсі зазвичай не перевищує 20...25 %, тому величина коефіцієнта c , відповідно, менше 0,08 (8,0 %).

Вираз (8.381) можна використати у рівнянні (8.380) і тоді, стосовно до розглянутого випадку, формула для обчислення коефіцієнта засвоєння легувального елемента $K_{засв}$ прийме вигляд рівняння (8.382):

$$K_{засв} = \frac{[Me]_{ш}}{\gamma[Me]_{o.m} + [1 - \gamma - 0,003(\% Me)][Me]_{e.o} + 0,003(\% Me)[Me]_{\delta}}. \quad (8.382)$$

Для електродів з покриттями застосовують дещо іншу схему розрахунку, оскільки головною (в цьому випадку) характеристикою електрода є склад наплавленого ним металу, незалежно від складу основного металу, який зварюється чи наплавляється.

Вміст в металі шва будь-якого додаткового (легувального) елемента Me при зварюванні покритими електродами спрощено визначається з умови часткового змішування основного і наплавленого металів:

$$[Me]_{ш} = \gamma[Me]_{o.m} + (1 - \gamma)[Me]_{н.м}, \quad (8.383)$$

де $[Me]_{o.m}$ – концентрація елемента Me в основному металі;

$[Me]_{н.м}$ – концентрація елемента Me в наплавленому металі;

γ – частка основного металу в наплавленому металі;

$(\gamma - 1)$ – частка електродного металу в наплавленому металі;

Показник змішування γ визначається дослідним шляхом в залежності від типу електрода, режиму зварювання і наводиться в спеціальній літературі.

Зазвичай для розрахунку складу наплавленого металу користуються так званими коефіцієнтами переходу. Якщо загальну кількість елемента Me у металевому стані в електроді (стержні і покритті, з віднесенням всієї кількості до металевій частини електрода) позначити Me_E , то його втрати при зварюванні можна представити формулою (8.384):

$$Me_E = \Delta Me_{н.м} + \Delta Me_{ш} + \Delta Me_{e.o} + \Delta Me_p, \quad (8.384)$$

де $\Delta Me_{н.м}$ – кількість елемента Me , який перейшов у наплавлений метал;

$\Delta Me_{ш}$ – кількість елемента Me , який окислювався і потрапив у шлак;

$\Delta Me_{z.f}$ – кількість елементу Me , який видалився в газову фазу;

ΔMe_p – кількість елементу Me , який втратився на розбризкування.

На підставі (8.384) коефіцієнт переходу, можна представити ніби як коефіцієнт корисного використання цього елемента Me :

$$K'_{пер.Me} = \frac{\Delta Me_{н.м}}{Me_E}. \quad (8.385)$$

Користуватися загальною кількістю елемента в електроді Me_E і його кількістю в наплавленому металі $\Delta Me_{н.м}$ в ряді випадків незручно. Виявляється зручнішим при розрахунках використовувати відносні кількості, тобто концентрації легуючого елементу Me в електроді (з віднесенням цієї величини до металеві частини електрода $[Me]_E$) і в наплавленому металі $[Me]_{н.м}$. Тоді значення коефіцієнта переходу $K_{пер.Me}$ визначається із залежності:

$$K_{пер.Me} = \frac{[Me]_{н.м}}{[Me]_E}. \quad (8.386)$$

У цьому випадку можливе одержання значень коефіцієнтів переходу більше одиниці (відносно загальних значень концентрації елемента в електроді з добавкою і в зварному шві).

Співвідношення між коефіцієнтами переходу, розрахованими по обох схемах, приблизно однакові, тому, звичайно, простіше користуватись відносними значеннями $K_{пер.Me}$.

Залежність між концентраціями легуючих елементів в електроді $[Me]_E$ і наплавленому металі $[Me]_{н.м}$ в залежності від властивостей цих елементів схематично показана нижче на рисунку 8.2. Вміст в наплавленому металі елемента, близького за властивостями до основи сплаву, який не має великої спорідненості до кисню і не надто сильно випаровується, зростає пропорційно його вмісту в електроді (пряма 1, рис. 8.2). При цьому коефіцієнт переходу такого елемента близький до одиниці, хоча, як зазначалося вище, у деяких випадках він може бути і трохи більше одиниці.

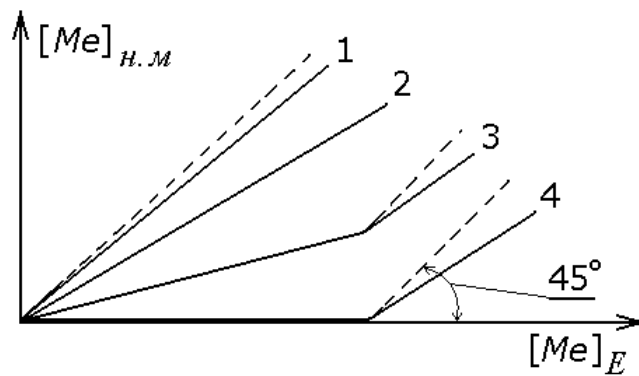


Рис. 8.2. Залежності концентрацій легуючих елементів в наплавленому металі $[Me]_{н.м}$ від їх концентрацій в електроді $[Me]_E$ (схематично)

Перехід в наплавлений метал елемента, який має більшу спорідненість до кисню, ніж основа сплаву, і може виступати в конкретній системі легування як головний розкислювач (має найбільшу спорідненість до кисню), характеризується кривою (ламаною) 4 (рис. 8.2).

Елемент, втрати якого визначаються в основному підвищеним випаровуванням, чи тільки дещо більшою окислюваністю в порівнянні з основою сплаву, або захищений від окислювання достатньою кількістю сильніших розкислювачів, за коефіцієнтом переходу характеризується прямою 2 (рис. 8.2).

Крива (ламана) 3 характеризує перехід елемента з меншою розкислювальною здатністю, ніж для елемента, який характеризується кривою 4, але, який має більшу спорідненість до кисню, ніж у елемента, що підкоряється прямій 2 (рисунок 8.2) [6].

Коефіцієнти переходу елемента з електродного дроту й електродного покриття неоднакові. Звичайно коефіцієнт переходу елемента з покриття трохи менший, ніж зі стержня, у зв'язку з більш сильним впливом окислювачів, на покриття, і можливим неповним розчиненням елемента з покриття в металі. Щоб врахувати цей ефект, вміст елемента в наплавленому металі визначають такою залежністю:

$$[Me]_{н.м} = [Me]_{e.c} K_{пер. Me.e.c} + \frac{m_{e.n}}{m_{e.c}} P_{Me} [Me]_{P.Me} K_{пер. Me.e.n}, \quad (8.387)$$

де $K_{пер. Me.e.c}$ – коефіцієнт переходу елемента Me з електродного стержня;

$K_{пер. Me.e.n}$ – коефіцієнт переходу елемента Me з електродного покриття;

$m_{e.n}$ – маса електродного покриття;

$m_{e.c}$ – маса електродного стержня;

відношення $\frac{m_{e.n}}{m_{e.c}}$ називається відносна маса покриття;

P_{Me} – відносна кількість матеріалу, який містить елемент Me у металевому стані в складі покриття;

$[Me]_{н.м}$ – концентрація елемента Me в наплавленому металі;

$[Me]_{e.c}$ концентрація елемента Me в електродному стержні;

$[Me]_{P.Me}$ – концентрація елемента Me в наплавленому металі;

У ряді випадків розходженням значень коефіцієнтів переходу легуючого елемента з електродного стержня і з покриття можна знехтувати (вони можуть мало відрізнятися, або припустимі коливання складу наплавленого металу перекривають точність розрахунків) і використовувати одне значення коефіцієнта переходу. Тоді наведена вище залежність (8.387) дещо спрощується:

$$[Me]_{н.м} = K_{пер. Me} \left\{ [Me]_{e.c} + \frac{m_{e.n}}{m_{e.c}} P_{Me} [Me]_{P.Me} \right\}. \quad (8.388)$$

Коефіцієнти переходу легуючих елементів, особливо тих, які мають значну спорідненість до кисню, залежать від кількості електродного покриття. Характер цієї залежності показаний нижче на рисунку 8.3, а. Якщо кількість покриття представити його товщиною δ , то окисний вплив повітря в міру збільшення показника δ знижується відповідно до кривої 1 (рис. 8.3, а). Однак, окислювальна дія самого покриття при цьому зростає згідно кривої 2 (рис. 8.3, а), тому що в міру лінійного збільшення товщини покриття δ кількість покриття збільшується швидше. Тоді сумарна дія визначається кривою 3 (рис. 8.3, а).

Значення коефіцієнта переходу мають залежність зворотного виду, показану там же (рис. 8.3, б).

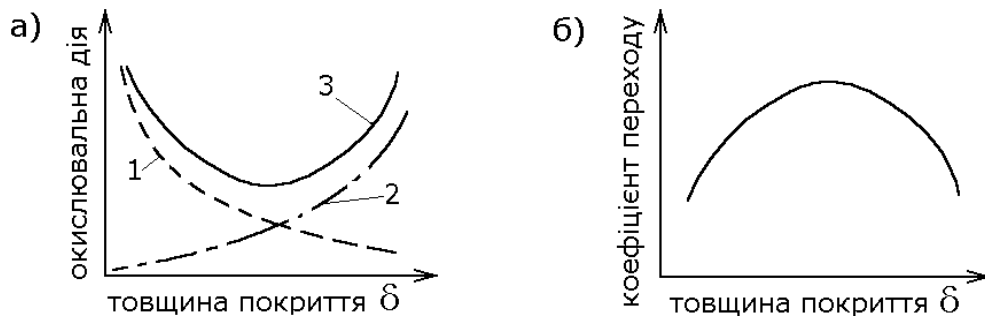


Рис. 8.3. Вплив товщини покриття електрода δ на його окислювальну дію і на коефіцієнт переходу умовного легуючого компонента (схематично)

Коефіцієнти переходу різних елементів залежать як від типу покриття, так і від ступеню зв'язування кисню в складі покриття введеними в нього розкислювачами. Так, наприклад, при введенні хрому через покриття різних типів з одержанням в кожному випадку його концентрації в наплавленому металі близько 1 % відомі такі дослідні дані:

- з руднокислого покриття (ОММ-5): $K_{пер. Cr} \approx 0,45$;
- з руднокислого покриття з великою кількістю розкислювача (марганець) (ЦМ-7): $K_{пер. Cr} \approx 0,60 \dots 0,65$;
- з добре розкисленого покриття на базі карбонату кальцію ($CaCO_3$) і карбонату магнію ($MgCO_3$): $K_{пер. Cr} \approx 0,9$.

Таким чином, підсумовуючи, можна зазначити, що покриття лужного типу забезпечують найбільші, відносно інших, коефіцієнти переходу легуючих елементів з покриття в метал шва. В зв'язку з цим для зварювання та наплавлення легованих сталей покриття найчастіше створюються на фтористо-кальцієвій основі з достатньою кількістю сильних розкислювачів (Si , Ti) у вигляді феросплавів.

Визначені дослідним шляхом і рекомендовані до вжитку коефіцієнти переходу ($K_{пер}$) ряду легуючих елементів при зварюванні сталей електродами з фтористо-кальцієвим покриттям наведені нижче в таблиці 8.1:

Таблиця 8.1

**Коефіцієнти переходу ($K_{пер}$) ряду легуючих елементів при зварюванні сталей
електродами з фтористо-кальцієвим покриттям**

Елементи	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>V</i>	<i>C</i> (графіт)
Коефіцієнти переходу, $K_{пер}$	0,96-1,00	0,85-0,92	0,80-0,85	0,55-0,70	0,80-0,85	0,46-0,60

8.1.3. Легування з шлакової фази

Легування через шлакову фазу відбувається в результаті обмінних реакцій між металом зварювальної ванни і шлаковою фазою через міжфазну поверхню. Вище вже зазначалося (див. розділ 7, п. 7.3.4), що через міжфазну поверхню шлак-метал слабо проникають учасники реакційної зони зварювання. Тому такий тип легування використовується, зазвичай, при необхідності введення в метал шва не дуже великої кількості легуючих елементів, або у випадках відсутності зварювального дроту потрібного для легування складу та електроду з відповідним покриттям.

Найбільш розповсюдженими в цьому випадку є застосування обмінних реакцій з окислами:



де Me' – основний метал;

Me'' – легуючий елемент.

У рівнянні (8.389) позначено: [...] – металева фаза, (...) – шлакова фаза.

Для наведеної реакції (8.389) запишемо константу рівноваги згідно Закону діючих мас (докладніше див. розділ 3, п. 3.1.1):

$$K_C = \frac{[Me'O] \cdot [Me'']}{(Me''O) \cdot [Me']} \quad (8.390)$$

В [...] дужках – концентрації в металевій фазі, в (...) – у шлаковій фазі.

Якщо Me' являє собою основу сплаву (тобто $[Me'] \approx 1$), а його окисел $Me'O$ розподіляється між шлаком і металом у відповідності з константою розподілу $L_{Me'O}$ (докладніше див. розділ 3, п. 3.5), то наведена вище залежність для константи рівноваги (8.390) прийме такий вигляд:

$$K_C = \frac{(Me'O) \cdot [Me'']}{L_{Me'O} \cdot (Me''O)}. \quad (8.391)$$

З рівняння (8.391) можна знайти концентрацію легуючого елементу в металевій фазі, тобто у зварному (наплавленому) шві, при заданих умовах:

$$[Me''] = \frac{K_C \cdot L_{Me'O} \cdot (Me''O)}{[Me'O]}. \quad (8.392)$$

Наведені залежності показують, що за визначених умов протікання реакції (K_C і $L_{Me'O}$ є постійні величини), концентрація легуючого елемента Me'' в шві тим більша, чим більше вільного окислу цього елемента є в шлаку і чим менше окислений метал є розчинним окислом основи сплаву. Одночасно можемо бачити, що такий спосіб легування, як правило, підвищує окисленість металу, зварного шва.

Найбільш часто система легування через шлак застосовується при механізованих способах зварювання під плавленими флюсами. До деякої міри така схема легування може використовуватися і у випадку застосування керамічних флюсів (і електродних покриттів), але для них вона менш ефективна ніж легування через металеву фазу. До того ж і електродні покриття і керамічні зварювальні флюси за технологіями свого виготовлення не проходять стадію плавлення, як плавлені флюси. Тому через них набагато легше і простіше вводити легуючі елементи в реакційну зону у вигляді феросплавів, доданих до покриття чи флюсу. Саме такий спосіб легування металу зварного (наплавленого) шва вважається зараз найбільш ефективним.

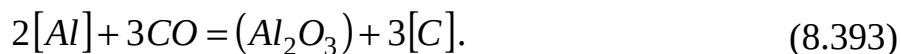
8.1.4. Легування з газової фази

Легування впливом газової фази на метал має при зварюванні другорядне значення, оскільки ввести скільки-небудь значимі кількості легуючих елементів (особливо, коли це метали) з газової фази практично неможливо. Тим не менше, іноді таке легування відбувається.

Наприклад, при газовому зварюванні (ацетилен-кисневому або із застосуванням у якості горючого газу інших високомолекулярних вуглеводнів) за допомогою відповідного регулювання газового полум'я можливо насичувати основний метал вуглецем (науглецювати), якщо, звичайно, цей метал розчиняє вуглець. При значному надлишку ацетилену в газовому полум'ї сплави на залізній основі можуть бути науглецьовані до дуже високого вмісту вуглецю (до $\sim 1\%$).

При дуговому зварюванні плавким електродом, у середовищі вуглекислого газу також можливо деяке науглецювання наплавленого металу або металу зварного шва, особливо при низькому початковому вмісті вуглецю в основному металі. Зазвичай, в цьому випадку підвищення вмісту вуглецю в порівнянні з його вмістом у дроті складає не більше $0,05\%$.

Стосовно насичення металу шва вуглецем, слід додати, що електродні покриття, які містять значні кількості вуглекислих солей (звичайно мармуру, CaCO_3), також у деяких умовах можуть науглецювати наплавлений метал. Ступінь такого науглецювання зростає при збільшенні в металі, або покритті, електрода концентрації сильних розкислювачів, наприклад алюмінію Al . В цьому випадку можлива наступна хімічна реакція:



При значній концентрації алюмінію в покритті сталевих електродів (це може бути, наприклад, порошок алюмінію) концентрація вуглецю в наплавленому металі може бути підвищена на $0,1 \dots 0,2\%$.

Аналогічним чином можливе деяке науглецювання металу при зварюванні високолегованими сталевими електродами, які містять хром у досить ве-

ликих концентраціях. В цьому випадку вміст вуглецю в наплавленому металі може зростати на 0,01...0,03 %, в порівнянні з металевою частиною електрода.

У цілому, процеси науглецювання при зварюванні повинні розглядатися як негативні і легування за розглянутою схемою може бути корисно застосоване лише в особливих випадках наплавлення.

8.2. Рафінування металу при зварюванні

Ряд хімічних елементів, і їх сполук, які нерідко зустрічаються в помітних кількостях в сировині, з якої виплавляють сталь (металева руда), та в сировині, з якої виготовляють зварювальні матеріали (природні мінерали), будучи навіть у невеликій кількості представлені в реакційній зоні зварювання і, потрапляючи, таким чином, в метал зварного шва, значно погіршують його механічні, технологічні та конструктивні властивості. Іноді присутність таких шкідливих елементів робить неможливим процес зварювання (гарячі тріщини), або експлуатацію зварної конструкції (погіршення в'язкості та збільшення крихкості металу зварного шва) [7].

Проблема ця виявилась ще на початках застосування покритих електродів та зварювальних флюсів. Здавалося б, найпростіший шлях – ретельне очищення інгредієнтів від шкідливих домішок. Спосіб правильний, але: по-перше, таке очищення – надзвичайно вартісний метод, всі видатки якого перекладаються на кінцевого споживача і, по-друге, коло застосовуваних для компоновки зварювальних матеріалів інгредієнтів обмежується лише очищеними компонентами, що значно звужує область фантазій винахідників електродних покриттів і зварювальних флюсів.

З іншого боку – винахідливі дослідники і теоретики зварювальних процесів проторували широку дорогу в напрямку нейтралізації шкідливої дії таких домішок в процесі виконання зварного шва.

Тому, історичний компроміс був зафіксований десь посередині: постачальникам інгредієнтів для зварювальних матеріалів виставили ліберальні допуски по вмісту шкідливих елементів (наприклад, марганцева руда MnO , мармур

CaCO_3 , ільменіт $\text{TiO}_2 \cdot \text{FeO}$, ряд інших – постачаються з відповідних родовищ без очистки (збагачення) – в природному стані), а розробники зварювальних матеріалів взяли на себе проблему нейтралізації шкідливих елементів, звичайно в певних, невеликих масштабах.

Поступово історично склалося так, що інгредієнти для виготовлення зварювальних матеріалів постачаються з небагатьох відомих родовищ, в яких сировина має мінімальні кількості шкідливих домішок, а шкідливий вплив домішок, які все-таки присутні в сировині, долається технологічними і металургійними заходами, обов'язковими при виконанні зварних швів. Глибина і якість таких заходів диктується вимогами до ступеню відповідальності зварних конструкцій, які виготовляються при застосуванні вказаних зварювальних матеріалів.

Заходи, направлені на очищення металу шва від шкідливих домішок металургійним шляхом в процесі його виконання, називають рафінуванням.

Зокрема, для сплавів на основі заліза (сталі всіх видів) під рафінуванням розуміють, зазвичай, очищення металу зварного шва від сірки (S) і фосфору (P), наявність яких навіть у дуже невеликій кількості значно погіршує властивості металу. Таким чином рафінування є надзвичайно важливою металургійною операцією в реакційній зоні при зварюванні.

Джерелами надходження сірки і фосфору в метал зварного шва при зварюванні можуть бути: основний метал (який зварюється), присадковий метал (електродний стержень чи плавкий дріт), компоненти електродного покриття, складові інгредієнти зварювального флюсу.

8.2.1. Про сірку в металі зварного шва

Сірка S є природним супутнім продуктом багатьох мінералів, в тому числі й тих які використовуються для виготовлення зварювальних матеріалів, а також і тих, з яких виплавляють чавун і сталь. Тому, зазвичай, у конструкційних сталях нормальної якості вже під час їх виготовлення вміст сірки нормується на рівні 0,05...0,06 % (в якісних сталях може бути зменшений до 0,03...0,04 %, в особливих випадках (це дуже вартісно для споживача) – до 0,015 % [8], [9]. Та-

кий вміст сірки в сталі вважається допустимим, який не шкодить її конструкційним, або експлуатаційним якостям. Тому і зварювальний дріт, і зварюваний метал апріорі містять перед їх застосуванням у зварювальному виробництві певну кількість сірки, яку прийнято вважати припустимою.

А от при перевищенні вказаних нормативів, або при сегрегації (збільшенні місцевої концентрації) сірки в металі, який розплавляється в процесі зварювання – можуть виникати проблеми.

Сірка S є шкідливою домішкою, яка викликає явище, відоме як червоноламкість¹ сталей, і значно посилює схильність сталей до утворення гарячих тріщин при зварюванні. Такий вплив сірки на властивості металу шва при високих температурах визначається тим, що сірка утворює з залізом з'єднання і легкоплавкі евтектики, які послаблюють у широкому діапазоні температур зв'язки між окремими кристалітами – зернами структури.

Так, сульфід заліза FeS має температуру плавлення $1195^{\circ}C$, евтектика цього сульфиду з залізом плавиться при $985^{\circ}C$. Низьку температуру плавлення має і складніша евтектика $2Fe \cdot SiO_2 + FeS$.

Чим більше в металі сірки, тим більше з'являється легкоплавких евтектик, тим сильніше проявляється явище червоноламкості сталі. Тому вміст сірки, зазвичай, обмежують деякою кількістю, яку вважають ще припустимою у сталі взагалі й у металі зварного шва зокрема.

Шкідливою виявляється також наявність сірки і в легованих сталях, особливо при підвищених концентраціях у них нікелю Ni , тому що при цьому можуть утворюватися ще більш легкоплавкі евтектики на базі сульфиду нікелю NiS з температурою плавлення $644^{\circ}C$. Підсилювати шкідливий вплив сірки можуть й інші елементи, зокрема в нелегованих сталях – вуглець [10].

У зв'язку з цим, для поліпшення властивостей сталей і металу зварних швів, технологи зварювального виробництва прагнуть вміст сірки в них звести до деякого мінімально припустимого значення. Для цього при зварюванні об-

¹ Червоноламкість – властивість металів і сплавів аномально збільшувати крихкість в області температур червоного розжарення ($450...650^{\circ}C$)

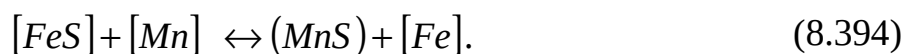
межують верхню межу вмісту сірки в присадкових металах, а також у зварювальних матеріалах: флюсах, покриттях, газах (наприклад, при газовому зварюванні – в ацетилені).

Крім того, застосовують різні методи переведення сірки з металу в шлак шляхом металургійних реакцій, або зв'язування її в сполуки, які хоча й залишаються в металі шва, але не продукують легкоплавких складових.

Для цього при зварюванні сталей застосовують два шляхи:

1. Зв'язування сірки в металевій фазі в такі хімічні з'єднання, які не утворюють із залізом легкоплавких евтектик, наприклад, сульфід марганцю MnS , температура плавлення якого складає $T_{пл} = 1610^{\circ}C$.
2. Видалення сірки в шлак при взаємодії з компонентами шлаку (оксидами марганцю (MnO) і кальцію (CaO)).

Перший шлях реалізується при наявності марганцю в металевій фазі відповідно до реакції взаємодії сульфиду заліза з марганцем:



Примітка: в дужках – концентрації, (...) – шлакова фаза, [...] – металева фаза.

Константу рівноваги реакції (8.394) (концентраційну) знайдемо згідно визначення константи рівноваги хімічної реакції (див. розділ 3, п. 3.1.1):

$$K_C = \frac{(MnS) \cdot [Fe]}{[FeS] \cdot [Mn]}, \quad (8.395)$$

де (MnS) – концентрація сульфиду марганцю у шлаковій фазі;

$[Fe]$ – концентрація заліза в металевій фазі;

FeS – концентрація сульфиду заліза в металевій фазі;

Mn – концентрація марганцю в металевій фазі.

З виразу (8.395) можна обчислити рівноважну концентрацію сульфиду заліза в металевій фазі:

$$[FeS] = \frac{(MnS) \cdot [Fe]}{K_C [Mn]} \quad (8.396)$$

У рівнянні (8.396) концентрація заліза в металевій фазі (якщо металева фаза – сталь) може вважатись приблизно рівною одиниці $[Fe] \approx 1,0$, а константа рівноваги – постійна для заданої температури величина. Зафіксуємо це у наступному рівнянні:

$$[FeS] = \frac{1}{K_C} \cdot \frac{(MnS)}{[Mn]} \quad (8.397)$$

Рівняння (8.397) дозволяє зробити важливі висновки: збільшення концентрації марганцю у металевій фазі ($[Mn]$ у знаменнику дробу) призводить до зменшення кількості сульфідів заліза в металі; з іншого боку – накопичення сульфідів марганцю в шлаковій фазі ((MnS) у чисельнику дробу) – гальмує цей корисний процес.

Два фактори заважають успішності цього шляху зв'язування і видалення шкідливих домішок сірки:

- кількість рафінуючого компонента (марганцю) не повинна перевищувати 2...3 %, інакше він змінить властивості зварюваного металу взагалі, адже при більших концентраціях це вже буде легована сталь;
- наведена реакція (8.394) у напрямку зв'язування сірки в сульфід марганцю MnS активізується тільки при зниженні температури металу, коли реакції проходять уже з недостатньою швидкістю і після кристалізації металу припиняються взагалі.

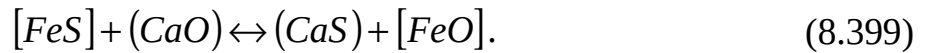
В зв'язку з цим, навіть при досить великій кількості марганцю (Mn) в металевій фазі, значна частина сірки все одно залишається у вигляді сульфідів заліза, засмічує собою метал шва і, відповідно, погіршує його властивості.

Другий з наведених вище шляхів реалізується впливом шлакової фази, яка повинна в цьому випадку містити оксиди марганцю і кальцію: MnO і CaO . При цьому між компонентами шлакової і металевої фаз можливі такі взаємодії:

- а) сульфід заліза з металевої фази з оксидом марганцю з шлакової фази:



- б) сульфід заліза з металевої фази з оксидом кальцію з шлакової фази:



Для реакцій (8.398) і (8.399) запишемо константи рівноваги, аналогічно до попереднього:

$$K_{C(8.398)} = \frac{(MnS) \cdot [FeO]}{[FeS] \cdot (MnO)}; \quad (8.400)$$

$$K_{C(8.399)} = \frac{(CaS) \cdot [FeO]}{[FeS] \cdot (CaO)}. \quad (8.401)$$

З рівнянь (8.400) і (8.401) виразимо концентрацію сульфиду заліза в металевій фазі:

$$[FeS]_{8.398} = \frac{(MnS) \cdot [FeO]}{K_{C1}(MnO)}; \quad (8.402)$$

$$[FeS]_{8.399} = \frac{(CaS) \cdot [FeO]}{K_{C2}(CaO)}. \quad (8.403)$$

Аналіз виразів (8.402) і (8.403) дає нам змогу легко, на кінчику пера, зробити ряд висновків:

перший – очевидний – зменшенню концентрації сірки (представленої сульфідом заліза $[FeS]$) в металевій фазі сприяє збільшення рафінуючих оксидів (MnO і CaO) в шлаковій фазі;

другий – не очевидний – краща розкисленість металевої фази (зменшений вміст $[FeO]$ в металі) теж сприяє зменшенню концентрації сірки ($[FeS]$) в металевій фазі.

В зв'язку з цим виявляється, що лужні шлаки (з високим вмістом CaO та низькою окислювальною здатністю) значно ефективніші в очищенні металу зварного шва від сірки, ніж кислотні, і, не зважаючи на свої невисокі технологічні властивості, часто використовуються у випадках, коли необхідно забезпечити запас технологічної міцності металу шва (відсутність тріщин).

У ряді випадків для видалення надмірної кількості сірки з металевої фази виявляється корисним зв'язування її в летючі (газоподібні) сполуки, наприклад, Al_2S_3 (температура кипіння $1550^\circ C$) або SiS (температура кипіння $940^\circ C$), але такі екзотичні способи застосовуються рідко і, зазвичай, у комбінаціях з іншими засобами рафінування.

Загалом весь комплекс заходів по рафінуванню металу зварного шва під час зварювання направлений на доведення вмісту сірки в металі шва до кількостей, які забезпечать прийнятну стійкість проти утворення гарячих тріщин. І це іноді призводить до парадоксального явища, тому що в ряді випадків може бути меншим за нормований рівень сірки в металі, який підлягає зварюванню і складає $\sim 0,02 \dots 0,04$ % (разом з фосфором) [11] проти нормованих $0,04 \dots 0,05$ % самої лише сірки в основному металі.

8.2.2. Про фосфор в металі зварного шва

Фосфор P , так само як і сірка S , є природним супутнім продуктом багатьох мінералів, в тому числі й тих, які використовуються для виготовлення зварювальних матеріалів, а також і тих, з яких виплавляють чавун і сталь. Тому, зазвичай, у конструкційних сталях нормальної якості вже під час їх виготовлення вміст фосфору нормується на рівні $0,04 \dots 0,05$ % (в якісних сталях може бути зменшений до $0,03 \dots 0,035$ %, в особливих випадках (це дуже вартісно для споживача) – до $0,02$ % [8], [9].

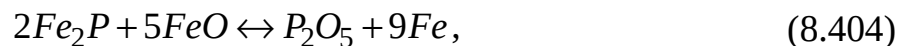
Фосфор P в сплавах заліза також є дуже шкідливою домішкою. Він погіршує механічні властивості сталей, збільшуючи їх крихкість – викликаючи холодноламкість у низьколегованих та вуглецевих сталях і підвищену схильність до утворення гарячих тріщин у сталях аустенітного класу. Саме тому в цих випадках обмежують вміст фосфору в металі зварного шва величиною $\sim 0,02 \dots 0,04$ % (разом з сіркою) [10], [11].

Фосфор і його сполуки є практично завжди присутньою природною домішкою в сировинних матеріалах, які використовуються для виготовлення, як металів, так і електродних покриттів і зварювальних флюсів. Очищення сировини від фосфору і його сполук, як і у випадку з сіркою, процес трудомісткий і вартісний. Тому, стосовно фосфору діє те ж правило, що і для сірки. Виготовлювачі металів і зварювальних матеріалів використовують сировину певних родовищ, де природний вміст фосфору і його сполук найменший. В свою чергу зварювальні інженери, технологи, приймаючи такі матеріали у виробництво,

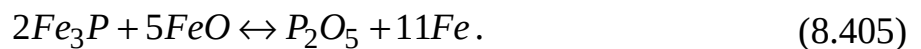
завжди планують ряд заходів по рафінуванню металу шва від фосфору, настільки суворих, наскільки це потрібно для забезпечення заданої надійності зварного шва і конструкції в цілому.

Зменшення кількості фосфору в металі шва досягають, обмежуючи його вміст в основному і присадковому металах, а також у зварювальних матеріалах: електродних покриттях, флюсах-шлаках та в газовій фазі, яка взаємодіє з металом зварювальної ванни.

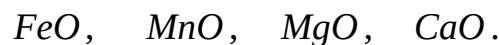
Видалення фосфору з металевої фази ґрунтується на його окисленні і подальшому зв'язуванні фосфорного ангідриду² в комплексні з'єднання, які шлакуються (утворюють шлакові конгломерати, які видаляються в шлакову фазу). Окислювання фосфору, який утворює з залізом фосфіди Fe_2P і Fe_3P , здійснюється за наступними хімічними реакціями:



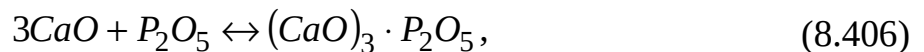
або дещо інакше:



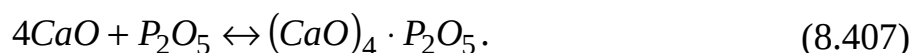
Кислотний окисел P_2O_3 здатний утворювати комплексні з'єднання з лужними окислами. Такі лужні окисли, зазвичай, присутні в зварювальних матеріалах. Ось деякі з них, розташовані в порядку зростання спорідненості до оксиду фосфору:



Найбільш активно відбувається зв'язування фосфорного ангідриду при взаємодії з оксидом кальцію:



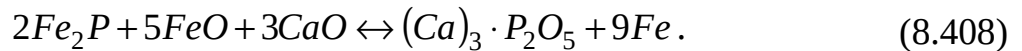
або інакше:



² За оксидом фосфору закріпилася його історична назва «фосфорний ангідрид». В природі існує у складній формі $P_2O_5 \cdot P_2O_5$, іноді записують P_4O_{10} . Для наших суджень це не принципово, тому далі буде вживатись формула хімічно чистого оксиду P_2O_5 .

Менш активно відбувається зв'язування фосфорного ангідриду P_2O_5 за допомогою оксиду марганцю MnO , але хімічні реакції при цьому подібні наведеним вище (8.406) та (8.407), тому окремо розглядатися не будуть.

Якщо представити процес знефосфорення металу в загальному вигляді, скомбінувавши реакції утворення ангідриду (8.404) та подальшого утворення комплексних конгломератів (8.406), то, після скорочень, одержимо:



Для реакції (8.408) запишемо вираз константи рівноваги, відповідно до її визначення (див. розділ 3, п. 3.1.1):

$$K_C = \frac{((CaO)_3 \cdot P_2O_5) \cdot [Fe]^9}{[Fe_2P]^2 \cdot (FeO)^5 \cdot (CaO)^3}, \quad (8.409)$$

де символи речовин у дужках означають їх концентрації³.

З виразу (8.409) для вуглецевих, або низьколегованих сталей, у яких ($Fe \approx 1,0$) одержимо наступний вираз для характеристики вмісту фосфору (у формі фосфіду) в металевій фазі:

$$[Fe_2P] = \sqrt{\frac{((CaO)_3 \cdot P_2O_5)}{K_C \cdot (FeO)^5 \cdot (CaO)^3}}. \quad (8.410)$$

Аналіз виразу (8.410) показує, що зменшенню вмісту фосфору в металевій фазі (зменшенню фосфіду Fe_2P) сприяє збільшення вмісту в шлаку вільних окислів FeO і CaO та зменшення кількості оксиду кальцію CaO , зв'язаного з ангідридом P_2O_5 (тобто $Ca_3P_2O_8$).

Але у кислотних шлаках окисли FeO і CaO зазвичай пов'язані в комплексні з'єднання з SiO_2 і TiO_2 , тому їхні вільні концентрації менші. Відповідно, і видалення фосфору з металу в шлак утруднюється.

Лужні шлаки – навпаки – більше придатні для процесів знефосфорення. В лужних шлаках концентрація комплексної сполуки $Ca_3P_2O_8$ може бути змен-

³ Ще раз нагадаємо, що круглі дужки (...) відносяться до концентрацій у шлаковій фазі, а квадратні [...] до концентрацій у металевій фазі.

шена шляхом розведення шлаку якимись нейтральними добавками, наприклад, плавиковим шпатом (він же флюорит) CaF_2 . Така добавка часто застосовується і для поліпшення фізичних властивостей шлаків, збільшуючи їх текучість в рідкому стані, а отже, і можливість участі більшого відносного об'єму у взаємодіях з металом в реакційній зоні.

Тут ми знову зустрічаємо той же парадокс, що і у теорії боротьби з сіркою у зварному шві: кислотні шлаки (флюси) мають кращі технологічні властивості (краще формування шва, легка віддільність шлакової корки), але погано опираються шкідливому впливу сірки і фосфору на метал шва. Натомість, лужні шлаки (флюси) забезпечать мінімальний вміст і сірки, і фосфору, виконавши найвибагливіші вимоги замовників, але зіпсують зварний шов незадовільним формуванням, та ще й шлакову корку потім не відгризеш... Вибір відповідного зварювального матеріалу для заданого металу – завжди складна задача, особливо, коли є ще й власники підприємства, які змушують на всьому економити.

Константа наведеної вище реакції (8.408) з підвищенням температури зменшується, що вказує на зсув рівноваги в бік послаблення переходу фосфористих з'єднань в шлак. Тому більш активно процес знефосфорення металу при його обробці шлаком відбувається при зменшенні температури, нижньою границею якої є температура плавлення металу шва.

Аналогічними за своєю суттю, але менше впливовими на процес знефосфорення, є взаємодії фосфорного ангідриду P_2O_5 з оксидом марганцю MnO . При цьому потрібно ще й враховувати, що фосфор є природний супутник марганцевих руд і збільшення з'єднань марганцю в зварювальних матеріалах (в електродних покриттях і флюсах) може супроводжуватись також і збільшенням вмісту фосфору в шлаку, а, відтак, може привести і до збільшення його кількості в металевій фазі теж.

Потрібно також відзначити, що спроба інтенсифікації процесів взаємодії метал–шлак підвищенням температури металевої фази (наприклад, застосування тонкого електродного дроту і великих значень густини струму) призводить до

того, що вміст фосфору в металі шва збільшується, при тому ж його вмісті в присадковому металі і флюсі: рівновага реакцій знефосфорування зсувається вліво.

Викладені теоретичні положення легування, а особливо, рафінування металу при зварюванні наочно демонструють споконвічну суперечливість вимог, які висувуються до учасників реакційної зони зварювання.

З одного боку для успішності рафінування металу необхідний лужний флюс, але з іншого – високо лужний флюс взагалі припиняє взаємодію через міжфазну границю.

І ще: для знефосфорування металу необхідна наявність в ньому оксидів заліза, але в попередніх розділах доводилась і обґрунтовувалась необхідність повсякчасного видалення кисню з металевої фази.

Такі, здавалось би непримиренні, суперечності не повинні лякати вченого дослідника, інженера-практика, або старанного студента. Вони свідчать лише про перемогу діалектики [12]: виключно один тільки шлях балансування на гранях бажаного і можливого, необхідного і ймовірного, далекого і досяжного, etc., веде до успіху в будь-якій справі, в тому числі і в розробці зварювальних матеріалів, проектуванні зварних з'єднань, чи забезпеченні якості та працездатності зварних швів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ДО РОЗДІЛУ 8

1. Що називають легуванням?
2. Розкажіть про принципи легування металу зварювальної ванни.
3. Які види легування вам відомі?
4. Для чого здійснюють процедуру легування металів?
5. Які якості металу можна покращити легуванням?
6. Чим зумовлений вплив легуючих елементів на властивості металу?
7. Які хімічні елементи використовують для легування сталей?
8. На які види поділяють сталі, залежно від вмісту легуючих елементів?
9. Який вміст легуючих елементів характеризує низьколеговані сталі? Який вміст легуючих елементів характеризує середньолеговані сталі?
10. Який вміст легуючих елементів характеризує високолеговані сталі?
11. Які хімічні елементи застосовують для легування сплавів на основі міді?
12. Які хімічні елементи застосовують для легування сплавів на основі алюмінію?
13. Чому виникає необхідність сформувати хімічний склад металу зварного шва, відмінний від хімічного складу основного (зварюваного) металу?
14. Якими способами може бути організовано легування металу зварного шва?
15. В чому полягає суть легування металу зварного шва з металеві фази?
16. В чому полягає суть легування металу зварного шва з шлакової фази?
17. В чому полягає суть легування металу зварного шва з газової фази?
18. Якими шляхами відбувається легування металу зварного шва з металеві фази?
19. Що називають коефіцієнтом засвоєння легуючого елементу і як його визначають?
20. Як залежить частка участі металеві добавки у флюсі в складі зварного (чи наплавленого) металу від її кількості у флюсі?
21. Як визначають коефіцієнти переходу легувального елементу в наплавлений метал?
22. Чи однаковими є коефіцієнти переходу легуючого елементу в метал шва з електродного покриття і зі зварювального дроту?

23. Який тип електродного покриття забезпечить більше значення коефіцієнту переходу легуючого елементу?
24. Через які флюси легше і простіше вводити легуючі компоненти: плавлені, чи керамічні?
25. Через який зварювальний матеріал легше і простіше вводити легуючі компоненти: через флюс, чи через електродне покриття?
26. В яких випадках можливе легування металу зварного шва через газову фазу?
27. Чи може бути підвищено вміст вуглецю в металі зварного шва при наявності у електродному покритті порошку алюмінію? Яким є механізм такого впливу?
28. Які показники найбільше впливають на коефіцієнти переходу легуючих елементів?
29. Що називають рафінуванням металу зварного шва?
30. Чому потрібна процедура рафінування металу зварного шва?
31. Які складові зварювальних матеріалів можуть бути джерелами надходження шкідливих елементів фосфору і сірки?
32. Які шкідливі домішки можливо вивести зі складу металу зварного шва за рахунок його рафінування?
33. Розкажіть про принципи рафінування металу зварювальної ванни.
34. Розкажіть про шкідливий вплив сірки на властивості зварного шва.
35. В чому проявляється шкідливий вплив сірки на властивості зварного шва?
36. Чи причетна наявність певної кількості сірки в металі шва до виникнення явища червоноламкості сталі?
37. Яким є механізм виникнення явища червоноламкості сталі?
38. Чи посилює, чи послаблює, наявність вуглецю в сталі шкідливий вплив сірки?
39. Чи впливає величина розкисленості металевої фази (зменшений вміст $[FeO]$ в металі) на вміст сірки в металі?
40. Який вміст сірки в металі вважається допустимим?
41. Які шляхи застосовують для запобігання попаданню сірки в реакційну зону зварювання?

42. Які оксиди в шлаковій фазі зменшують кількість сірки в металі зварного шва?
43. Чи є фосфор шкідливою чи корисною домішкою в металі зварного шва?
44. Яким є допустимий вміст фосфору у металі зварних швів?
45. Як впливає надлишок вмісту фосфору в металі на його властивості?
46. Якими способами видаляють надлишок фосфору з реакційної зони зварювання?
47. Розкажіть про шляхи запобігання попаданню фосфору в реакційну зону зварювання.
48. Який з, можливих до наявності в реакційній зоні зварювання, оксидів найкраще зв'язує фосфор і видаляє його?
49. Які шлаки більше придатні до знефосфорення металу зварювальної ванни – лужні, чи кислотні?
50. Активізує, чи навпаки, уповільнює видалення фосфору з розплавленого металу підвищення його температури?

СПИСОК ПОСИЛАНЬ ДО РОЗДІЛУ 8

1. Хільчевський В. В. Матеріалознавство і технологія конструкційних матеріалів: навчальний посібник. Київ. : Либідь, 2002. 328 с.
2. Куцова В. З., Ковзель М. А., Носко О. А. Леговані сталі та сплави з особливими властивостями : підручник. Дніпропетровськ : НМетАУ, 2008. 349 с.
3. Мовчан В. П., Бережний М. М. Основи металургії. Дніпропетровськ : Пороги, 2001. 336 с.
4. Winterton K. 5000 B.C. – 1963 A.D.: A brief history of Welding technology // Weld And Metal Fabric. 1963 №2. P. 71-76.
5. Любавский К. В. Металлургия сварки стали плавлением. М. : Машгиз, 1960. – т.1. 150 с.
6. Петров Г. Л., Тумарев А. С. Теория сварочных процессов. М.: Высшая школа, 1967. 508 с.
7. Ерохин А. А. Основы сварки плавлением. М.: "Машгиз", 1973.- 448 с.
8. Попович В. В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Львів : Світ, 2006. 624 с.
9. Сталеві конструкції. Норми проектування. ДБН В.2.6.-198:2014 / Адріанов В. (наук. керівник). Київ: Мінрегіон України, 2014. 205 с.
10. Підгаєцький В. В. Пори, тріщини і включення в зварних швах. Київ: Техніка, 1970. 236 с.
11. Сливінський О. А. Здатність до зварювання конструкційних матеріалів : Навч. посіб. Київ : НТУУ КПІ 2010. 259 с.
12. Лисий Василь. Діалектика : навч. посіб. Львів. : ЛНУ ім. Івана Франка, 2014. 480 с.

РОЗДІЛ 9. КРИСТАЛІЗАЦІЯ МЕТАЛУ ПРИ ЗВАРЮВАННІ

9.1. Основи теорій кристалізації

9.1.1. Загальні положення теорій кристалізації

Метали – вид матеріалів, які найчастіше підпадають під процедури зварювальних процесів. У нормальному своєму природному стані метали мають кристалічну будову. Це означає, що як і всі інші статистичні тіла, вони складаються з дуже великої кількості (число Авогадро $N_0 \approx 6,02 \cdot 10^{23}$ часток на кожен моль речовини) надмалих часток – атомів. Але, на відміну від інших тіл, в яких атоми знаходяться в безупинному хаотичному русі, в металах атоми – по-перше іонізовані – вони позбавлені одного, або кількох, електронів зовнішньої електронної оболонки і, отже, мають позитивний електричний заряд ($\oplus$) і являються іонами ($\oplus$ – катіонами), і по-друге – ці катіони не рухаються хаотично, як атоми, а займають певні місця один відносно іншого, які визначаються рівновагою сил тяжіння і відштовхування між ними, а також взаємодією з вільними електронами, які утворились при іонізації атомів і вільно рухаються всередині тіла, забезпечуючи йому властивості електропровідності і теплопровідності [1] (див. рис. 9.1).

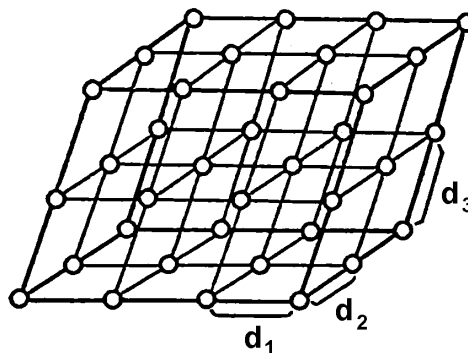


Рис. 9.1. Схема кристалічної ґратки

Тіла, які мають впорядковане розташування часток називаються кристалами, система такого впорядкування називається кристалічною ґраткою, характерна відстань між частками в кристалічній ґратці називається параметром криста-

лічної ґратки, або постійною ґратки. Параметр ґратки може бути різним у різних напрямках, див. рис. 9.1 (тоді він не може називатись «постійною ґратки»). Місце знаходження частки в ґратці називається вузлом кристалічної ґратки.

Відповідно до властивостей матеріалу, який складає кристалічну ґратку, впорядкованість часток може мати різноманітну просторову конфігурацію (див. рис. 9.2). Таке, впорядковане на великих, відносно розмірів часток, відстанях називають ще часто дальнім порядком розташування.

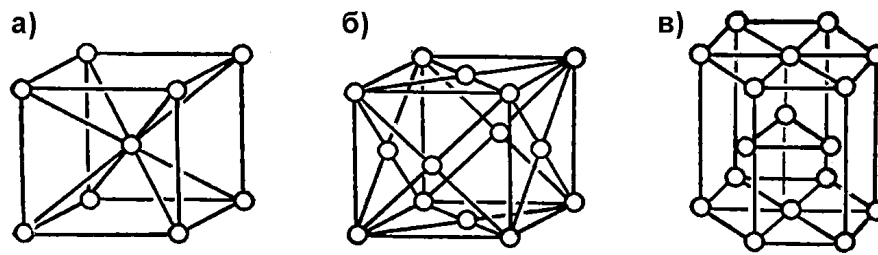


Рис. 9.2. Основні структури металів (схематично)

а) об'ємноцентрована кубічна; б) гранецентрована кубічна; в) гексагональна.

Саме таке, впорядковане, розташування іонів у кристалічній ґратці металів і надає їм тих цінних властивостей (твердість, міцність, тепло- та електропровідність, тощо), через які людина і використовує їх на свою користь уже більше 30000 років, якщо почати відлік від прикрас із самородних металів: золота, срібла, синцю, олова, тощо.

Головна особливість кристалічної будови тіл полягає в тому, що частки ($\oplus$ – катіони в металах) знаходяться у вузлах кристалічної ґратки у стійкому енергетично низькому становищі – у «потенціальній ямі». Залежно від температури, вони лише коливаються навколо свого стійкого положення з більшою, або меншою, амплітудою.

Нагрівання кристалу призводить до збільшення амплітуди коливань впорядковано розташованих часток і, при досягненні певної температури коливання збільшуються настільки, що частки вибиваються зі свого вузла – дальній порядок розташування часток руйнується. Така температура називається температурою плавлення. Речовина переходить у форму рідини – дальній порядок зруйнований, але конгломерати близько розташованих часток ще зберігають впорядковане розташування. Це називається ближнім порядком розташування.

В'язкість такої рідини, одразу після досягнення температури плавлення, чи трохи більшої за неї, сягає великих значень, і далі – по мірі підвищення температури такі області з впорядкованим розташуванням часток стають все меншими, в'язкість рідини зменшується.

Слід спеціально зазначити, що окремі області рідини, яка отримана розплавленням кристалу, зберігають ближній порядок розташування аж до температури кипіння. І лише з переходом у газоподібний стан впорядковане розташування часток кристалу повністю руйнується¹.

Для зварювальних технологій важливо те, що для виконання зварного шва метал повинен бути спочатку розплавлений (дальній порядок розташування зруйнований), а потім – кристалізований знову (дальній порядок розташування відновлений).

Перехід металу з рідкого стану в твердий при охолодженні супроводжується перегрупуванням атомів з неупорядкованого стану (розташування) в упорядкований стан (закономірний), в якому положення кожного атому строго фіксоване і визначається кристалічною ґраткою. З ближнього порядку розташування часток утворюється дальній порядок. Об'єм металу з впорядкованим розташуванням атомів зветься кристалом, а процес впорядкування структури – кристалізацією. Структура твердої фази, яка утворюється в результаті кристалізації називається первинною структурою.

Теорія [2] пояснює процес кристалізації розвитком двох паралельних елементарних процесів:

- поява зародків, або центрів кристалізації;
- зростання кристалів з центрів кристалізації.

Зародками, або центрами, кристалізації можуть служити як конгломерати збереженого близького розташування часток рідини, яка кристалізується, так і сторонні предмети: мікроскопічні домішки інших речовин, які перебувають в твердому стані, макроскопічні частки сторонніх речовин і, навіть, стінки посу-

¹ Але це не точно [1]

дини, в яких кристалізується рідина. В зв'язку з цим явищем, розрізняють два види кристалізації:

- гомогенна кристалізація: процес, рушійною силою якого є здебільшого внутрішні чинники, притаманні рідині, яка кристалізується;
- гетерогенна кристалізація: процес, рушійною силою якого є здебільшого зовнішні чинники.

Далі по тексту обидва процеси розглянуті докладніше.

9.1.2. Гомогенна кристалізація

Гомогенна кристалізація характерна для чистих металів, або сплавів, які мають однофазну структуру. Якщо в металі немає ніяких сторонніх домішок і стінки посудини мають різко відмінну від рідкого металу структуру впорядкування часток, тому вони теж не можуть служити зародками кристалізації, тоді початок кристалізації можливий лише від мікроскопічних об'ємів залишок близького порядку розташування часток, які збереглися в рідині.

Рушійна сила такого процесу кристалізації – різний характер залежності зміни вільної енергії металу² від температури в рідкому і твердому стані (див. рис. 9.3).

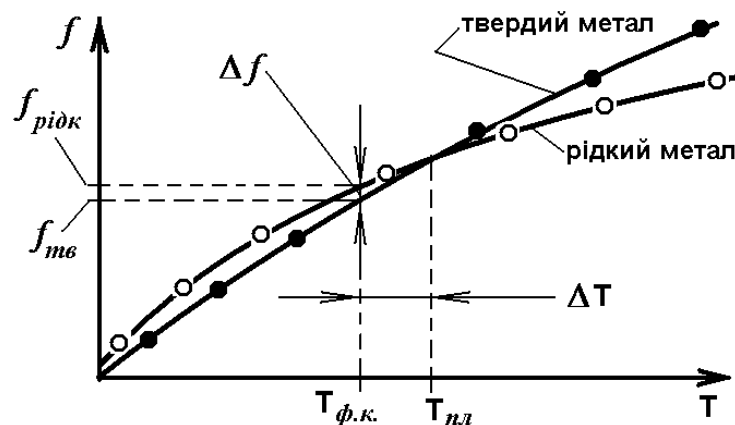


Рис. 9.3. Температурні залежності вільної енергії твердого і рідкого металу (схематично)

Різний характер такої залежності призводить до того, що при менших температурах меншу вільну енергію (і, отже, більшу ймовірність існування) має

² В даному випадку це ізохорний потенціал – зміна вільної енергії в умовах постійного об'єму термодинамічної системи.

твердий стан металу, а при більших температурах, після деякої фіксованої $T_{пл}$ – навпаки.

Температура $T_{пл}$, при якій рівно ймовірні і твердий і рідкий стан металу називається температурою плавлення.

При охолодженні температура плавлення не відповідає початку кристалізації. Для того, щоб процес кристалізації почався потрібна нижча температура (температура фронту кристалізації, $T_{ф.к.}$): $T_{ф.к.} < T_{пл}$, при якій зменшення вільної енергії Δf (див. рис. 9.3) запустить самочинний процес: дасть можливість центрам кристалізації приєднувати все нові й нові атоми з рідини.

Така різниця температур називається ступінь переохолодження ΔT :

$$\Delta T = T_{пл} - T_{ф.к.} \quad (9.411)$$

При кристалізації виділяється теплота кристалізації, яка рівна енергії руйнування кристалічної ґратки при плавленні, і називається прихована теплота плавлення.

Процеси кристалізації з точки зору термодинаміки прийнято розглядати як процеси, які відбуваються при постійному об'ємі: ізохорні, оскільки зміна тиску не грає суттєвої ролі при кристалізації, а фіксація об'єму дозволяє спростити аналітичні викладки.

Позначимо Δf (див. рис. 9.3) зміну вільної енергії при кристалізації одиниці об'єму металу, який затвердів:

$$\Delta f = F_{тв} - F_{рід} \quad (9.412)$$

де $F_{тв}$ – значення ізохорного потенціалу твердого металу при деякій заданій температурі фронту кристалізації $T_{ф.к.}$, яка повинна бути менша за температуру плавлення ($T_{ф.к.} < T_{пл}$);

$F_{рід}$ – значення ізохорного потенціалу рідкого металу при тій же температурі $T_{ф.к.}$.

Тоді, при кристалізації об'єму V , відмінного від одиничного, вільна енергія системи $\Delta F_{кр}$ зменшиться на величину, пропорційну добутку величини зме-

ншення вільної енергії одиничного об'єму Δf та величин об'єму металу, який кристалізувався V :

$$\Delta F_{кр} = \Delta f \cdot V. \quad (9.413)$$

Але, що важливо, при утворенні і рості кристалів, на їх границі з рідиною з'являється і збільшується границя поділу (з'являється і розширюється нова поверхня).

Тоді, збільшення кількості та розмірів кристалів при кристалізації призведе до збільшення величини цієї поверхні поділу і відповідно до збільшення поверхневої енергії ΔF_n , яку визначимо так:

$$\Delta F_n = \sigma \cdot S_n, \quad (9.414)$$

де σ – поверхневий натяг; S_n – площа повної поверхні кристалів.

Зменшення ізохорного потенціалу при кристалізації повинно компенсувати збільшення поверхневої енергії в зв'язку з утворенням і збільшенням міжфазної границі, отже, загальна зміна вільної енергії ΔF буде

$$\Delta F = \Delta F_n - \Delta F_{кр}. \quad (9.415)$$

Тепер скористаємось виразами (9.413) і (9.414), отримаємо наступне:

$$\Delta F = \sigma \cdot S_n - \Delta f \cdot V. \quad (9.416)$$

Визначимо тепер таку зміну вільної енергії, наприклад, для зародка кристалізації сферичної форми, пригадавши [3] що:

площа сфери S_n визначається із залежності:

$$S_n = 4\pi r^2, \quad (9.417)$$

де r – радіус сферичного зародка кристалізації;

об'єм кулі V визначається із залежності:

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi r^3. \quad (9.418)$$

Скориставшись залежностями (9.416), (9.417) і (9.418) неважко вивести – якою буде зміна вільної енергії ΔF при утворенні в рідині сферичного зародка кристалізації радіусом r :

$$\Delta F = 4\pi r^2 \sigma - \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 \Delta f, \quad (9.419)$$

де r – радіус зародка кристалізації;

σ – поверхневий натяг на границі рідина-кристал;

Δf – зменшення вільної енергії одиничного об'єму рідини в результаті кристалізації.

Побудована графічно (для деяких умовних значень фізико-хімічних параметрів середньостатистичного металу) залежність зміни вільної енергії (ΔF) від величини радіуса зародка кристалізації (r_k) (рівняння 9.419) $\Delta F = f(r)$ характеризує крива лінія функції з чітко вираженим максимумом (див. рис. 9.4).

Математика знову (який вже раз!) дала нам змогу виявити надзвичайно важливу загальну властивість процесу кристалізації.

На перших стадіях (розміром від 0 до r_k) зростання зародка кристалізації призводить до збільшення вільної енергії і його існування, якщо воно все-таки трапиться, буде нестійким – вільна енергія у самочинних процесах повинна зменшуватися (див. розділ 2, п. 2.5.6), а тут – збільшується.

Отже, тут нас спіткає перший важливий висновок – початок кристалізації не є самочинним процесом.

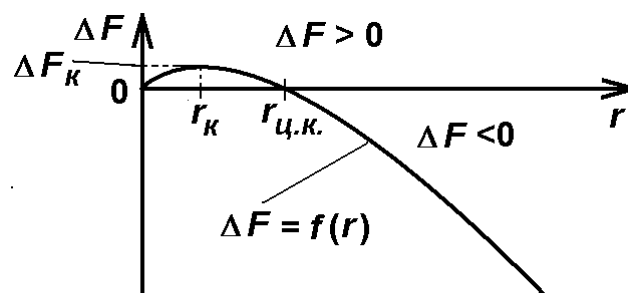


Рис. 9.4. Залежність зміни приросту вільної енергії від величини умовного сферичного зародка кристалізації.

Повинні бути присутні деякі супутні фактори, які запусають процес кристалізації. Якщо радикально, зовсім, виключити такі супутні фактори, то матері-

ал, який повинен би мати кристалічну структуру, твердіє без кристалізації. Такі матеріали відомі, вони називаються аморфними, наприклад, аморфне залізо. Вони мають сильно відмінні від своїх кристалічних аналогів властивості і успішно використовуються на службі науково-технічного прогресу [4]. До прикладу, аморфне залізо надзвичайно стійке до стирання, будучи застосоване в парах тертя.

Після перевищення зародком кристалізації деякого критичного розміру (r_k), його зростання (див. рис. 9.4) буде супроводжуватись спочатку дещо меншим збільшенням вільної енергії, а потім і зменшенням її, після досягнення зародком розміру $r_{ц.к.}$. І тільки після досягнення цього розміру зменшенням вільної енергії і може продовжуватись як завгодно довго – настає стійкий процес кристалізації.

Максимум залежності $\Delta F = f(r)$ знайдемо як точку екстремуму (в точці екстремуму похідна мусить бути рівна нулю):

$$\frac{\partial(\Delta F)}{\partial r} = 0. \quad (9.420)$$

Вираз (9.420) уточнимо, використавши рівняння (9.419), згідно правил диференціювання [5]:

$$4\pi\sigma \cdot 2r_k - \left(\frac{4}{3}\right)\pi\Delta f \cdot 3r_k^2 = 0. \quad (9.421)$$

З рівняння (9.422) можна знайти величину критичного радіуса зародка кристалізації r_k , умовно сферичної форми:

$$r_k = \frac{2\sigma}{\Delta f}. \quad (9.422)$$

Рівняння (9.422) показує критичний розмір умовно сферичного радіуса зародка кристалізації, після досягнення якого він зможе зростати, приєднуючи до себе впорядковано інші частки, започаткувавши кристалізацію. Для створення таких умов у певних об'ємах розплаву повинна зменшитись температура до значень, менших за температуру плавлення. Ось чому при нагріванні крис-

тал починає втрачати кристалічну будову і перетворюватись на рідину при температурі плавлення $T_{пл}$. Але! При охолодженні до цієї температури $T_{пл}$ рідкий метал не кристалізується, а потребує досягнення меншої температури – температура фронту кристалізації $T_{ф.к.}$, при цьому $T_{ф.к.} < T_{пл}$.

Зародки кристалізації потрібного для її продовження розміру можуть з'явитись як випадкові флуктуації в тепловому русі поряд розташованих атомів рідини, або, що ймовірніше, як області рідини, які зберегли «ближній» порядок розташування часток. Вони стають центрами кристалізації, з яких виростають кристали (збільшуються самочинно, приєднуючи з рідини все нові й нові атоми), після досягнення зародком розміру, при якому виконується умова зменшення вільної енергії: $\Delta F < 0$.

З рівняння (9.416) умова $\Delta F < 0$ виконується у випадку, коли:

$$\Delta f \cdot V > \sigma \cdot S_n, \quad (9.423)$$

що для зародка сферичної форми означає:

$$\Delta f \cdot \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 > \sigma \cdot 4\pi r^2. \quad (9.424)$$

Простіше кажучи, перехід від збільшення вільної енергії $\Delta F > 0$ в результаті зростання зародка кристалізації до зменшення вільної енергії $\Delta F < 0$ в результаті того ж процесу, відбувається при перетині лінією кривої функції $\Delta F = f(r)$ осі $0 - r$ (див. рис. 9.4). Це означає, що для існування стійкого процесу кристалізації гомогенного типу для розміру (радіусу) центру кристалізації повинна виконуватись умова:

$$r_{ц.к.} > \frac{3\sigma}{\Delta f}. \quad (9.425)$$

На графіку (рис. 9.4) зміна (приріст) вільної енергії стає менше нуля (це якраз і є умова самочинного протікання процесу кристалізації) $\Delta F < 0$, коли для радіусу центру кристалізації виконується співвідношення (9.425).

Таким чином, гомогенна кристалізація стає можлива тільки коли з'являються зародки кристалізації деякого критичного розміру і продовжується

тоді, коли розмір зародків стає достатнім для зменшення вільної енергії при кристалізації. Не забуваймо, що всі ці процеси взагалі можливі тільки при наявності деякого переохолодження ΔT розплаву до температури, меншої від температури плавлення. При збільшенні величини переохолодження розплаву (коли ΔT зростає) збільшується і кількість зародків кристалізації і швидкість наростання твердих шарів на утворених зародках кристалізації. Але ця залежність не є лінійною. Залежності кількості (числа) центрів кристалізації та швидкості їх росту від величини переохолодження описують криві, подібні до Гаусових, причому їх вершини (максимуми) рознесені один відносно одного (див. рис. 9.5).

Це приводить до того, що при різних ступенях переохолодження ($T_{пл} - T_2$ чи $T_{пл} - T_1$, рис. 9.5) в залежності від співвідношення числа центрів кристалізації ($n_{ч.ц.}$) і швидкості росту кристалів ($V_{кр}$) формуються різні типи структури: з різними розмірами кристалів (більше або менше зернисті).

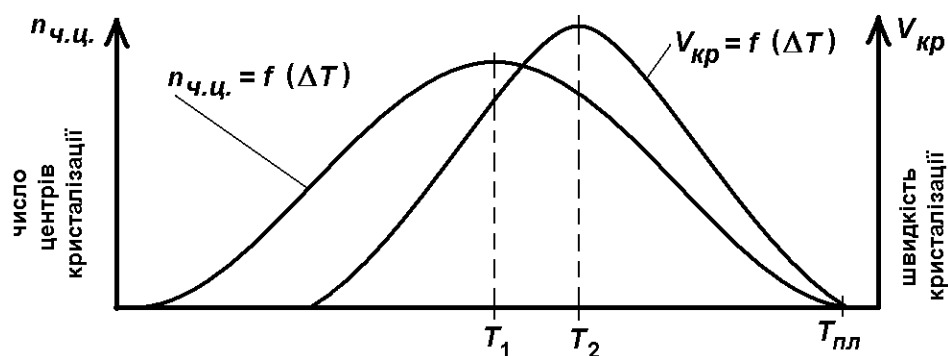


Рис. 9.5. Залежність числа центрів кристалізації і швидкості кристалізації від величини переохолодження (схематично)

Слід зауважити, що гомогенна кристалізація взагалі можлива скоріше як штучно лабораторний, а не як природний процес, оскільки в реальних умовах кристалізація майже завжди починається на сторонніх об'єктах, з якими контактує розплав. Це можуть бути дисперсні тугоплавкі домішки, частки сторонніх матеріалів, або просто стінки посудини, в якій знаходиться розплав. І тоді процес кристалізації розвивається за зовсім іншими закономірностями.

9.1.3. Гетерогенна кристалізація

Гетерогенна кристалізація характерна для металів, забруднених сторонніми домішками (шлакові включення, нерозчинні в металі продукти хімічних реакцій, тощо), або для сплавів, які мають багатофазну структуру, тоді один із учасників сплаву, у якого більша температура плавлення, починає кристалізуватися першим – саме його залишки, які зберегли ближній порядок, служать зародками (центрами) кристалізації.

В технічних металах завжди є дисперсні мікроскопічні домішки. Це можуть бути частки шлаку, окисли, будь-які інші включення, у яких температура плавлення вища, за температуру плавлення металу, який кристалізується. Саме від поверхонь таких утворень і починається зростання кристалів рідкого металу.

В реальних умовах зварювання плавленням товща зварювальної ванни завжди забруднена сторонніми домішками: дрібнодисперсними шлаковими включеннями, продуктами окислення, тощо; крім того, бокові поверхні зварювальної ванни контактують з твердою фазою того ж металу, який складає саму ванну. Ці фактори приводять до запуску механізму кристалізації, який називається гетерогенна кристалізація і головною особливістю його є наявність в металі, який кристалізується, інших фаз, які й виступають зародками кристалізації.

Якщо в рідкому металі є готові утворення (конгломерації) будь-якого типу, але які зберігають кристалічну, або подібну до кристалічної будову, менші за критичний розмір r_k (див. рис. 9.4), тоді кристалізація можлива при менших ступенях переохолодження нашаруванням атомів з рідкої фази на ці штучні зародки. Таким чином сторонні, відносно розплаву металу, об'єкти стають центрами кристалізації. Такими штучними центрами кристалізації можуть бути або дрібнодисперсні домішки, або міжфазні границі, в тому числі й міжфазна границя рідкий метал – твердий метал (бокова поверхня зварювальної ванни).

На механізм гетерогенної кристалізації при зварюванні накладається ще одна особливість – хімічний склад металу ванни неоднорідний, а майже завжди являє собою розчин двох і більше компонентів (зварюються, як правило, не чисті метали, а сплави).

9.1.4. *Поняття про концентраційне переохолодження*

Сплави металів кристалізуються вибірково [6]. Першим переходить в твердий стан чистий метал (основа сплаву) потім по мірі зниження температури кристалізується твердий розчин.

Справді, нехай при температурі T_1 (див. рис. 9.6) в рідкому стані сплаву (лінія ліквідусу) концентрація розчиненого компонента (лігатури) складала величину C_0 . При цій же температурі T_1 в твердому стані (лінія солідусу) концентрація лігатури може складати величину тільки C_1 . Таким чином, при переохолодженні такого розплаву до температури T_1 , коли почнеться кристалізація, вміст розчиненого компонента в твердому кристалі може бути лише C_1 , що значно менше ніж в рідкому розплаві C_0 .

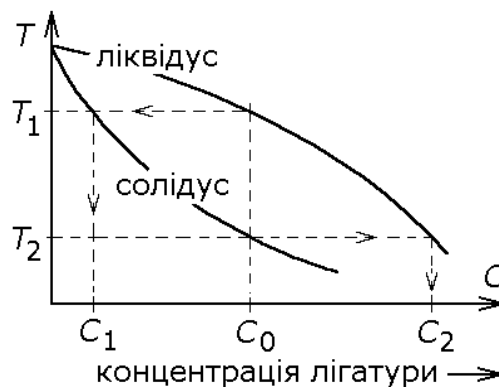


Рис. 9.6. Схема вибіркової кристалізації компонентів сплаву

Тобто, в твердому розчині концентрація розчиненого компонента завжди менша, ніж в рідкому. В зв'язку з цим, перед утворюваною твердою фазою формується деякий надлишок розчиненого компонента, який накопичується в рідкій фазі. У випадку, коли кристалізація відбувається відносно повільно ця різниця концентрацій дещо вирівнюється за рахунок дифузії.

Але при зварюванні все не так, тому що фронт кристалізації весь час змушений рухатися зі швидкістю зварювання, а не з тією, яку визначають закони природи кристалізації

При рухомому фронті кристалізації перед фронтом виникає досить значне збільшення концентрації розчиненого компонента. І, якщо фронт кристалізації

захоплює рідку фазу досить швидко, дифузійні процеси не встигають вирівнювати різницю концентрацій розчиненого компонента між рідкою та твердою фазами.

В цьому випадку перед фронтом кристалізації формується стійке збільшення концентрації розчиненого компонента. Але більшій концентрації домішки відповідає менша температура ліквідусу (див. рис. 9.7, а, б).

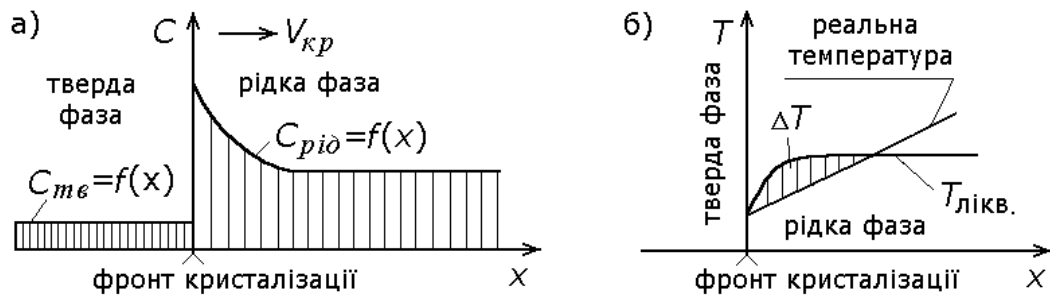


Рис. 9.7. Формування концентраційного переохолодження рухомого фронту кристалізації

Таким чином, перед фронтом кристалізації формується ділянка, в якій найбільша величина переохолодження не відповідає саме фронту, а може бути розташована перед ним на більшій чи меншій відстані, залежно від співвідношення концентрацій і градієнта реальних температур.

Залежно від довжини ділянки концентраційного переохолодження можуть утворюватись різні типи структури, відповідно, це призводить до хімічної неоднорідності металу, зміни його властивостей, відхилення показників від стандартних значень.

9.2. Особливості кристалізації металу зварювальної ванни

Особливі умови існування розплавленого металу при зварюванні диктують певні особливості його кристалізації:

1. Одночасне з кристалізацією введення теплоти в зварювальну ванну рухомим джерелом тепла, швидкість руху якого примусово визначає швидкість пересування фронту кристалізації.

Пункт 1 потребує деякого пояснення:

справа в тім, що метал зварювальної ванни знаходиться під одночасною дією як джерела тепла, так і охолоджуючих стінок ванни. При цьому

фронт кристалізації знаходиться в умовах макрорівноваги з джерелом тепла – зварювальна ванна розплавленого металу знаходиться в стані динамічної теплової рівноваги – вона рухається разом із джерелом зварювального нагрівання, зберігаючи свою форму і розміри [7]. Тобто, рух процесу кристалізації металу шва інтегрально відбувається в сторону руху джерела тепла зі швидкістю зварювання. Але при цьому відсутня мікрорівновага твердої і рідкої фази [8], отже справжня (істинна) миттєва швидкість зростання кристалів, яка визначається внутрішніми умовами процесу кристалізації, може значно відрізнятись від примусової швидкості руху джерела тепла. Це призводить до неминучих періодичних зупинок росту кристалів на фронті кристалізації.

2. Нерівномірний по об'єму ванни розподіл температури (від температури плавлення до температури кипіння).
3. Невеликий об'єм та короткий час існування зварювальної ванни.
4. Великі середні швидкості росту кристалів (пов'язані з великими ступенями концентраційного та температурного переохолодження, і градієнтами температур).
5. Інтенсивне перемішування металу зварювальної ванни.
6. Вплив на метал, який кристалізується, термодформаційного циклу зварювання.

Перераховані, а також інші, менш впливові фактори, визначають головну особливість кристалізації металу при зварюванні: вона ніколи не буває рівноважною.

З одного боку – значна швидкість росту кристалів, яка визначається внутрішніми фізичними параметрами процесу кристалізації, а з іншого – примусова швидкість руху фронту кристалізації (з швидкістю зварювання) призводить до перервної (з зупинками) кристалізації.

В момент зупинки кристалізації на фронті кристалізації осаджуються домішки, продукти металургійних реакцій, пори, тощо, що призводить до значної нерівномірності хімічного складу металу шва. Структура шва виходить шарувата, що викликає погіршення механічних властивостей та робочих характеристик шва.

Залежно від величини концентраційного переохолодження і градієнта температур поблизу фронту кристалізації можуть формуватись різні типи структури (див. рис. 9.8).

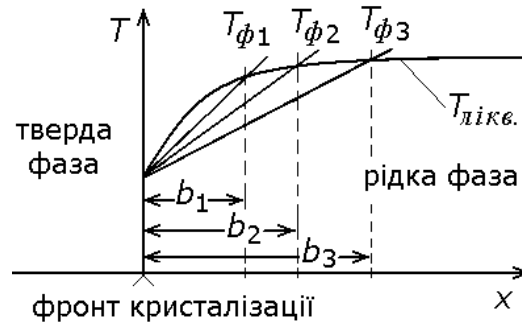


Рис. 9.8. Схема можливих співвідношень концентраційного переохолодження і градієнту температур поблизу фронту кристалізації

а) при невеликій довжині зони концентраційного переохолодження (b_1 , див. рис. 9.8, а) формується комірчаста структура. Складається вона з ряду паралельних елементів, які ростуть в напрямку протилежному відводу тепла. У кристалів наявні тільки осі росту першого порядку (див. рис. 9.9, а).

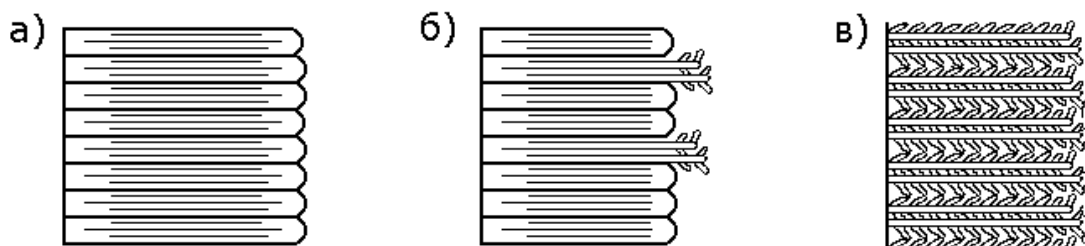


Рис. 9.9. Схема утворення різних кристалічних структур, залежно від величини концентраційного переохолодження

б) При середній величині переохолодження (b_2 , див. рис. 9.8) формується комірчасто-дендритна структура (рис. 9.9, б). Окремий стовпчастий кристал (комірка), випередивши інших, потрапляє в зону концентраційного переохолодження, де на його основі починають розвиватись кристали по осям росту другого порядку.

в) При більшій величині зони концентраційного переохолодження (b_3 на рис. 9.8) на всіх комірках з'являються кристали по осям росту вищих порядків (див. рис. 9.9, в). Цьому сприяє також і більша абсолютна величина концентра-

ційного переохолодження в даному випадку. Утворювана при цьому структура називається дендритною.

Дендрити (по осям вищих порядків) мають структуру, яка нагадує комірчасту. Із збільшенням переохолодження розміри дендритів і їх гілок збільшуються. Гранично, при досить великих ступенях концентраційного переохолодження і значній довжині інтервалу, в якому має місце це явище, може спостерігатись утворення кристалів не на фронті кристалізації, а перед ним – в області максимальних значень величини концентраційного переохолодження.

Поява дендритної, або схожої на неї, структури в металі зварного шва є небажаним явищем, оскільки така структура крупнозерниста, відрізняється значною хімічною неоднорідністю та має гірші за комірчасту структуру показники механічних властивостей. На жаль, зазвичай, умови кристалізації металу зварювальної ванни такі, що утворюється саме крупнозерниста дендритна структура.

Виходячи з наведених положень, можна стверджувати, що ймовірність утворення в металі шва гілчастої дендритної структури збільшується при таких умовах:

- зі зменшенням градієнту температур в рідкій фазі перед фронтом кристалізації;
- із збільшенням швидкості кристалізації і вмісту домішок, які могли б служити штучними центрами кристалізації;
- зі зменшенням коефіцієнту розподілу (різниці в концентраціях) домішок між твердою та рідкою фазою.

9.3. Методи управління первинною кристалізацією металу зварювальної ванни

Метою управління утворенням тієї чи іншої кристалічної структури металу зварного шва є наступні цілі:

- досягнення мінімального розміру кристалів;
- досягнення найбільшої однорідності хімічного складу металу зварного шва.

Найбільше відповідає таким заявленим умовам дрібнозерниста рівновісна первинна структура металу.

На жаль, такий ідеалізований випадок при зварюванні, зазвичай, не є досяжним. Управляючи в той чи інший спосіб кристалізацією можна в більшій чи меншій мірі лише наближатись до ідеального стану рівновісної дрібнозернистої структури.

Теорія пропонує такі можливі шляхи управління кристалізацією металу шва при зварюванні:

1. Форма шва.

Нижче наведено приклад зварювання пластин товщиною s . У випадку, наведеному на (рис. 9.10, а) шов виконано за один прохід на всю товщину пластини. При цьому фронти кристалізації від бокових стінок зварювальної ванни, виганяючи поперед себе шкідливі домішки, зішлись в осьовій площині шва. Таким чином, осьовий перетин шва по всій довжині виявився ослабленим цими виштовхнутими домішками. Крім того, внаслідок термодеомаційного циклу зварювання, на цей же перетин накладаються розтягуючі зварювальні напруження (температурна усадка). Ці фактори роблять дуже високою ймовірність утворення тріщин в такому зварному шві.

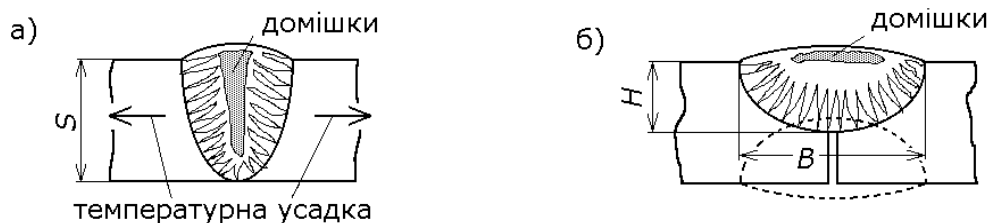


Рис. 9.10. Різниця первинної структури металу зварного шва, виконаного за один (а) і за два (б) проходи

Ті ж пластини товщиною S можна зварити за два проходи (рис. 9.10, б). В цьому випадку фронт кристалізації виганяє домішки у верхню частину шва, де їхній вплив незначний. Температурна усадка у верхній частині шва теж невелика. Таким способом можна досягати якісного формування зварного шва і уникати появи тріщин в ньому.

Форму зварного шва описують спеціальним параметром: коефіцієнт форми провару Ψ – це відношення ширини шва до глибини провару:

$$\Psi = \frac{B}{H}, \quad (9.426)$$

де B – ширина шва; H – глибина провару.

Прийнято вважати оптимальним показником значення коефіцієнту провару на рівні $\Psi \geq 2$, тобто, ширина зварного шва повинна бути вдвічі більша за його висоту: $B \geq 2H$.

Значення коефіцієнта форми провару $\Psi < 1,3$ вважається незадовільним показником форми зварного шва.

2. Початкова температура.

Досліди і теоретичні викладки вказують на те, що початкова температура металу, який зварюється, в значній мірі впливає на тепловий стан зварювальної ванни, а відтак і на процес його кристалізації, і на його первинну структуру [9]. Орієнтиром такого впливу служить середня температура металу зварювальної ванни [10].

Середню температуру зварювальної ванни $\bar{T}_B$ теорія визначає наступним чином [11], [12]:

$$\bar{T}_B = 2(T_{nl} - T_0) - \frac{(T_{nl} - T_0)^2}{(T_k - T_0)} - \frac{w}{c_p}, \quad (9.427)$$

де $\bar{T}_B$ – середня температура зварювальної ванни, К;

T_{nl} – температура плавлення, К;

T_k – температура кипіння, К;

c_p – об'ємна теплоємність, Дж/(м³·К);

w – прихована теплота плавлення, Дж/(кг·К);

T_0 – початкова температура (це може бути температура попереднього підігрівання), К.

Всі перелічені показники використовуються саме для того металу, який зварюється.

Як можна бачити з наведеної залежності, попереднє підігрівання металу перед зварюванням (T_0) зменшує середню температуру металу ванни, зменшує його перегрівання, і збільшує, таким чином, ступінь переохолодження при однаковому градієнті температур, що призводить до покращення структури металу зварного шва. Первинна структура поліпшується: зерна первинної структури подрібнюються і стають ближче до рівно осьової конфігурації.

Парадоксальне, на перший погляд, явище зменшення середньої температури зварювальної ванни при збільшенні початкової температури основного металу³ і пов'язане з цим поліпшення структури металу шва, привернуло увагу дослідників і розробників зварювальних процесів. Вони придумали оригінальну річ – збільшувати температуру не основного металу, що при великих габаритах зварної конструкції може бути надзвичайно дорого, а, іноді, й неможливо взагалі. А збільшувати початкову температуру присадкового металу – електроду, або зварювального дроту, які нагріваються зварювальним струмом, який по ним проходить під час виконання зварного шва [13]. Це можливо за рахунок збільшення вильоту електрода – відстані від торця, де горить дуга до місця підведення зварювального струму. Іноді для такого підігрівання електрода застосовується й додаткове джерело електричного живлення. Механізм впливу таких технологій на поліпшення структури – аналогічний – збільшення тепловмісту холодного металу, який будь-яким чином поступає у зварювальну ванну, призводить до зменшення середньої температури ванни [12], а відтак і до поліпшення первинної структури металу зварного шва.

3. Перемішування металу зварювальної ванни.

Ще один дієвий спосіб поліпшення первинної структури металу зварного шва – фізичне примусове перемішування розплавленої ванни. Для цього застосовуються різноманітні способи впливу на розплавлений метал ванни:

³ Це не парадокс. Теорія має чітке і красиве пояснення цього явища, але вона виходить за рамки даного посібника.

- механічне перемішування, наприклад, механічними коливаннями електрода, або пульсуюча подача електрода в зону горіння дуги [14];
- ультразвукове перемішування – за допомогою наведення в металі ванни потужних ультразвукових (частотою більше 20000 Гц) коливань;
- електромагнітне перемішування – шляхом створення періодично перемінного магнітного поля, зазвичай, вздовж електрода, яке впливає на положення електричної дуги (коливає, або обертає її), таким чином перемішуючи метал ванни [15].

Третій (електромагнітний) з наведених способів управління дугою і, відповідно, впливу на метал ванни настільки оригінальний, що заслуговує окремого розгляду (див. рис. 9.11). Потужний електромагніт, вдягнутий на торець електрода, створює сильне магнітне поле, яке може суттєво відхиляти дугу від її нейтрального положення.

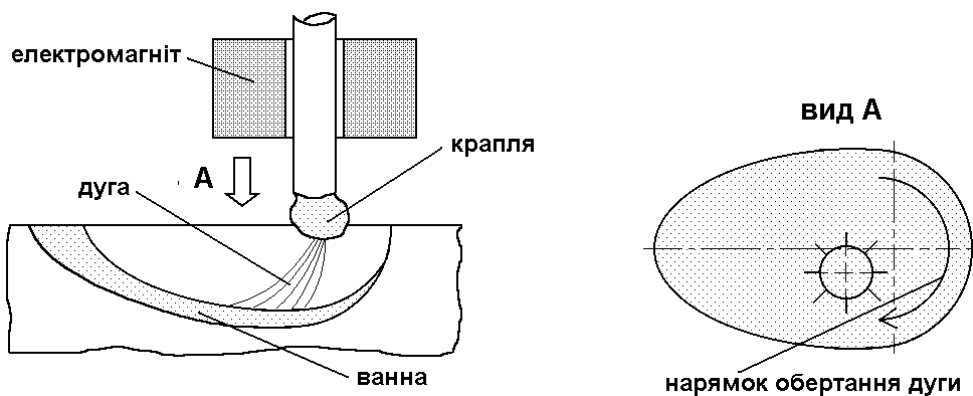


Рис. 9.11. Електромагнітне перемішування металу зварювальної ванни (схематично)

Модулюючи струм в електромагніті можна відхиляти дугу на ту, чи іншу, відстань, коливати нею, або, навіть, обертати. Підбираючи режим коливань, чи обертань, можливо досить ефективно перемішувати метал ванни. Іноді, обертання дуги здійснюються зворотно-поступально, причому, керувальникам вдається переплавити такою рухомою дугою вже закристалізований метал стінок ванни повторно, що значно зменшує хімічну неоднорідність.

Примусове перемішування розплавленого металу зварювальної ванни вирівнює розподіл температур по її об'єму, а це, в свою чергу, зменшує середню температуру ванни.

Крім того, при цьому можливе періодичне, в такт з перемішуванням, переплавлення і наступна повторна кристалізація вершин кристалітів, які контактують з рідкою фазою. Всі ці явища також приводять до покращення первинної структури металу шва.

4. Введення елементів модифікаторів.

Модифікаторами називають елементи, здатні подрібнювати первинну структуру металу при кристалізації. Це такі елементи як: бор (B), титан (Ti), ванадій (V), ніобій (Nb), цирконій (Zr), та деякі інші. Елементи – модифікатори здатні утворювати в умовах зварювальної ванни сполуки (з залізом, або іншими складовими зварюваного металу), які зменшують поверхневу енергію і полегшують, таким чином, процес утворення нової фази. Це зменшує енергію утворення зародків – центрів кристалізації і підвищують їх стійкість. Одночасно, розташовуючись по поверхням кристалітів, елементи-модифікатори зменшують поверхневу енергію, що обмежує надмірний зростання кристалів.

Загалом, металу зварного шва доводиться кристалізуватись у вкрай несприятливих умовах, тому при зварюванні неможливо досягнути рівної міцності та працездатності зварного шва і основного металу без додаткових заходів. Але грамотне управління процесом зварювання, тонке керування, як технологічними, так і металургійними прийомами забезпечення правильно сформованих первинних структур, дозволяють не лише досягати позитивних результатів, але часто й створювати зварний шов більшої міцності та працездатності, ніж основний метал, переносячи, таким чином, полюс можливих негараздів при експлуатації зварного виробу з наплавленого металу (зварного шва) в навколошовну зону (основний метал). Такий спосіб перекладання відповідальності за працездатність цілої званої конструкції з виготовлювачів зварних швів на постачальників зварюваного металу набуває все більшої популярності.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ДО РОЗДІЛУ 9

1. Що являється головною ознакою кристалічної будови тіла (речовини)?
2. Що називається кристалічною ґраткою?
3. Що означає параметр кристалічної ґратки?
4. Чи може бути параметр кристалічної ґратки різним у різних напрямках?
5. Що називають дальнім порядком розташування часток?
6. Що називають ближнім порядком розташування часток?
7. При якій температурі впорядковане розташування часток кристалу повністю руйнується?
8. Які два паралельних елементарних процеси пояснюють розвиток кристалізації?
9. Що називають гомогенною кристалізацією?
10. Що називають гетерогенною кристалізацією?
11. Який вид кристалізації більше притаманний металу зварювальної ванни: гетерогенна, чи гомогенна?
12. Чим розрізняються між собою гомогенна і гетерогенна кристалізація?
13. В чому головна особливість гомогенної кристалізації?
14. Яке явище характеризують як рушійну силу процесу кристалізації?
15. Якого стану речовини вільна енергія менша, якщо її температура перевищує температуру плавлення, рідкого чи твердого?
16. Чи починається кристалізація металу при його охолодженні з досягненням температури плавлення?
17. Чи потрібне для початку кристалізації металу деяке переохолодження до температури, меншої за температуру плавлення?
18. Як впливає величина переохолодження на процес кристалізації?
19. Чому чисті метали кристалізуються при певній температурі, а сплави – в інтервалі температур?
20. Чому для початку кристалізації потрібне переохолодження?
21. Які величини впливають на зміну вільної енергії сферичного зародка кристалізації, який утворюється в рідині?

22. Як впливає величина переохолодження на появу нових центрів кристалізації і на швидкість їх зростання?
23. Які умови необхідні для початку процесу гетерогенної кристалізації?
24. Які є особливості кристалізації двофазних сплавів?
25. Які є головні особливості кристалізації металу при зварюванні?
26. Чи буває кристалізація металу при зварюванні рівноважною?
27. Розкажіть про принципи утворення концентраційного переохолодження.
28. Які різні типи кристалізації металу можуть сформуватись залежно від величини концентраційного переохолодження?
29. При яких умовах ймовірність утворення гілчастої дендритної структури більша і чи корисно це для якості металу шва?
30. Які фактори збільшують ймовірність утворення в металі шва гілчастої дендритної структури?
31. З якими цілями запроваджують управління первинною кристалізацією металу зварного шва?
32. Які є методи управління первинною кристалізацією металу зварного шва?
33. Як впливає форма зварного шва на конфігурацію його кристалічної будови?
34. Як впливає початкова температура металу перед зварюванням на подальшу кристалізацію металу зварного шва?
35. Якими способами можна впливати на початкову температуру металу зварювальної ванни перед кристалізацією?
36. Як впливає перемішування металу зварювальної ванни на процес кристалізації і на конфігурацію структури, яка утвориться?
37. Якими способами можна перемішувати метал зварювальної ванни для поліпшення структури зварного шва?
38. Як впливають елементи-модифікатори на структуру металу зварного шва?

СПИСОК ПОСИЛАНЬ ДО РОЗДІЛУ 9

1. Эрдеи-Груз Тибор. Основы строения материи. М. : Мир, 1976. 428 с.
2. Мазур В. И., Мазур А. В. Введение в теорию сплавов. Днепропетровск : Издательство Лира Лтд. 2009. 264 с.
3. Выгодский В. Я. Справочник по элементарной математике. М.: Физматгиз. 1962. 420 с.
4. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото Х. Аморфные металлы. М. : Металлургия, 1987. 328 с.
5. Ляшко І. І., Ємельянов В. Ф., Боярчук О. К. Математичний аналіз : Частина 1. Київ : Вища школа, 1992. 496 с.
6. Ashcroft W. Neil, Mermin N. David. Solid State Physics. Part 1 and Part 2. New York.: Holt, Rinehart and Winstone, 1976. P. 822
7. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / под ред. Патона Б. Е. М. : Машиностроение, 1974. 768 с.
8. Петров Г. Л., Тумарев А. С. Теория сварочных процессов. М. : Высшая школа, 1967. 508 с.
9. Каховский Н. И., Фартушный В. Г., Ющенко К. А., Электродуговая сварка сталей. – Київ. : Наукова думка, 1975. – 480 с.
10. Фрумин И. И. Походня И. К. Исследование средней температуры сварочной ванны // «Автоматическая сварка», 1955, №4
11. Коперсак Н. И., Сливинский А. М., Духно В. М. Температурный режим сварочной ванны // «Автоматическая сварка», 1973, №7
12. Коперсак В. М. Теорія процесів зварювання-1. Джерела нагрівання та теплові процеси при зварюванні : Текст лекцій. Київ : НТУУ КПІ, 2011. 384 с.
13. McAninch, Michael D. Induction Heated, Hot Wire Welding. Patent USA No.: US 2010/0059493 A1. IPC B23K 9/00. Publication data Mar. 11, 2010
14. Пацкевич И. Р. Работы кафедры сварочного производства ЧПИ по развитию вибродуговой наплавки. Челябинск : Изд-во ЧПИ, 1967. 108 с
15. Дятлов В. И., Черныш В. П., Самотрясов М. С. Электромагнитное перемешивание и кристаллизация сварочной ванны. Київ : УкрНИИНТИ, 1970. 19 с.

РОЗДІЛ 10. ПОРИ І НЕМЕТАЛЕВІ ВКЛЮЧЕННЯ В ЗВАРНИХ ШВАХ

Пори і неметалеві включення є небажаними дефектами зварних швів. Пори являють собою наповнені газами пустоти (іноді мікроскопічні) в металі зварного шва. Неметалеві включення являють собою деякий простір (теж іноді мікроскопічний) в металі шва, заповнений неметалевими сторонніми речовинами: це можуть бути частинки матеріалу флюсу чи електродного покриття, або, що частіше, продукти хімічних реакцій в металевій фазі, які не встигли покинути її до затвердіння металу. Поява такого роду дефектів визначається металургійними процесами в реакційній зоні зварювання, взаємодією металу з навколишнім середовищем і процесами кристалізації металу зварювальної ванни [1].

10.1. Про пори в зварних швах

Спочатку розглянемо утворення пор в металевій фазі. В загальному випадку пори в металі зварного шва утворюються, якщо в період кристалізації зварювальної ванни буде мати місце інтенсивне газоутворення і бульбашки газів не встигнуть видалитися з металу до його затвердіння.

Здоровий глузд підказує дві головні причини газовиділення з металу:

- а) хімічні реакції в розплавленому металі, продуктами яких є гази, нерозчинні, або малорозчинні в цьому металі;
- б) виділення з розплавленого металу розчинених в ньому газів, які при певних умовах утворюють пересичений розчин.

Типовим для першого випадку (а) є процес утворення закису вуглецю (чадного газу CO) при взаємодії наявних в металі окислів з вуглецем, наприклад:



Закис вуглецю CO практично нерозчинний в розплавленому залізі, тому, в результаті такої реакції, відбудеться значне перенасичення металу цим газом і, при сприятливих умовах, з'явиться бульбашка, заповнена CO , яка буде пере-

суватись у зварювальній ванні відповідно до різниці густини газу в ній і густини оточуючої рідини (метал)¹. При зварюванні в нижньому положенні видалення таких бульбашок здійснюється через верхню поверхню зварювальної ванни. При зварюванні в інших положеннях можливий інший перебіг подій, в тому числі і найгірший – всі утворені бульбашки залишаються у зварному шві після його кристалізації (при зварюванні у горішньому положенні, наприклад).

Значна кількість вуглецю в окисленому металі ванни призводить до інтенсивного утворення чадного газу CO , в результаті чого поверхня ванни пузириться, кипить. Інколи, наприклад, у випадку газового зварювання чавуна, при наявності в корені шва (на дні ванни) твердих окислів заліза, газоутворення може бути таким інтенсивним, що у ванні утвориться суцільний газовий канал-трубка від дна ванни до її поверхні. Більш звичайним є утворення пор, пов'язаних з CO , у вигляді окремих бульбашок, що послідовно спливають у ванні.

При малій концентрації вуглецю в рідкому металі і достатніх концентраціях розкислювачів (Ti , Si , Mn , тощо.) основні реакції розкислення будуть відбуватися за рахунок цих елементів [2]. В цьому випадку виділення закису вуглецю CO може бути в значній мірі придушено. Тому в зварювальних матеріалах (електродному дроті) для зварювання сталей прагнуть мати вміст вуглецю невеликим, а кількість інших розкислювачів достатньою для придушення хімічної реакції утворення закису вуглецю [3].

Стосовно пункту (б) пригадаємо, що ряд газів, присутніх в реакційній зоні зварювання, добре розчиняється в металах, особливо рідких (див. розділ 4). Так, наприклад, розчинність водню й азоту у твердому і рідкому залізі відрізняється на порядок і більше (див. рис. 10.1).

Як впливає з наведених на рис. 10.1 залежностей, при зниженні температури рідкого металу, й особливо при його кристалізації, розчинність цих газів

¹ Діє звичайний Закон Архімеда

значно зменшується [4]. Стрибоподібне зменшення розчинності в момент кристалізації викликає при рівноважному чи понад рівноважному вмісті азоту (водню) у перегрітій сталі інтенсивне виділення газів.

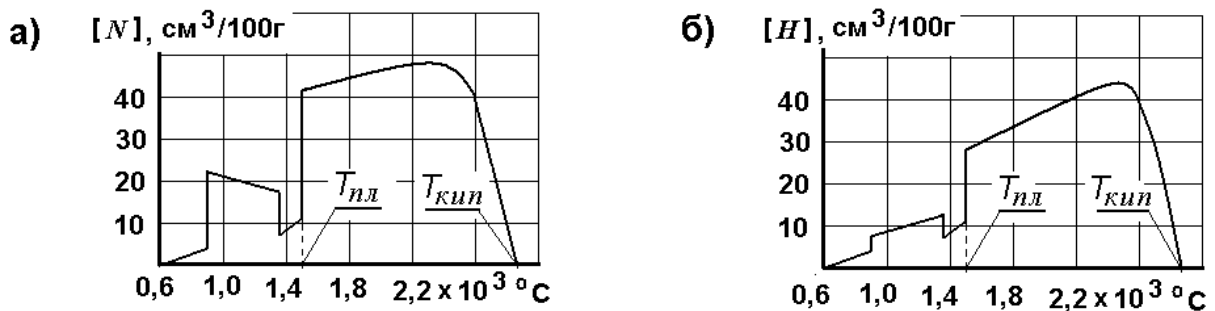


Рис. 10.1. Температурні залежності розчинності в залізі азоту (а) та водню (б)

Потрібно зазначити, що важливим в процесі пороутворення є саме момент первинної коагуляції (збирання) молекул газу до купи і зародження бульбашки. Потім, коли хоча б деякі мікробульбашки вже утворені, до них інтенсивно виділяються всі інші гази, наявні в металі. Але початково обов'язково повинен утворитись хоча б мікроскопічний зародок бульбашки.

Утворення бульбашки пори в гомогенній рідині значно утруднене – адже при цьому створюється нова (газова) фаза. А для цього необхідно виконати певну роботу – по утворенню нової фази і по створенню нової поверхні (поверхні розділу новоствореної бульбашки і рідини розплавленого металу). Дійсно, для того щоб зайняти самостійний об'єм, газ, який виділяється, крім енергетичних ефектів створення кожною бульбашкою нової фази (збільшення поверхневої енергії), повинен створити всередині бульбашки тиск p_z більший, ніж тиск над ним. Причому, тиск над бульбашкою включає в себе загальний тиск, який створюють в місці утворення бульбашки атмосферне повітря $p_{зовн}$ та гідростатичний тиск стовпа рідини (стовпа металу p_m та стовпа шлаку над металом $p_{ш}$).

Тобто, повинна виконуватись умова:

$$p_z \geq p_{зовн} + \rho_m h_m + \rho_{ш} h_{ш} + 2 \frac{\sigma}{r}, \quad (10.429)$$

де $p_{зовн}$ – зовнішній (атмосферний) тиск, $p_{зовн} \approx 101325 \text{ н/м}^2$ (в нормальних умовах);

ρ_m – густина рідкого металу, кг/м³;

$\rho_{ш}$ – густина рідкого шлаку, кг/м³;

h_m – висота шару металу над зоною, в якій повинна утворитися бульбашка газу, м;

$h_{ш}$ – висота шару шлаку над зоною, в якій повинна утворитися бульбашка газу, м;

σ – поверхневий натяг на границі металу з газом, який в ньому утворюється і виділяється, Н/м;

r – радіус бульбашки, яка утворюється, м.

Для звичайних умов зварювання, коли зварювальна ванна невеликих розмірів, висота шарів рідкого металу та шлаку незначна (кілька міліметрів), тому значення добутків $\rho_m h_m$ та $\rho_{ш} h_{ш}$ невеликі.

Таким чином, найбільший вплив на значення тиску p_c , який необхідний для утворення та існування бульбашки, має останній доданок правої частини рівняння (10.429), а саме: $\frac{2\sigma}{r}$.

Очевидно, що в момент утворення бульбашки її радіус буде надзвичайно малим (наближається до нуля) $r \rightarrow 0$, тоді буде справедливим $\frac{2\sigma}{r} \rightarrow \infty$, що приведе до невизначеності – тиск в бульбашці в початковий момент її утворення повинен бути необмежено великим: $p_r \rightarrow \infty$.

Ці умови утворення бульбашки роблять її появу в товщі рідини практично неймовірною. Для того, щоб бульбашка з'явилася, колізія нескінченностей повинна бути усунена. І це можливо в таких випадках:

- а) при надто великому місцевому перенасиченні металу газом, здатному миттєво утворити бульбашку, більшу за деякий критичний розмір;
- б) на готових (існуючих) поверхнях розділу фаз при малих значеннях поверхневого натягу σ . В ідеалі при $\sigma \rightarrow 0$ та $r \rightarrow 0$ границя відношення цих величин виявляється деякою постійною (і досяжною) величиною:

$$\lim \frac{\sigma}{r} = \text{const.} \quad (10.430)$$

Такими додатковими, провокуючими появу пор, поверхнями розділу можуть служити шлакові частки в зварювальній ванні (міжфазний натяг значно менший за поверхневий) і, що найімовірніше, фронт розділу твердого і рідкого металів (фронт кристалізації), де має місце повне змочування рідким металом себе ж твердого: $\sigma \rightarrow 0$.

Бульбашки, які виникають на поверхні розділу фаз, досягнувши деякої величини, відриваються і спливають (закон Архімеда діє!), див. рис. 10.2. При великій швидкості кристалізації бульбашка може не встигнути відірватись від поверхні, або відірватися не повністю, залишаючи між кристалітами зародки для утворення нових бульбашок (див. рис. 10.2):



Рис. 10.2. Утворення пор на фронті кристалізації металу (схематично)

Пористість металу зварного шва також може визначатися тим, що під час кристалізації виникають порожнини в рідкій фазі, обмежені вже затверділою фазою, наприклад, у зоні кристалітів поблизу границі сплавлення, які ростуть з різною швидкістю. Гази, що виділяються в цих порожнинах, видалитися з металу вже не можуть.

Аналогічно розглянутій схемі можлива поява пористості водневого походження при зварюванні алюмінієвих сплавів, у яких загальний характер зміни розчинності водню при перетворенні рідкого металу у твердий такий же, як у заліза. У випадку зварювання алюмінієвих сплавів, навіть при аргонодуговому зварюванні (*TIG*), значна кількість водню вводиться в зварювальну ванну вологою, адсорбованою окислами на поверхні металу, який зварюється, і особливо на присадковому (електродному) дроті.

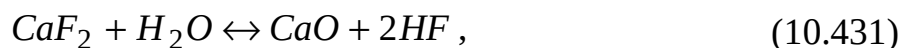
Крім того, при зварюванні алюмінію та його сплавів, навіть при мізерно малих кількостях кисню в металі, є висока ймовірність утворення в металевій фазі мікроскопічних шлакових включень оксиду алюмінію Al_2O_3 . Такі включення служать зародками для подальшого утворення пор.

Досліди показують [5], що першими починають коагулювати в бульбашки в металевій фазі розчинені там молекули водню. В зв'язку з тим, що значний вміст розчиненого водню в рідкому металі визначається його присутністю у газовій фазі (раніше це питання розглядалося, див. розділ 4, п. 4.3.1.2), основними методами боротьби з водневою пористістю є зниження його парціального тиску (p_H) у газовій фазі шляхом фізичного видалення сполук водню зі зварювальних матеріалів і створення окислювальної атмосфери в газовій фазі реакційної зони, що дещо знижує кількість розчиненого водню в металі.

Методи зниження парціального тиску водню (p_H) в газовій фазі реакційної зони зварювання зводяться до зменшення вмісту вологи в зварювальних матеріалах (флюсах, електродних покриттях), видаленню іржі й вологи з поверхні виробів, які зварюються, а також зв'язування водню в термічно стійкі хімічні сполуки, нерозчинні в металі (як, наприклад, плавикова кислота HF).

Для організації корисного впливу плавикової кислоти HF на зв'язування водню необхідна наявність серед компонентів зварювальних матеріалів флюориту CaF_2 .

За наявності в реакційній зоні зварювання флюориту, можливий розвиток наступних хімічних взаємодій:

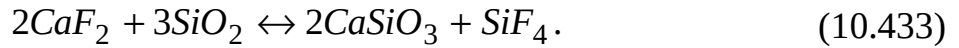


або/і:



Але, набагато цікавіші події відбуваються на хімічному фронті при наявності в складі зварювальних матеріалів, крім флюориту CaF_2 , ще й кремнезему SiO_2 , природним джерелом якого є звичайний річковий пісок².

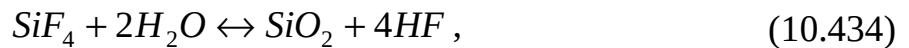
В цьому випадку хімія учить, що можливі наступні взаємодії:



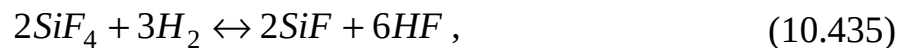
Хімічне з'єднання SiF_4 , яке при цьому утворюється, називається тетрафторид кремнію, або тетрафторсилан – дуже хімічно активна і надзвичайно ядовита речовина. В природі планети Земля в чистому вигляді, на щастя, не зустрічається.

Але, в стандартних термодинамічних умовах³, а тим паче в умовах газової фази реакційної зони зварювання, тетрафторсилан SiF_4 являється газом (він плавиться при температурі – 95,0°C, а кипить при температурі – 90,3°C).

Відповідно до свого статусу газу, тетрафторсилан SiF_4 в газовій фазі може вступати у взаємодії з наявними там сполуками водню, або з чистим воднем за такими схемами:



або/і



або/і



Теорія допускає ще й такі взаємодії:



або/і



Хімічні реакції (10.431, 10.432) відбуваються між компонентами шлакової фази (рідкої) і газової. Ефективність такої взаємодії порівняно невелика.

² Для виробництва якісних зварювальних матеріалів застосовують гірський мінерал – кварцовий пісок – його видобування дорожче, але він значно чистіший (без шкідливих домішок).

³ Температура +25°C, тиск 101325 Па (1,0 атм.)

А от реакції (10.434, 10.435, 10.436, 10.437) припадають на газову фазу, тому такі взаємодії набагато ефективніші [6].

Термодинаміка реакцій (10.433, 10.434, 10.437, 10.438) була ретельно і докладно розглянута вище (див. розділ 3, п. 4.3.2), де доведено, що вони ймовірні і цілком можливі при температурах реакційної зони зварювання.

Окисленість розплавленого металу зварювальної ванни знижує розчинність в ньому водню (див. розділ 4, п. 4.3.1.2). Відповідно до цього, зменшується і ймовірність появи пор при кристалізації цього металу.

З цієї точки зору електроди з покриттями рудно-кислого типу, які завжди містять в своєму складі деяку кількість органічних складових, які виділяють досить велику кількість водню, показують несподівано хороші результати стосовно стійкості проти утворення пор. Справа в тому, що до складу покриття рудно-кислого типу входить ще й природний мінерал ільменіт $TiO_2 \cdot FeO$ (докладніше див. розділ 6, п. 6.3.2), наявність певної кількості оксиду заліза в якому, створює окислювальне середовище (зазвичай, $[O_2] \approx 0,05...0,06 \%$), а воно, в свою чергу, сприяє окисленню водню H до гідроксильного залишку OH :



Можливі й інші варіанти хімічних реакцій в окислювальному середовищі, результатом яких буде зв'язування водню в стійку при високій температурі сполуку (OH), яка виведе певну кількість водню з процесу пороутворення:



або/і



Гідроксил OH – нерозчинний в залізі газ, який забирає на себе надлишковий водень і, таким чином, зменшується ймовірність утворення пор.

Окремо слід зазначити, що сильно дошкуляють борцям за якість зварних швів пори при зварюванні титану і його сплавів. Розчинність водню в титані змінюється за іншим законом, ніж у залізі й алюмінії: вона не має таких сильних перепадів при зміні агрегатного стану (рідкий – твердий). В цьому випадку

ймовірність утворення пор водневого походження менша, тому що перепад розчинності при кристалізації невеликий (див. рис. 10.3).

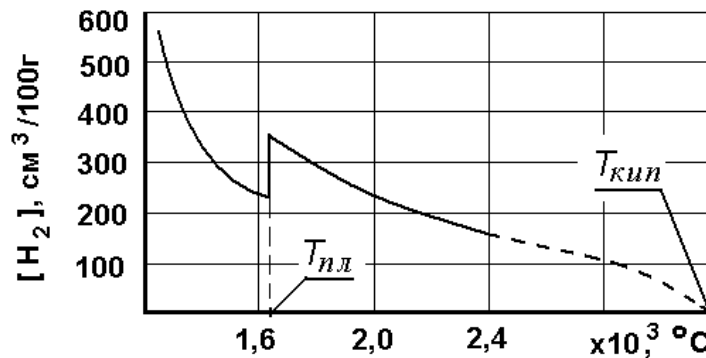


Рис. 10.3. Температурна залежність розчинності водню в титані

Однак, при аргонодуговому зварюванні титану як плавким (*MIG*), так і неплавким (*TIG*) електродом, у ряді випадків спостерігаються в шві великі газові пори – подовжені порожнини і сферичні пори. Найбільш ймовірним механізмом утворення подовжених порожнин є захоплення аргону з захисного струменя рідким металом при наявності місцевого заглиблення в центрі ванни (від тиску дуги).

Це, зокрема, підтверджується і прямим визначенням вмісту аргону в таких газових порожнинах, які утворюються при несприятливих режимах зварювання. У випадку, який розглядається, грає роль ще й той факт, що густина титану значно менша від густини сталі, а густина аргону більша за густину повітря. Це значно зменшує виштовхуючу силу (силу Архімеда), яка діє на газову бульбашку і вона не встигає впливати на поверхню зварювальної ванни. До того ж, температура плавлення титану вища за температуру плавлення сталі, отже, при інших рівних умовах, кристалізація відбувається швидше, що теж сприяє затриманню газових порожнин в металевій фазі.

Пори, після тріщин, є одним з найдошкульніших дефектів зварних швів. При виготовленні реальних зварних конструкцій, пори виникають часто в непередбачуваний час і в непередбачуваних місцях зварного шва, навіть там, де їх не повинно було бути ні при яких умовах (згідно з теорією і виконаними всіма не-

обхідними технологічними прийомами). Тому, щоб боротьба з порами не перетворилась на боротьбу з вітряками у стилі Дон Кіхота [7], серед зварників – науковців, інженерів, виробничників, прийнято мовчазне правило: пори вважаються допустимим дефектом зварного шва. Нормується кількість пор на одиницю довжини шва. Звичайно, в спеціальних галузях буває, що пори неприпустимі. Такий показник теж досяжний, але ціна такого досягнення має бути виправдана.

10.2. Про неметалеві включення у зварних швах

Неметалеві (шлакові) включення в металі зварних швів можуть мати різне походження і різні розміри. Великі шлакові включення у швах звичайно пов'язані з порушеннями в процесі кристалізації. Так, наприклад, при ручному дуговому зварюванні використання маніпуляцій електродом (поперечні коливання, зворотні рухи в області тієї частини зварювальної ванни, яка вже частково закристалізувалась) може призвести до порушення (повторного розплавлення) фронту зростаючих кристалів, створити нові об'єми рідини, видалення з яких шлакових часток, буде досить утруднене.

При сталому процесі кристалізації у випадку тільки поздовжнього пересування електрода такі шлакові включення майже відсутні, крім зварювання на флюсовій подушці, коли, спливаючі через ванну з її нижньої частини, частки розплавленого флюсу можуть також не встигнути дійти до верхньої частини і застряють у затверділому металі.

Наявність у шві дрібних шлакових часток є закономірним явищем і практично цього не можливо уникнути.

По-перше, бурхливі потоки розплавлених металу і шлаку з інтенсивним перемішуванням створюють в місці формування зварного шва хаос, результатом якого з більшою, чи меншою, ймовірністю стає захоплення рідким металом часток розплавленого шлаку з подальшим фіксуванням цих захоплень в затверділому металі.

По-друге, неможливо отримати якісний метал зварного шва без його розкислення та рафінування. Але результатом таких дій стає утворення неметале-

вих мікрочастинок продуктів реакцій розкислення та рафінування. Такі частинки інтенсивно коагулюють (об'єднуються в більші частки) і часто не встигають покинути метал зварювальної ванни до його кристалізації через короткий час існування ванни.

Продукти розкислення та рафінування часто мають температури плавлення вищі за температуру плавлення зварюваного металу і знаходяться в зварювальній ванні в твердому стані [8] (див. таблицю 10.1).

Найдрібніші частки утворюються безпосередньо в зварювальній ванні, як результат ряду хімічних реакцій, наприклад, розкислення закису заліза кремнієм (з одержанням SiO_2), марганцем (з одержанням MnO), або іншими розкислювачами, рафінування металу ванни, тощо.

Таблиця 10.1

Температури плавлення деяких продуктів розкислення металу зварювальної ванни

Продукти реакцій розкислення	FeO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	TiO_2	ZrO_2	Залізо-силікати $SiO_2 \cdot nFeO$	Марганець-силікати $SiO_2 \cdot nMnO$
Температура плавлення, °C	1369	1785	1710	2050	2280	1825	2700	1180...1380	1210...1600

Більше, чи менше, шлакових включень залишиться в металі шва залежить від таких показників як час існування зварювальної ванни в рідкому стані, швидкість спливання шлакових часток, загазованість металу ванни (газовий пухірець, який утворюється на шлаковому включенні може як поплавков потягти його з собою на поверхню), інших факторів.

Швидкість спливання шлакових часток залежить від їхньої густини і розміру. Так, для спокійної рідини швидкість спливання дрібних часток визначається рівнянням Стокса:

$$v = \frac{2}{9} g \frac{r^2 (\rho_m - \rho_{ш})}{\eta}, \quad (10.442)$$

де r – радіус спливаючих часток шлаку, м;

η – в'язкість рідини (розплавленого металу), П·с;

g – прискорення сили земного тяжіння, м/с^2 ;

ρ_m – густина рідкого металу, кг/м^3 ;

$\rho_{ш}$ – густина рідкого шлаку, кг/м^3 .

Для рідини, яка не спокійна, а рухається, ця формула (10.442) виражає лише загальну тенденцію до поділу металу і шлаку, але вона може дати якісну характеристику приблизної швидкості такого поділу.

Знайдемо таку якісну характеристику швидкості поділу рідкої і газової фаз, скориставшись формулою (10.442) і підставивши туди значення величин, характерні для реакційної зони зварювання:

- в'язкість розплавленого металу: для рідкої сталі при температурі $1470...1580^\circ\text{C}$ змінюється в межах $0,0037...0,0048 \text{ П}\cdot\text{с}$ [9]; приймемо середнє значення: $\eta = 0,0042 \text{ П}\cdot\text{с}$;
- густина рідкого металу – сталі – при вказаних температурах складає приблизно: $\rho_m = 7,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$;
- густина рідкого шлаку – для неї теж приймемо деяке усереднене значення [10] $\rho_{ш} = 3,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$;
- прискорення сили земного тяжіння: $g = 9,81 \text{ м/с}^2$;

Тоді, приймаючи радіус спливаючої частинки шлаку r , наприклад, $0,5 \text{ мм}$ ($r = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$), отримаємо таку швидкість спливання частки:

$$v = \frac{2}{9} \cdot 9,81 \cdot \frac{(5 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (7,2 \cdot 10^3 - 3,6 \cdot 10^3)}{0,0042} = 0,47 \text{ м/с}.$$

Отже, в ідеальних умовах, частка шлаку розміром $0,5 \text{ мм}$, згідно рівняння Стокса (10.442), буде впливати зі спокійної рідини розплавленої сталі з швидкістю $v = 0,47 \text{ м/с}$.

При розмірах зварювальної ванни, зазвичай, у кілька сантиметрів в довжину і в ширину, та часові існування ванни в декілька секунд ($\sim 10...90 \text{ с}$), такий показник, навіть якісний, показує, що шлакові включення такого роду повинні швидко і впевнено покидати розплавлений метал. Нагадаємо, що неметалеві час-

тки для цього повинні зібратися в коагулянти вказаного розміру ($r = 0,5$ мм) і що розрахунок Стокса стосується спокійної, нерухомої, рідини, чого, звичайно, не можна стверджувати про зварювальну ванну.

Зовсім інша картина спостерігається, якщо розглянути поведінку, наприклад, продуктів розкислення, які можуть утворитись у товщі металу зварювальної ванни: окислів кремнію SiO_2 і марганцю MnO . Такі утвори будуть мати дуже невеликі розміри і дещо інші значення густини:

SiO_2 має густину $2,33 \text{ кг/м}^3$, а MnO має густину $5,37 \text{ кг/м}^3$.

Тоді, при розмірі часток $0,05$ мм, включення кремнезему SiO_2 будуть спливати зі швидкістю $\sim 0,003$ м/с, а включення оксиду марганцю MnO , відповідно, зі швидкістю $\sim 0,0023$ м/с.

Зрозуміло, що, при такій швидкості спливання дрібнодисперсних продуктів розкислення, зварювальна ванна (в спокійному стані) приречена залишити їх всіх всередині себе. Досягнути в таких умовах якісного металу шва після кристалізації – неможливо.

Але, теорія Стокса стосується спокійної рідини. Розплавлений метал зварювальної ванни ніяк не знаходиться в спокої. На ванну діють хаотичні сили магнітних полів зварювального струму, тиску дуги, що створює умови для бурхливого руху розплавленого металу. Тому, позбавлення зварювальної ванни від неметалевих включень більш адекватно описує дещо інша теорія.

При наявності конвекції рідини і відносно невеликій глибині ванни, що характерно для зварювальних процесів, значно більшу роль, ніж просте спливання, грає виніс включень на поверхню розділу фаз (метал-шлак) конвективними потоками рідини при перемішуванні.

Включення, яке наблизилось до поверхні розділу, виявляється в умовах, коли вихід його з металу і перехід в шлакову фазу призводить до зменшення вільної енергії системи і, відповідно, може здійснюватися самочинно.

Пояснимо цю тезу наступним прикладом (див. рис. 10.4), на якому представлено два можливих стани системи взаємодій метал-включення-шлак.

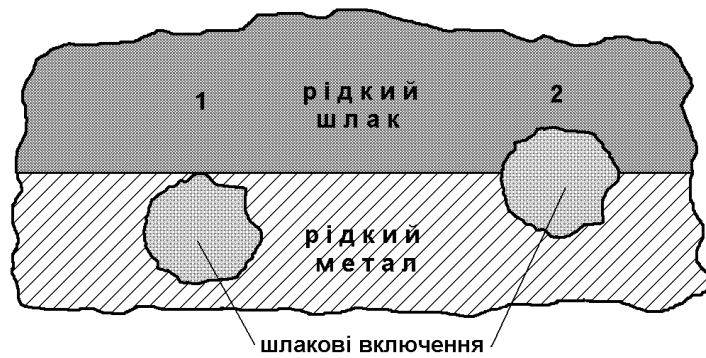


Рис. 10.4. Можливі положення неметалевих включень на границі метал-шлак

В стані 1 (рис. 10.4), коли приблизно сферичне (для простоти) включення радіусу $\sim r$ повністю знаходиться в металі, доторкнувшись лише до поверхні розділу метал-шлак, поверхнева енергія цієї системи, E_1 визначиться залежністю:

$$E_1 = 4\pi r^2 \cdot \sigma_{m-v} + F_{m-sh} \cdot \sigma_{m-sh}, \quad (10.443)$$

де r – радіус включення, м;

σ_{m-v} – поверхневий (міжфазний) натяг на границі метал-включення, Н/м;

σ_{m-sh} – поверхневий (міжфазний) натяг на границі метал-шлак, Н/м;

F_{m-sh} – поверхня контакту металу і шлаку, m^2 .

В стані 2 (рис. 10.4), коли включення виявилось на границі розділу метал-шлак і наполовину знаходиться в металі, а наполовину – у шлаку, поверхнева енергія системи в стані 2 E_2 визначиться дещо іншим способом:

$$E_2 = 2\pi r^2 \cdot \sigma_{m-v} + 2\pi r^2 \cdot \sigma_{v-sh} + (F_{m-sh} - \pi r^2) \cdot \sigma_{m-sh}, \quad (10.444)$$

де σ_{v-sh} – поверхневий (міжфазний) натяг на границі включення-шлак, Н/м;

Зміну поверхневої енергії системи ΔE при переході зі стану 1 в стан 2 виразимо (як зазвичай це роблять в термодинамічному аналізі), як різницю поверхневих енергій цих двох станів:

$$\Delta E = E_2 - E_1. \quad (10.445)$$

Скориставшись для (10.445) виразами (10.443) і (10.444) і, виконавши деякі алгебраїчні перетворення, отримаємо наступне рівняння:

$$\Delta E = 2\pi r^2 \left[\sigma_{v-sh} - \left(\sigma_{m-v} + \frac{1}{2} \sigma_{m-sh} \right) \right], \quad (10.446)$$

де r – радіус включення, м;

$\sigma_{\text{в-ш}}$ – поверхневий (міжфазний) натяг на границі включення-шлак, Н/м;

$\sigma_{\text{м-в}}$ – поверхневий (міжфазний) натяг на границі метал-включення, Н/м;

$\sigma_{\text{м-ш}}$ – поверхневий (міжфазний) натяг на границі метал-шлак, Н/м;

Рівняння (10.436) дає важливий критерій видалення неметалевих включень з металу зварювальної ванни. Зменшення поверхневої енергії означає, що її приріст – негативний:

$$\Delta E < 0. \quad (10.447)$$

Рівняння (10.447) може бути справедливим (тобто, поверхнева енергія зменшується), при умові, що $2\pi r^2$ завжди більше нуля, лише якщо в правій частині рівності (10.446) буде виконано умову:

$$\sigma_{\text{в-ш}} < \left(\sigma_{\text{м-в}} + \frac{1}{2} \sigma_{\text{м-ш}} \right), \quad (10.448)$$

де $\sigma_{\text{в-ш}}$ – поверхневий (міжфазний) натяг на границі включення-шлак, Н/м;

$\sigma_{\text{м-в}}$ – поверхневий (міжфазний) натяг на границі метал-включення, Н/м;

$\sigma_{\text{м-ш}}$ – поверхневий (міжфазний) натяг на границі метал-шлак, Н/м;

Щойно виведена залежність (10.448) якраз і є критерієм видалення шлакових включень з металу ванни: якщо вона виконується, неметалеві включення самочинно (тому що поверхнева енергія ж зменшується) швидко і бурхливо, за рахунок зменшення вільної енергії системи, покидають розплавлений метал, забезпечуючи прийнятну якість металу шва.

Якщо нерівність (10.448) не виконується – горе невдахам – вони плачуть. Але проти законів природи сльози не аргумент. Пошук ефективних комбінацій зварювальних матеріалів (тих, у яких нерівність (10.448) виконується) вирішує проблему.

Процес видалення включень шляхом виносу їх конвективними потоками може відбуватись не тільки у ванні, але і в краплях електродного металу під час переносу крапель з електрода у ванну.

Кількість видалених з металу включень буде тим більшою, чим більшою є інтенсивність конвективних потоків рідкого металу (цьому немало сприяє примусове перемішування, про яке див. вище, розділ 9, п. 9.3), чим більші самі включення (чим товстіший шар металу, з якого включення захоплюються поверхнею), і, нарешті, чим довший час метал перебуває в рідкому стані.

Видаленню включень сприяє їх укрупнення в результаті коагуляції (коалесценції). Інтенсивна конвекція у ванні сприяє також і збільшенню частоти зустрічей часток, інтенсифікуючи необхідну коалесценцію.

Помітну роль у видаленні шлакових включень грає також процес утворення комплексних з'єднань в середовищі включень на основі окислів алюмінію Al_2O_3 , кремнію SiO_2 , тощо. Такі сполуки мають меншу за залізо температуру плавлення, залишаючись довший час у ванні в рідкому стані і збираючи на себе дрібнодисперсні включення з подальшим видаленням у шлак.

Вплив часу на процес видалення включень ілюструє порівняння забрудненості металу шва неметалевими включеннями при зварюванні електродами ЦМ-7 на різних значеннях погонної енергії зварювання (600...2850 кДж/м) і, значить, з різним часом існування зварювальної ванни (див. рис. 10.5).

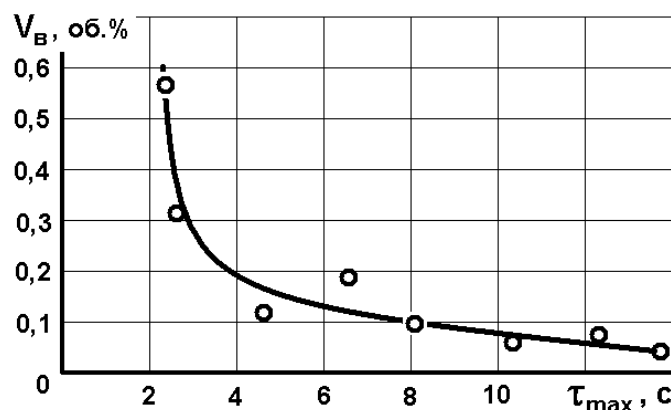


Рис. 10.5. Залежність загального об'єму неметалевих включень V_v у зварних швах від максимального часу існування зварювальної ванни в рідкому стані τ_{max}

Досліди показують [11] досить велику забрудненість металу швів включеннями V_v при максимальному часі існування ванни $\tau_{max} \approx 2,0...4,0$ с, яка швидко спадає зі збільшенням часу існування ванни до 6...8 с і потім мало залежить від

цього показника. Отже, час існування зварювальної ванни, більший за $\sim 8,0$ с, можна вважати оптимальним для достатнього видалення неметалевих включень.

Неметалеві включення, що залишилися в металі шва, можуть мати різні не тільки розміри, але і форму. Менший вплив на властивості металу шва мають глобулярні (це такі, форма яких наближена до сферичної) включення, більший – нерівновісні: витягнуті (голчасті), гострокутні, тощо. Нерівновісні включення помітно зменшують ударну в'язкість металу, а також границю втоми металу, при цьому мало впливаючи на результати механічних випробувань звичайним статичним навантаженням.

На процеси коагуляції шлакових часток і видалення їх зі зварювальної ванни, а також на форму включень, що залишаються в металі шва, основний вплив робить їхній хімічний склад, обумовлений як початковим складом зварювальних матеріалів (електродного покриття чи флюсу), які утворюють шлак, так і реакціями, які відбуваються в зварювальній ванні під час виконання зварного шва.

В реакційній зоні зварювання неможливо сформувати якісний зварний шов без хімічних (металургійних) взаємодій між учасниками. Так само неможливо і обійтись без продуктів цих взаємодій. Таким чином, завжди у розплавленому металі будуть присутні неметалеві включення. Видалення таких включень, як показано вище, являє собою складну, але вирішувану задачу – в межах оптимальних варіантів: певна, незначна, частина включень залишається у шві і є припустимим дефектом, якщо це не суттєво впливає на працездатність шва.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ДО РОЗДІЛУ 10

1. Який дефект зварного шва називають порою?
2. Які причини можуть викликати появу пор в металі зварного шва?
3. Як впливає процес окислення вуглецю зі сталі на утворення пор?
4. Чому необхідно зменшувати кількість вуглецю у зварювальному дроті для придушення процесу утворення пор?
5. Як впливають на утворення пор стрибки розчинності газів у металах при кристалізації?
6. Які умови необхідно виконати, щоб зміг початися процес утворення пор?
7. Яких умов необхідно дотриматись, щоб почала утворюватись газова бульбашка в товщі рідини?
8. Де легше зароджується газова бульбашка: в товщі рідини, чи на поверхні розділу фаз?
9. Чому газова бульбашка ймовірніше з'являється на поверхні розділу фаз, а не в товщі рідини?
10. З якого газу, серед розчинених в металі зварювальної ванни, починається утворення бульбашок, здатних перерости в пори у зварному шві?
11. Якими хімічними взаємодіями можна зв'язати водень в реакційній зоні зварювання?
12. Як впливає наявність окисленості металу зварювальної ванни на появу пор, пов'язаних з присутністю в реакційній зоні зварювання водню,?
13. У випадку неякісного захисту реакційної зони зварювання від повітря, який з інгредієнтів ймовірніше призведе до появи пор, і чому: азот, кисень, чи водень?
14. Які заходи запобігання появі пор при зварюванні низьковуглецевих сталей є найбільш ефективними?
15. Які причини можуть викликати появу неметалевих включень в металі зварного шва?
16. Які параметри зварювального процесу впливають на більшу, чи меншу, кількість неметалевих включень?
17. Чи впливають на кількість неметалевих включень в металі зварного шва температури плавлення інгредієнтів, які входять до складу включень?

18. Яка закономірність визначає швидкість спливання неметалевих часток зі зварювальної ванни?
19. Як параметри визначають швидкість спливання неметалевих часток зі зварювальної ванни?
20. Як впливає на швидкість спливання неметалевих часток їх розмір?
21. Що більше впливає на швидкість спливання неметалевих часток: їх розмір, чи густина речовин, які складають ці частки?
22. Поясніть механізм впливання неметалевого включення з металу в шлак при доторканні ним поверхні розділу метал-шлак.
23. Які параметри визначають умову впливання неметалевого включення з металу в шлак за рахунок зменшення вільної енергії?
24. Чи впливає на кількість видалених з металу включень інтенсивність конвективних потоків рідкого металу у зварювальній ванні?
25. Як залежить загальний об'єм неметалевих включень у зварних швах від максимального часу існування зварювальної ванни в рідкому стані?
26. Якими шляхами можна запобігти появі неметалевих включень в зварному шві?

СПИСОК ПОСИЛАНЬ ДО РОЗДІЛУ 10

1. Підгаєцький В. В. Пори, включення і тріщини в зварних швах. Київ : Техніка, 1970. 236 с.
2. Kasamatsu Y. Physical-Chemical Study of the Formation of Porosity in Weld Metal // Journal of Japan Welding Society, 1961, №7
3. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / под ред. Патона Б. Е. М. : Машиностроение, 1974. 768 с.
4. Походня И. К. Газы в сварных швах. М. : "Машиностроение", 1972. 256 с.
5. Морозов А. Н. Водород и азот в стали. М. : Металлургия, 1968. 278 с.
6. Кузьменко В. Г. Особенности реакции взаимодействия фтористого кальция и кремнезема при 800-1900°C // Автоматическая сварка 1980 №6. с. 33-35
7. Сервантес Мігель Сааведра де. Премудрий гідальго Дон Кіхот з Ламанчі. Переклад Лукаш Микола, Перепадя Анатолій. Київ : Дніпро, 2005. 704 с.
8. Ерохин А. А. Основы сварки плавлением. М. : Машгиз, 1973. 448 с.
9. Nogovitsyn A. V., Kholiavik O. V., oth. Rheological Characteristics of Steel in Continuous Roll Casting-rolling. K.: Mech. Adv. Technol. Vol. 5, No 3, 2021. pp. 381-387
10. Сливинский А. М., Коперсак В. Н., Прохоров В. И. Анализ структуры расплавов сварочных шлаков системы $\text{CaF}_2\text{-TiO}_2\text{-CaO-Me}_x\text{O}_y$ на основании измерений плотности и поверхностного натяжения // Вестник КПИ, серия машиностроения №16, 1979
11. Деев Г. Ф., Пацкевич И. Р. Дефекты сварных швов. Київ : Наукова думка, 1984. 208 с.

РОЗДІЛ 11. ОСНОВИ ТЕОРІЙ УТВОРЕННЯ ТРІЩИН. ПОНЯТТЯ ПРО ЗВАРЮВАНІСТЬ МАТЕРІАЛІВ, ТЕХНОЛОГІЧНУ МІЦНІСТЬ

11.1. Загальна класифікація тріщин при зварюванні

Тріщинами в зварних з'єднаннях прийнято називати руйнування, які виникають в металі шва, або навколошовної зони під час виконання зварного шва, або через як завгодно довгий час після цього, але самочинно (безвідносно до зовнішніх навантажень зварної конструкції).

З погляду простого здорового глузду тріщини в зварних з'єднаннях неможливі: справді, метал при виконанні зварного шва спочатку рідкий, а потім, при охолодженні, досить довго є нагрітий до високої температури, тобто – пластичний. Однак фактори (причини і наслідки), що обумовлюють утворення зварного з'єднання є також і факторами (умовами), утворення тріщин у ньому, як ось: нагрівання, плавлення, кристалізація, охолодження в твердому закріпленні, структурні та фазові перетворення, внутрішні напруження, мікро- і макро-неоднорідності, тощо.

Аналіз розмаїття факторів у всій їх повноті приводить до невтішного висновку: поява (одержання) зварного з'єднання без тріщин скоріше виключення, ніж правило.

Строгі теоретичні (аналітичні) викладки показують, що у будь-якому зварному з'єднанні (особливо при зварюванні плавленням), повинні бути присутні тріщини (хоча б мікротріщини). Просто, при сприятливих умовах (у вдалому випадку), вони сплескуються і утримуються непомітними, а в несприятливих умовах – (у невдалому випадку) – розкриваються: виявляють себе.

З давніх часів, коли про природу тріщиноутворення при зварюванні було мало що відомо, а тріщини різного роду уже з'являлись в зварних з'єднаннях, повелося так, що їх класифікувати за температурою появи, поділяючи на два види: гарячі тріщини і холодні тріщини (див. рис. 11.1).

Гарячі тріщини утворюються при температурах ($T_{утв}$), близьких до температури кристалізації металу чи сплаву, який зварюється, і, в свою чергу, діляться на кристалізаційні – температура утворення яких знаходиться між температурами ліквідусу ($T_{лікв}$) і солідусу ($T_{сол}$) зварюваного металу, і підсолідусні, температура утворення яких знаходиться між температурами солідусу і на $\sim 50^\circ\text{C}$ меншою за температуру солідусу (див. рис. 11.1).

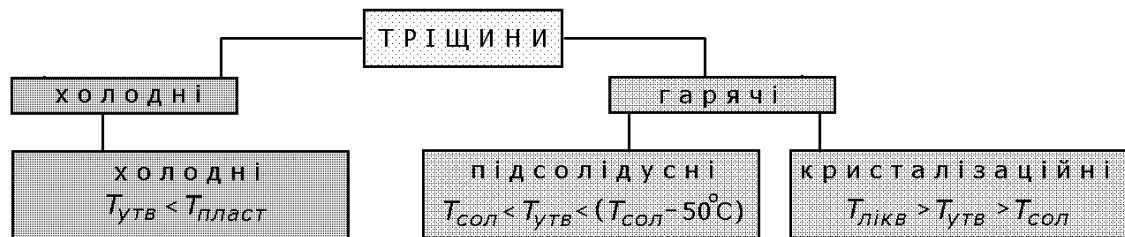


Рис. 11.1. Класифікація тріщин, які утворюються при зварюванні

$T_{утв}$ – температура утворення тріщини; $T_{пласт}$ – температура початку пластичної течії металу; $T_{сол}$ – температура солідусу; $T_{лікв}$ – температура ліквідусу.

Холодні тріщини з’являються при температурах ($T_{утв}$), нижчих за температуру початку (чи кінця – при охолодженні) пластичної течії металу ($T_{пласт}$) – коли метал вже охолоджений настільки, що може піддаватись крихкому руйнуванню (для сталей це приблизно $600\dots 650^\circ\text{C}$). Нижньої температурної границі утворення холодних тріщин не існує.

Відповідно до загальноприйнятих в теперішній час уявлень, тріщини виникають там і тоді, де і коли в період охолодження зварної конструкції в процесі її виготовлення, або після цього, інтенсивність наростання деформацій в металі зварного з’єднання призводить до виникнення деформацій більших, ніж їх може компенсувати пластичність металу в даних умовах.

Весь комплекс впливів на зварюваний метал, які спричиняють нагрівання виробу при зварюванні, охолодження виробу після зварювання, включно з температурними деформаціями та внутрішніми напруженнями, які супроводжують процеси нагрівання та охолодження, називають **термо-деформаційний цикл зварювання**.

Велика кількість часто не співмірних і не сумісних факторів впливає на те, виникнуть чи не виникнуть тріщини в зварному з'єднанні. Одночасне і точне врахування кожного з таких факторів, і всіх їх в своїй сукупності, неможливе, тому дослідники і виробничники зварювальних процесів застосовують, для характеристики опірності того чи іншого матеріалу утворенню в ньому тріщин при зварюванні, спеціальний інтегральний показник [1], який називають **технологічна міцність**.

Технологічною міцністю називається здатність матеріалу зварного з'єднання сприймати без руйнування ті деформації та напруження які викликає в ньому термо-деформаційний цикл зварювання.

Показник технологічної міцності є найважливішою характеристикою матеріалу, що підлягає зварюванню. Саме технологічна міцність матеріалу визначає те, зможе він чи не зможе витримати негаразди термо-деформаційного циклу, і чи можливо взагалі виготовити з такого матеріалу працездатну зварну конструкцію. Безвідносно до розвитку теорій утворення тріщин при зварюванні, практики зварювального виробництва перед початком застосування будь-якого нового матеріалу, проводять його комплексні випробування на технологічну міцність і тільки після таких випробувань рекомендують (або не рекомендують) матеріал до виробництва з нього зварних конструкцій.

11.2. Гарячі тріщини в зварних з'єднаннях

Теорія технологічної міцності зварних з'єднань, розроблена у свій час Н.Н. Прохоровим, вводить спеціальний комплексний показник фізико-хімічного стану матеріалу при високих температурах, названий ним **температурний інтервал крихкості** (ТІК). Відповідно до цієї теорії [2] опірність зварного з'єднання утворенню гарячих тріщин визначається такими факторами:

- а) пластичністю металу в температурному інтервалі крихкості;
- б) величиною (протяжністю) температурного інтервалу крихкості;
- в) темпом температурної деформації зварного з'єднання (особливо в температурному інтервалі крихкості).

11.2.1. Про температурний інтервал крихкості

Температурний інтервал крихкості (ТІК) є інтегральний показник поведінки матеріалу під спільною дією нагрівання (охолодження), розплавлення (кристалізації) і температурних деформацій та напружень, які супроводжують процес зміни температури цього матеріалу.

Виникнення зварювальних деформацій (і напружень) обумовлено концентрованим місцевим нагріванням при зварюванні і має місце завжди в процесі виконання зварного шва. Це пов'язано з тим, що об'єм металу, який нагрівається при зварюванні, завжди знаходиться в закріпленні сусідніми об'ємами металу, що не нагріваються, і змушений пластично деформуватися. Це, у свою чергу, при охолодженні призводить до виникнення силових напружень і додаткових деформацій.

Деформації у твердому металі реалізуються в його пластичні течії за відомими механізми: двійникування, внутрішньозеренного ковзання (міграція дислокацій), що приводить до появи ліній зсуву і міжзеренного ковзання, яке супроводжується появою сходинок по границях зерен. У такій же послідовності зростає роль цих складових деформацій при підвищенні температури металу і зменшенні швидкості деформації, причому з підвищення температури опір деформації приграничних ділянок зерен падає більш інтенсивно, ніж внутрішньозеренних об'ємів, а запас міжзеренної пластичності помітно нижче, ніж внутрішньозеренної. Тому при високих температурах звичайним є міжзернове руйнування.

Якщо після затвердіння чистих металів теоретично можна розглядати їхнє деформування тільки в однофазному твердому стані, то для звичайно застосовуваних сплавів доводиться рахуватися з наявністю при кристалізації двохфазного твердого-рідкого стану (між температурами ліквідусу та солідусу).

В міру зниження температури (див рис. 11.2) метал змінює свій стан з рідкого (А) в рідко-твердий (Б), потім твердо-рідкий (В) і, нарешті, твердий (Г).

Явище пластичності (δ) (точніше величина, зворотна в'язкості ($1/\eta$)), тобто здатність до течії, найбільше проявляється для рідкого стану речовини, правіше лінії ліквідусу ($T_{\text{лікв}}$) на рис. 11.2.

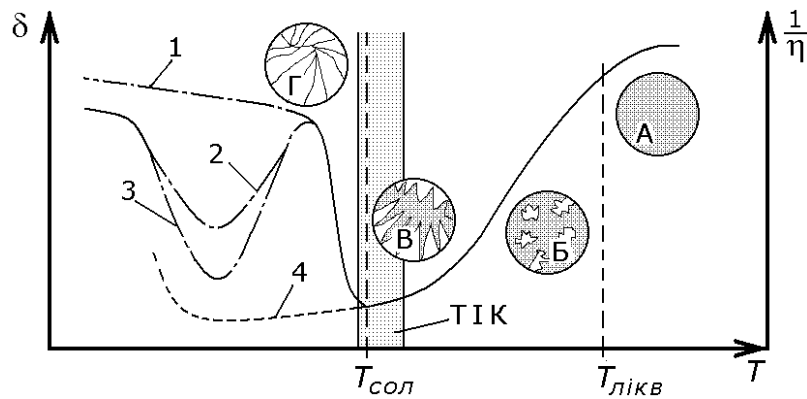


Рис. 11.2. Схема утворення температурного інтервалу крихкості

З появою роз'єднаних кристалітів твердої фази (рідко-твердий стан Б) пластичність помітно зменшується, але залишається досить високою, обумовленою, в основному, властивостями рідкої фази. Коли, при подальшому зниженні температури кристали, які ростуть, і потім зростаються, утворюючи загальний каркас (кістяк), що роз'єднує в більшій чи меншій мірі об'єми рідкої фази, які залишаються, пластичність визначається уже саме цим кістяком твердої фази. Однак, при його руйнуванні (розривах) під дією температурних деформацій, якщо ще є достатня кількість рухливої рідини, то вона може заповнювати ці розриви – ніби «заліковувати» їх в процесі триваючої кристалізації.

При зменшенні кількості рідкої фази і її розташуванні в об'ємі двофазного сплаву у вигляді плівок між кристалітами (твердо-рідкий стан В) деформаційна здатність матеріалу сильно знижується (головним чином проти зсуву, зберігаючи високу міцність на відрив) і роз'єднані (розірвані) кристаліти в місцях розриву «не заліковуються» – не вистачає зникаючої вже рідкої фази. Саме в цей момент ймовірність утворення тріщин є найбільшою. При повному затвердінні пластичність металу значно зростає, відповідаючи механізмам пластичності твердих тіл.

Хоча прямих експериментальних визначень деформаційної здатності різних металів і сплавів в області високих температур дуже небагато, у цілому

схематично її можна охарактеризувати суцільною лінією, як це зображено на рисунку 11.2 в координатах пластичність ($\delta, \frac{1}{\eta}$) $\rightarrow$ температура (T).

Найбільш низьку (але завжди наявну) пластичність метали мають у твердому-рідкому стані, у якому після утворення загального каркаса (кістяка) твердої фази починається її усадка зі зміною об'єму і лінійних розмірів, обумовлених температурним коефіцієнтом лінійного розширення.

Область зниженої пластичності в процесі кристалізації поблизу температури «реального» солідуса (T_{sol}) називається температурним інтервалом крихкості (ТІК, див. рис. 11.2).

11.2.2. Про кристалізаційні тріщини

Величина температурного інтервалу крихкості (ТІК) залежить від типу діаграми стану сплаву. Наприклад, нижче (див. рис. 11.3) для двокомпонентного сплаву XU з евтектикою суцільними лініями зображено температурні області рідкого та твердого стану в залежності від кількості компонента U у розчині з компонентом X .

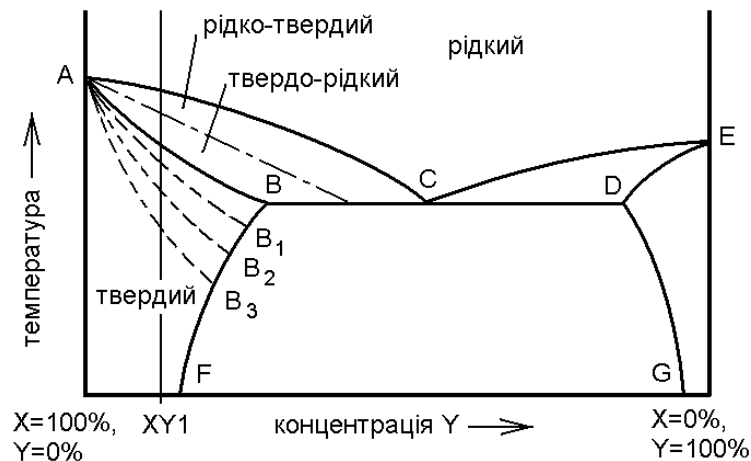


Рис. 11.3. Вплив швидкості охолодження на положення лінії солідуса умовного двофазного двокомпонентного сплаву XU (схематично)

Збільшення швидкості охолодження (швидкості кристалізації), характерної, зокрема, і для зварювальних умов, призводить до зменшення значень рівноважних критичних температур, причому особливо сильно знижується температура солідуса – положення лінії AB .

Загальний характер такого зниження показаний на цьому рисунку штриховими лініями AB_1 , AB_2 і AB_3 . Тобто, по мірі збільшення швидкості охолодження точка B діаграми стану зміщується в сторону зменшення температури:

точка B_1 для швидкості охолодження w_1 ;

точка B_2 для швидкості охолодження w_2 ;

точка B_3 для швидкості охолодження w_3 ;

при цьому: $w_3 > w_2 > w_1$

Зазвичай, збільшення швидкості охолодження призводить до розширення області твердо-рідкого стану (внаслідок збільшення інтервалу кристалізації), до розширення ТІК і збільшення ймовірності одержання руйнувань (тріщин) у твердо-рідкому стані металу.

Гарячі тріщини, які утворюються в інтервалі температур ліквідус-солідус в умовах розширення цього інтервалу в зв'язку зі збільшенням швидкості охолодження називаються кристалізаційними тріщинами.

Розширює інтервал твердого-рідкого стану і ряд домішок, які можуть знаходитися в реальних сплавах, зокрема таких, які схильні до ліквациї. Так, при наявності великої кількості сірки в сплавах на залізній основі, евтектики $Fe - FeS$ і особливо $Fe - FeO - FeS$ значно знижують температуру «реального» солідуса (приблизно до $1000^\circ C$), що призводить до значного розширення величини ТІК: він стає шириною майже в $500^\circ C$. (На рис. 11.2 це розширення ТІК умовно показане штриховою лінією 4).

Ще більше може розширюватися область плівкового розташування залишкових кількостей рідкої фази при спільній наявності в сталі нікелю Ni та сірки S (температура плавлення цієї евтектики ($Ni - S$) $\sim 644^\circ C$). Такі сплави дуже схильні до утворення кристалізаційних тріщин.

11.2.3. Про підсолідусні (полігонізаційні) тріщини

Основною особливістю гарячих тріщин, віднесених до категорії підсолідусних (полігонізаційних) є те, що вони утворюються під час охолодження вже твердого, закристалізованого, металу, який благополучно пройшов небезпеки

температурного інтервалу крихкості під час кристалізації, тільки от затвердів... і потріщав.

Справа в тому, що досить значна пластичність (деформаційна здатність), якої набуває метал при завершенні затвердіння, не завжди по мірі охолодження зберігається високою. Вона може знову знижуватися. Пояснення такому зниженню пластичності при температурах трохи нижче солідуса пов'язано з двома гіпотезами: полігонізації та міграції границь зерен.

Перша гіпотеза базується на тому, що в результаті кристалізації в металі утворюється велика кількість дефектів будови: вакансії в кристалічній ґратці, дислокації (лінійні недосконалості кристалічної будови). Поява дислокацій визначається роз-орієнтуванням напрямків ґратки при зрощуванні кристалітів і внутрішньо-кристалізаційних блоків, пластичною деформацією при охолодженні і виходом гвинтових дислокацій на поверхню зерен-підкладок, на яких ростуть кристаліти в процесі затвердіння.

При підвищених температурах дислокації мають високу рухливість внаслідок як зовнішніх напружень, так і взаємодії між власними полями напружень. Енергетично найбільш ймовірне розташування дислокацій в окремому зерні структури у вигляді стінок, що поділяють кристаліт на частини, ґратки яких сполучаються одна з одною під деяким невеликим кутом (звичайно менше 1°). Стінки, вишикувані з дислокацій, що утворилися в процесі охолодження, призводять до утворення нових, вторинних, границь зерен, які і визначають зниження деформаційної здатності металу при високих температурах: вони затримують рух дислокацій.

Друга гіпотеза базується на тому припущенні, що внутрішня енергія, накопичена в металі, зменшується при зменшенні довжини границь зерен; через це, в цілому в матеріалі існує тенденція до загального скорочення довжини міжзеренних границь. В результаті деякі зерна за рахунок поглинання сусідніх виростають, а це можливо при більш високих температурах, коли дифузійна рухливість атомів досить значна. За рахунок міграції границь у них йде нагромадження недосконалостей і домішкових атомів, що приводять до зниження

деформаційної здатності металу (сплаву) внаслідок вичерпання запасу міжзеренної пластичності в процесі пластичної деформації при охолодженні [3].

Наявність у закристалізованому металі двох твердих фаз, які відрізняються, (наприклад, у сталях: аустеніту і фериту) по обох гіпотезах є перешкодою для появи нових міжзеренних границь і в зв'язку з цим у них не спостерігається помітного зниження пластичності металу в міру зниження температури нижче солідуса. Тому таке зниження деформаційної здатності найбільше характерно для чистих металів і сплавів, які утворюють однофазні тверді розчини в результаті первинної кристалізації.

Зниження деформаційної здатності металу в зв'язку з утворенням нових границь зерен при підсолідусних температурах може не забезпечити компенсацію тих деформацій, які накопичуються в результаті зниження температури і які пропорційні цьому зниженню температури:

$$\Delta_{\phi} = \alpha \Delta T, \quad (11.449)$$

де Δ_{ϕ} – загальна деформація;

α – коефіцієнт лінійного розширення;

ΔT – інтервал температур охолодження.

В цьому випадку вони сприяють утворенню гарячих підсолідусних (іноді їх називають полігонізаційними) тріщин.

Загальний характер можливих варіантів зміни деформаційної здатності металу в процесі його охолодження при температурах нижче солідуса показаний на рисунку (див. рис. 11.2) штрих-пунктирними лініями 2, 3, з яких лінія 3 визначає найбільше зниження пластичності в цих умовах. Гарячі, як кристалізаційні, так і підсолідусні тріщини, мають міжкристалітний характер. Руйнування відбувається міжзеренно – по границям зерен.

Схематична оцінка опірності (чи схильності) металу гарячим тріщинам може бути здійснена зіставленням його деформаційної здатності в області високих температур і тих фактичних деформацій, які мають місце і накопичуються в цей період охолодження металу (див. рис. 11.4).

Прямі 1 і 2 на цьому рисунку (див. рис. 11.4, а) показують наростання деформації від моменту утворення суцільного кістяка твердої фази (при температурі T_0). Нахил прямих (1, 2, 4, 5) визначається для простоти значеннями коефіцієнта лінійного розширення α в розглянутому інтервалі температур. Для випадку $\alpha_2 > \alpha_1$ нахил прямої 2 більше, ніж прямої 1, а нахил прямої 5 більше, ніж прямої 4.

При цьому, у випадку (а) пряма 1 у всьому інтервалі температур розташована нижче кривої 3, тобто фактична деформація забезпечується (компенсується) деформаційною здатністю металу. Пряма 2 навпаки – перетинає криву 3 і в заштрихованій області між ними деформації перевищують деформаційну здатність металу поблизу температури солідусу. В цьому температурному інтервалі можуть з'явитися тріщини (кристалізаційні).

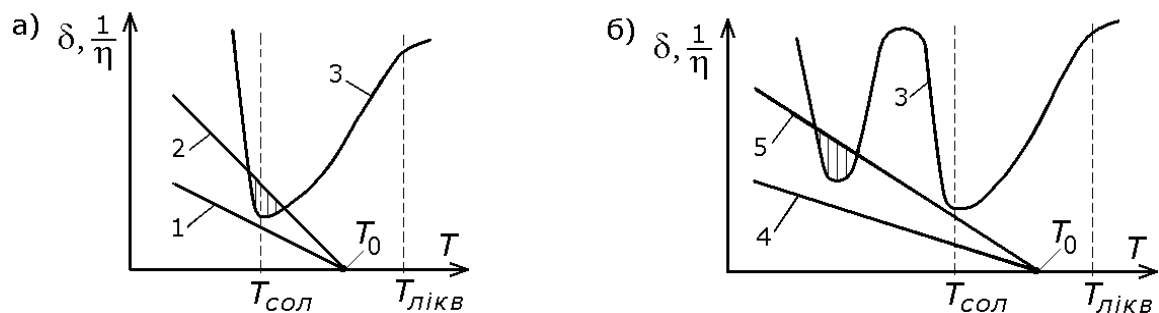


Рис. 11.4. Співставлення темпу наростання деформацій (1, 2, 4, 5) від моменту утворення кістяка твердої фази (T_0) з температурними залежностями пластичності металу, який кристалізується (схематично)

а) утворення кристалізаційної тріщини; б) утворення підсолідусної тріщини

На рисунку (б) аналогічно показана можливість утворення підсолідусних тріщин – пряма 5, перетинає другий спад пластичності (крива 3), причому в області твердо-рідкого стану такий характер нагромадження деформацій, як характеризує пряма 5 не викликає кристалізаційних тріщин, хоча мінімальна пластичність поблизу солідуса була менше, ніж при нижчих температурах.

Однак, абсолютне значення фактичної теплової деформації при нижчих температурах виявилось при тому ж нахилі прямої 5 досить велике, перевищує деформаційну здатність металу в підсолідусних температурах (в області

другого мінімуму пластичності) і поява підсолідусних тріщин в цьому випадку має досить високу ймовірність.

При наростанні деформацій по прямій 4 на рис. 11.4, б, ні кристалізаційних, ні підсолідусних тріщин утворюватися не повинно, тому що ця пряма у всьому інтервалі температур проходить нижче кривої 3, яка характеризує деформаційну здатність металу при вказаних температурах.

Описане явище використовується в різних методах оцінки опірності металів утворенню гарячих тріщин, у тому числі і при зварюванні. Вони засновані на штучному регулюванні при іспитах швидкості наростання деформацій у заданому інтервалі температур.

11.2.4. Способи і методи запобігання появі гарячих тріщин при зварюванні

Кристалізація будь-якого металу чи сплаву, яка відбувається в несприятливих, з точки зору взаємодії параметрів деформованість $\leftrightarrow$ пластичність умовах, може супроводжуватись появою гарячих (кристалізаційних або підсолідусних (полігонізаційних)) тріщин.

Якщо в процесі кристалізації і подальшого охолодження металу в області високих температур створюються умови, при яких виникаючі деформації укорочення металу не забезпечуються його деформаційною здатністю, тоді якраз і відбуваються порушення суцільності – утворення гарячих тріщин. Поява гарячих тріщин характерна для ряду сплавів також при їхній кристалізації в кристалізаторах. Часто з'являються гарячі тріщини у виливках, особливо складної конфігурації, тому що складна форма, у яку заливається рідкий метал, звичайно в більшому ступені, ніж кристалізатор, заважає скороченню розмірів (усадці) металу при кристалізації і наступному охолодженні.

Значною є схильність до утворення гарячих тріщин металу також і при зварюванні, яке створює умови деформування металу і перебування його в області високих температур набагато більш складні, ніж в кристалізаторі чи формі для литва. Гарячі тріщини при зварюванні бувають як кристалізаційні, так і підсолідусні (полігонізаційні).

В загальному випадку фактичні деформації металу в температурному інтервалі крихкості (ТІК) при зварюванні залежать не тільки від температурного коефіцієнта лінійного розширення α , але і від жорсткості виробу, що зварюється (або жорсткості його закріплення), а також від режиму зварювання. При цьому мала жорсткість виробу, який зварюється, може привести до додаткового деформування металу в області ТІК внаслідок загальних деформацій всього виробу, викликаних його місцевим нагріванням зварювальним джерелом тепла.

Режим зварювання (погонна енергія), який визначає температурне поле у виробі, що зварюється, може призвести до того, що нерозплавлений метал, розташований поза ванною, буде змінювати знак деформації металу ванни, який кристалізується (стиснення, розтягування) у різні моменти часу після проходження цього перетину зварювальним джерелом нагрівання. М'які режими зварювання (з малою швидкістю, при попередньому підігріванні, тощо) з цього погляду є більш сприятливими, хоча на рівень пластичності металу, що кристалізується, вони можуть робити як позитивний, так і негативний вплив.

Одним з найбільш надійних способів виключення гарячих тріщин у метали швів є вибір металу з підвищеною стійкістю проти таких руйнувань. Це досягається або підвищенням деформаційної здатності металу в області температур можливого виникнення тріщин, або забезпеченням «заліковування» їх при достатній кількості рухливої (легко текучої) рідкої фази.

Дуже важливими з цього погляду є кількість легкоплавких евтектик у метали, що кристалізується, і величина його температурного інтервалу крихкості.

Загальна залежність впливу елемента, що збільшує кількість легкоплавких евтектик у сплаві, на зміну його схильності до утворення гарячих тріщин зображена нижче на рисунку (див. рис. 11.5).

Ліва частина кривої вказує на посилення ймовірності утворення таких тріщин зі збільшенням елемента (С), що утворює легкоплавку евтектику з основою сплаву (А-В). В цьому випадку росте кількість рідких прошарків між кристалітами при кристалізації і вони настільки роз'єднують кристаліти, що деформаційна здатність сплаву падає.

При значному збільшенні такого елемента в сплаві (права частина кривої) кількість легкоплавкої евтектики виявляється достатньою для заповнення («заліковування») несуцільностей, що утворюються: стійкість сплаву проти утворення кристалізаційних тріщин зростає.

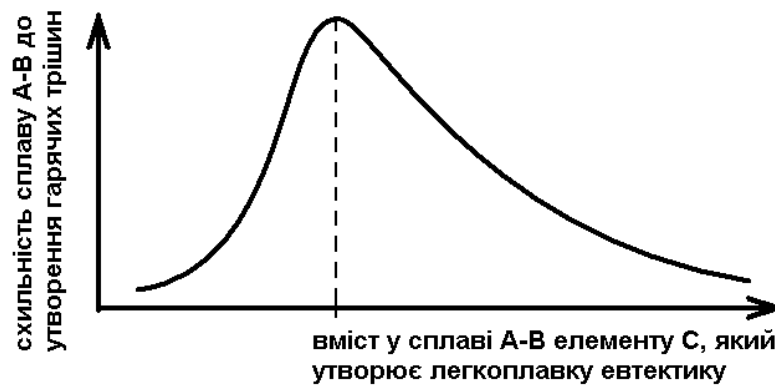


Рис. 11.5. Вплив елемента, який утворює легкоплавку евтектику, на схильність сплаву до утворення гарячих тріщин (схематично)

Це досить ризикований спосіб боротьби з появою гарячих тріщин. Збільшення вмісту подібного елемента С в сплаві, для підвищення його стійкості проти утворення тріщин у шві, може привести до того, що такий сплав буде мати властивості, неприпустимі з точки зору експлуатаційних вимог до конструкції. Наприклад, при високому вмісті сірки в сталі можна виключити кристалізаційні тріщини, але механічні властивості таких швів виявляться дуже низькими.

Зазвичай, або знижують концентрацію шкідливих домішок, які створюють небезпечні кількості легкоплавких евтектик, або зв'язують їх у тугоплавкі міцні з'єднання, зменшуючи тим самим і кількість евтектики.

Наприклад, нижче на рисунку (див. рис. 11.6) показана залежність ймовірності утворення тріщин у зварних швах від вмісту в них сірки S , вуглецю C та марганцю Mn , при дуговому зварюванні низьковуглецевої сталі. Легко бачити, що вуглець підсилює шкідливий вплив сірки, а марганець його послаблює. Позитивний вплив марганцю визначається зв'язуванням ним сірки в тугоплавке з'єднання MnS і зменшенням кількості легкоплавких евтектик $Fe - FeS$.

Досить схильні до утворення кристалізаційних і підсолідусних тріщин при зварюванні однофазні сплави, наприклад, аустенітні сталі та сплави на ні-

келевій основі. Їхню стійкість проти утворення гарячих тріщин можна значно підвищити при наявності в металі хоча б невеликої кількості іншої фази (зазвичай, фериту, іноді карбідів). Феритна фаза при цьому сприяє подрібненню структури, краще розчиняє шкідливі домішки (S , P , Si та ін.), додатково скріплює аустенітні зерна.

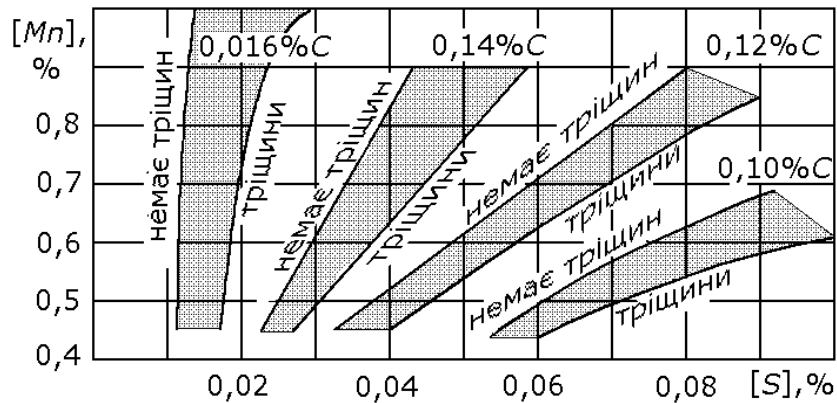


Рис. 11.6. Залежність ймовірності утворення тріщин у швах від вмісту сірки S , вуглецю C та марганцю Mn , при дуговому зварюванні низьковуглецевої сталі

Загальний характер зміни схильності до утворення гарячих тріщин у зварних швах хромистих сталей ($Cr \sim 9\%$) в залежності від вмісту вуглецю показано нижче на рисунку (див. рис. 11.7). Ця залежність має яскраво виражений максимум. Тобто, збільшення вмісту вуглецю до деякої межі сприяє виникненню гарячих тріщин, але при перевищенні цієї межі, коли починається утворення карбідів (інша фаза) ймовірність появи тріщин значно зменшується.

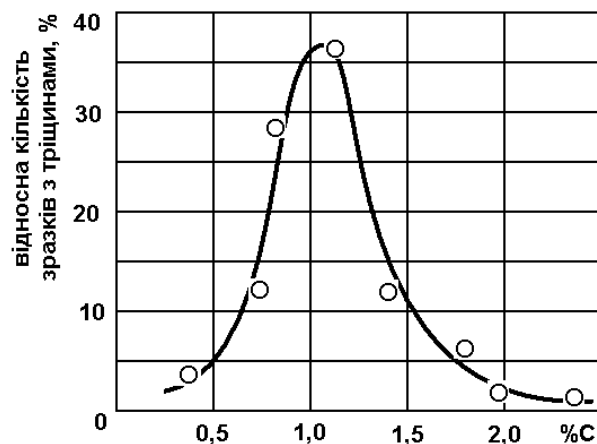


Рис. 11.7. Залежність відносної кількості дослідних зразків з тріщинами від кількості вуглецю в хромистій сталі ($Cr \sim 9\%$)

При зварюванні металів і сплавів, схильних до утворення гарячих тріщин, часто вдаються до застосування таких зварювальних матеріалів (дріт, флюс, електродне покриття), які продукують зварний шов значно відмінний за хімічним складом від основного металу. Іноді метали – основного і зварного шва бувають навіть різного типу: наприклад, відомі випадки зварювання високовуглецевих сталей аустенітними електродами. Таким чином, виявляється можливим під певні конструкційні матеріали підбирати такі склади зварювальних матеріалів, зварні шви під якими, при досить високих експлуатаційних властивостях, зможуть мати і необхідну стійкість проти утворення гарячих тріщин.

Як технологічний прийом для виключення (обмеження) гарячих тріщин застосовують попереднє підігрівання (для низько і середньолегованих сталей). Попереднє підігрівання значно зменшує швидкість охолодження зварюваного металу, отже, і темп наростання температурних деформацій і напружень, а відтак, і ймовірність утворення тріщин.

Для випадку зварювання аустенітних сталей, як засіб боротьби з утворенням гарячих тріщин, застосовують жорсткі режими¹, а також вибирають такі режими зварювання, які забезпечують сприятливу, з точки зору уникнення тріщин форму шва, тобто правильне співвідношення ширини і глибини провару (див. рис. 11.8).

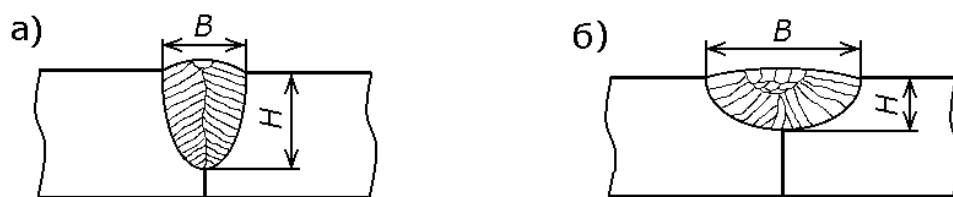


Рис. 11.8. Форми зварного шва, які сприяють (а) і перешкоджають (б) утворенню гарячих тріщин

B – ширина зварного шва; H – глибина провару

Так, при однаковому складі металу, шви з глибоким проплавом (рис. 11.8, а) при малій ширині (тобто при малому значенні відношення ширини

¹ «Жорсткими» прийнято називати такі режими зварювання, які відрізняються високими значеннями потужностей джерел зварювального нагрівання і високими швидкостями зварювання.

шва до його глибини $\frac{B}{H} < 1,0$) більш схильні до гарячих тріщин, ніж шви, у яких ширина більша за глибину, з відношенням $\frac{B}{H} \approx 1,5 \dots 3$ (рис. 11.8, б).

11.2.5. Про оцінку схильності матеріалів до утворення гарячих тріщин при зварюванні

Значний розвиток теорій про причини утворення гарячих тріщин при зварюванні, про засоби усунення цих причин і про методи запобігання появі гарячих тріщин, все ще не існує єдиної теорії, яка б давала змогу, при проектуванні зварних конструкцій з нових матеріалів, гарантувати відсутність у них гарячих зварювальних тріщин.

Тому всякий раз, отримавши для зварювання новий, не використаний раніше, метал, чи сплав, доводить виконувати натурні досліди, які адекватно показували би – при яких режимах зварювання цього матеріалу тріщини виникають, а при яких – ні.

Для оцінки схильності металу зварних швів до утворення гарячих тріщин існує велика кількість проб і методик, детальний розгляд яких виходить далеко за межі цього посібника. Тут обмежимося лише кількома загальними судженнями.

Технологічні проби ґрунтуються, головним чином, на встановленні порівняльних характеристик щодо стійкості проти утворення гарячих тріщин в металі швів, виконаних різними зварювальними матеріалами в однотипних умовах (розміри і форми зразка, режими зварювання, тощо).

Кількісні методики засновані на одержанні при іспитах порівняльних чисельних показників опірності (чи схильності) металу швів до утворення гарячих тріщин. Вони здійснюються у виді серії іспитів з одержанням чисельного показника стійкості, звичайно це є швидкість додаткового примусового деформування зразка, який зварюється, у період кристалізації визначеної ділянки зварювальної ванни і наступного охолодження.

Докладніше про здатність металів і сплавів до зварювання та про визначення показників технологічної міцності і схильності (або несхильності) матеріалів до утворення тріщин викладається в споріднених дисциплінах, тому тут обмежимося лише наведеними вище найбільш загальними поняттями.

11.3. Холодні тріщини в зварних швах і наведеношовній зоні

У зварних з'єднаннях, як у металі зварних швів, так і в наведеношовних зонах ряду металів можуть утворюватись так звані холодні тріщини, схематично зображені нижче на рисунку (див. рис. 11.9). Своє найменування вони одержали тому, що з'являються або при відносно помірних температурах (значно нижчих, ніж температури плавлення чи гарячої обробки), або при кімнатній і нижчій температурах.

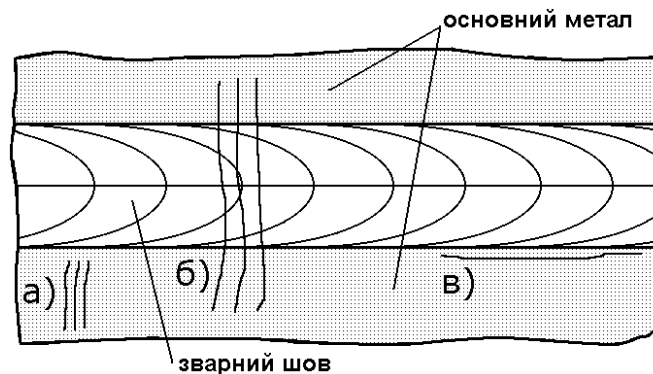


Рис. 11.9. Холодні тріщини у зварному шві та в наведеношовній зоні (схематично)

Найбільш типовими холодними тріщинами в зварних з'єднаннях є (згідно з позначками на рисунку 11.9):

- а) поперечні тріщини поблизу границі сплавлення в наведеношовній зоні;
- б) поперечні тріщини в металі швів;
- в) тріщини, паралельні границі сплавлення, так звані «відколи».

Єдиної, загальновизнаної, теорії виникнення холодних тріщин, особливо тріщин уповільненого руйнування (які виникають через дні, тижні, або місяці після виконання зварного шва) до цього часу не існує. Створенню єдиної теорії надто заважає той факт, що різні, іноді зовсім несумірні, причини приводять до однакового наслідку – тріщина з'явилась.

Прийнято вважати, що зазвичай холодні тріщини утворюються в металі з недостатньо високою деформаційною здатністю (низькою пластичністю), особливо, границь зерен, яка може бути викликана як загартуванням його, так і накопиченням розчинених газів, або вичерпанням запасу пластичності при нерівномірному охолодженні і фазових перетвореннях, або іншими, достеменно так і не зрозумілими й до сьогодні, причинами.

Точно відомо таке: холодні тріщини утворюються при відносно низьких температурах або в процесі завершення охолодження зварного з'єднання, або через деякий (іноді досить тривалий) час після його повного охолодження (уповільнене руйнування).

Прийнято також вважати, що утворення холодних тріщин в процесі тривалого охолодження визначається накопиченням пластичних деформацій в металі зварного шва, або навколошовної зони, в зв'язку зі зміною розмірів або форми виробу, який зварювався, внаслідок його нерівномірного охолодження.

За довгий час виготовлення зварних конструкцій, періодичного їх руйнування, дослідів, іспитів, розвитку теорій, склалися дві гіпотези утворення холодних тріщин: гартівна і воднева.

11.3.1. Про гартівну гіпотезу утворення холодних тріщин

Гартівна гіпотеза утворення холодних тріщин стверджує: уповільнені руйнування пов'язані з тривалою дією поля власних (зварювальних), чи створених зовнішніми факторами, силових напружень такої величини, при якій продовжується процес деформування, хоча б з дуже малими швидкостями. У випадку наявності загартованого металу опір деформуванню з боку зерен (наприклад, при мартенситній структурі) дуже значний. Деформація в цьому випадку відбувається тільки за рахунок менш упорядкованих структур по границям зерен (зон металу, що прилягають до границь), головним чином, за рахунок їхнього зсуву. Зсув по паралельних міжзеренних границях, розташованих дотично (або під деяким невеликим кутом) до напрямку дії сил розтягування, призводять до концентрації напружень (також до стікання недосконалостей крис-

талічної ґратки: вакансій, дислокацій) на границях зерен, які розташовані перпендикулярно до розтягуючих сил.

Така концентрація напружень і ослаблення таких границь скупченням недосконалостей будови кристалічної ґратки призводять до зародження руйнування, найбільш ймовірного в стику границь цих зерен. Під дією силового поля напружень такі мікроруйнування розвиваються в тріщини, які поширюються далі в основному по тілу зерен, розламуючи їх. Хоча, для деяких сплавів буває що, коли, наприклад, цей процес супроводжується й іншими факторами (старіння та ін.), тріщина далі, після зародження, може поширюватися і по границях зерен.

Найбільш характерними температурами виникнення холодних тріщин при зварюванні гартівних сталей є температури, при яких уже відбувся розпад основної частини аустеніту, але може продовжуватися розпад залишкового аустеніту. Звичайно, такими температурами є 1200°C і менше. Часто тріщини утворюються при кімнатних температурах через деякий час після закінчення зварювання (десятки хвилин, години, а іноді і через триваліші проміжки часу: тижні і, навіть, місяці).

У титанових сплавах у зв'язку з особливостями їхньої складної багатофазної кристалічної будови тріщини можуть утворюватися і через ще більш тривалий час (тижні, місяці, роки).

В гартівних сталях утворення холодних тріщин може бути пов'язано як з одержанням структур з низькими пластичними властивостями металу, так і з впливом водню, який може розчинятися при зварюванні в рідкому металі і потім надходить (дифундує) в навколошовну зону.

Можливість загартування при зварюванні різних типів сталей як у металі шва, так і в зоні термічного впливу дуже ймовірна.

З погляду можливості виникнення тріщин у зварних з'єднаннях необхідно додатково розглянути деякі питання, пов'язані з розпадом аустеніту, який, в умовах термічного циклу зварювання має ряд специфічних особливостей.

Відомо, що процеси зварювання супроводжуються надзвичайно високими швидкостями нагрівання і охолодження [4]. При цьому, швидкості охолодження, зазвичай, в рази менші за швидкості нагрівання (див. рис. 11.10). В той же час, матеріали, які підлягають зварюванню, демонструють різні значення величин пружності та пластичності, залежно від того, чи знаходяться вони в стані нагрівання, чи охолодження.

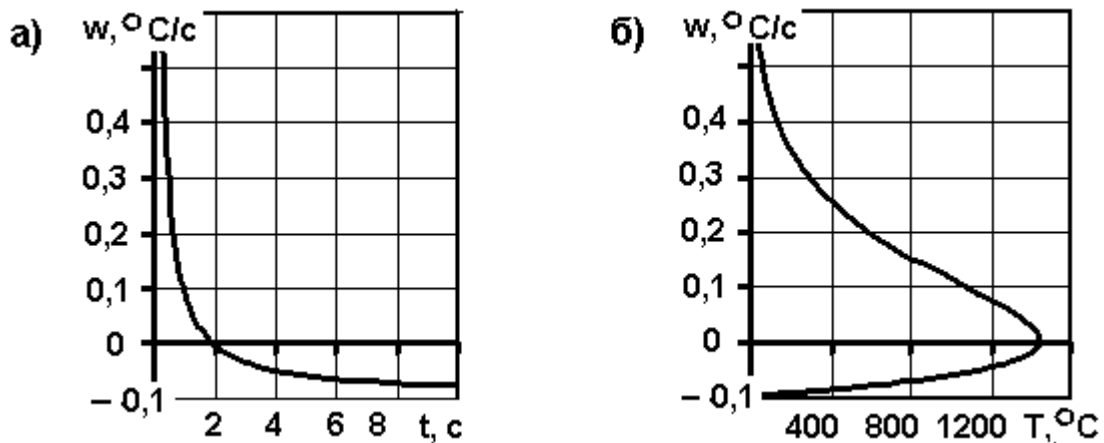


Рис. 11.10. Швидкості зміни температури (w , $^{\circ}\text{C/s}$) на гілках нагрівання ($w > 0$) і охолодження ($w < 0$) термічного циклу зварювання²

- а) в залежності від часу, з моменту проходження дугою перетину точки;
б) в залежності від температури

Якщо в спеціальній дослідній установці нагрівати і охолоджувати зразок металу, імітуючи термічний цикл зварювання (зі швидким нагріванням і також швидким, але все-таки більш уповільненим охолодженням) і при деяких заданих температурах, як на гілці нагрівання, так і на гілці охолодження, миттєвим навантаженням його руйнувати, то виявиться, що властивості сталі при одній і тій же температурі на гілках нагрівання й охолодження значно відрізняються.

Характерна для сталей зміна пластичних властивостей на гілках нагрівання й охолодження при зміні температури по типовому зварювальному термічному циклу показана нижче на рисунку (див. рис. 11.11) [5].

² Розраховано для точки, розташованої за 1,2 мм від лінії сплавлення, при типовому автоматичному зварюванні під флюсом пластин товщиною 8 мм за один прохід, швидкість зварювання $V_{36} = 30$ м/год, зварювальний струм $I_{36} = 700$ А, напруга на дузі $U_0 = 25$ В

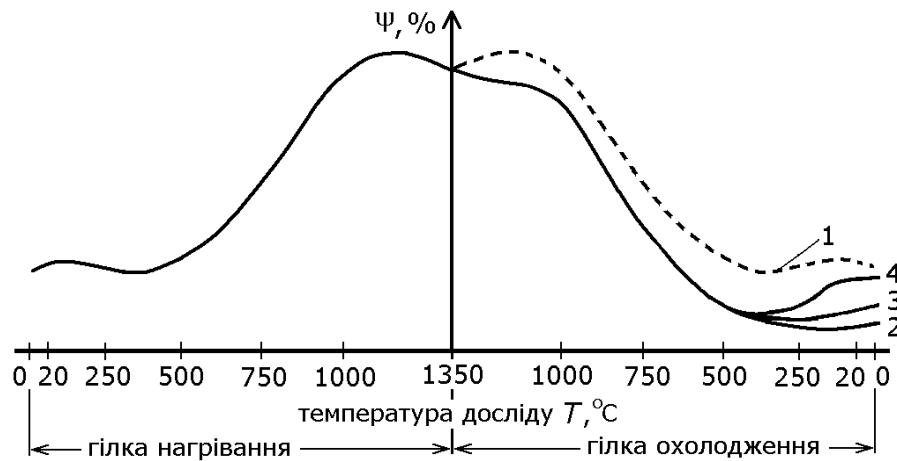


Рис. 11.11. Різниця залежностей пластичності (відносне видовження ψ) металу при імітації типового термічного циклу на гілках нагрівання і охолодження

Пунктирна крива 1 на рис. 11.11 – це дзеркальне відображення властивостей металу з гілки нагрівання на гілці охолодження. Показником пластичності матеріалу виступає відносне видовження при розтягуванні ($\psi, \%$).

Зіставлення показників пластичності при однакових температурах показує, що метал на гілці охолодження, особливо в області температур розпаду аустеніту (нижче 650...600°C), менш пластичний, ніж на гілці нагрівання. Таке зниження пластичності спостерігається як у гартівних, так і у негартівних сталей.

У сталей, що не гартуються, після досягнення мінімальної пластичності на гілці охолодження з подальшим зниженням температури після завершення розпаду аустеніту з одержанням досить пластичних структур (ферит + перліт) настає підвищення показника пластичності (відносного видовження $\psi, \%$), (крива 4 на рис. 11.11).

Це підвищення пластичності настає при тим більших температурах, чим при більш високих температурах закінчується розпад аустеніту при охолодженні.

Якщо при охолодженні процес розпаду аустеніту починається при нижчих температурах і продовжується до досягнення кімнатних температур, пластичність такої сталі залишається в широкому температурному інтервалі досить низькою (крива 2 на рис. 11.11).

У випадку, коли до досягнення помірних температур закінчується розпад і залишкового аустеніту, то при температурах, близьких до кімнатних, пластичність такої сталі має тенденцію до зростання (крива 3 на рис. 11.11).

Як відзначалося раніше, по мірі зниження температури в досить жорстких зварних з'єднаннях зростають внутрішні напруження і відбувається накопичення пластичних деформацій. Це робить можливим утворення холодних тріщин, якщо метал не має достатній запас пластичності. Ймовірність появи холодних тріщин збільшується у випадку розширення температурного інтервалу, у якому пластичні властивості сталі досить низькі і коли мінімум пластичності зміщується до кімнатних температур. Проте, щодо виникнення холодних тріщин в негартівних сталях, аргументи прибічників гартівної гіпотези не видаються досить переконливими.

11.3.2. Про водневу гіпотезу утворення холодних тріщин

Прибічники цієї гіпотези виходять з того, що водень, який може бути розчинений в сталі, значно знижує роботу її руйнування, робить метал крихким і, тим самим, може приводити до утворення холодних тріщин.

Розглянемо в цьому відношенні поведінку водню і його вплив на властивості сталі при кімнатній температурі. Водень, який може бути розчинений в металі або у вигляді атомарного (H), або у вигляді протона (H^+), маючи дуже малі розміри, легко дифундує в залізі, причому не тільки при високих температурах, але і при низьких.

У зв'язку з високою концентрацією в металі шва, що іноді значно перевищує рівноважну розчинність, водень дифузійно поширюється в області з його меншою концентрацією. Такими областями є зовнішня поверхня шва (з якої відбувається видалення водню в повітря), навколошовна зона і далі основний метал, а також різні несуцільності в металі (пори, порожнечі і навіть локальні недосконалості кристалічної будови металу, наприклад, вакансії).

В результаті такого переміщення водню, його загальна кількість у зоні термічного впливу при певних умовах може або збільшуватись, або зменшуватись.

тись, в залежності від співвідношення кількості водню, що надходить до цієї області за той же проміжок часу зі шва і видаляється з цієї зони в більш глибокі шари основного металу. Одночасно частина водню, яка накопичується в несучільностях, асоціюється в молекули і перестає бути дифузійно-рухливою. Поступово в таких несучільностях тиск молекулярного водню росте в зв'язку з подальшим надходженням атомарного водню й утворенням нових молекул (молярний об'єм молекулярного водню значно більший ніж атомарного).

Характер зміни кількості водню, що виділяється з наплавленого низьковуглецевого металу при кімнатній температурі в часі, показаний нижче на рисунку (див. рис. 11.12) кривою 1 (під цією кривою заштрихована епюра означає кількість водню, що виділився).

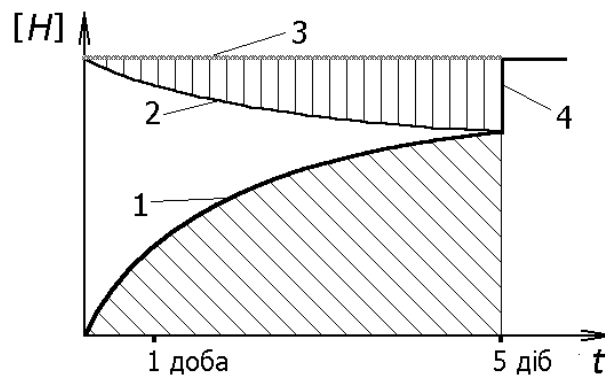


Рис. 11.12. Часова залежність кількості виділеного водню $[H]$ з наплавленого низьковуглецевого металу (схематично) $[H] = f(t)$

Зі злитка наплавленого металу (типу «олівця») діаметром ~ 10 мм за добу виділяється близько 60...70 % усього дифузійно-рухливого водню, який взагалі може видалитися з металу при кімнатних температурах. У більшості випадків процес такого видалення водню закінчується за 3...5 діб (заштриховано косими лініями на рис. 11.12).

Одночасно частина водню з загальної його кількості, поглиненої металом ($[H]_{\text{заг}}$ — пряма 3), в результаті пересування (дифузії) в металі збирається в різних несучільностях металу й утворює там молекули. Це наростання молекулярного водню в часі показано збільшенням координати водню між прямою 3 і кривою 2 (заштриховано вертикальними лініями на рис. 11.12).

При нормальних режимах ручного дугового зварювання і досить щільному металі, наплавленому, наприклад, електродами з фтористо-кальцієвим покриттям, дифузійно-рухливий водень $[H]_{\text{диф}}$ (який вільно видаляється) складає звичайно 80 – 85 % від загальної кількості водню в металі $[H]_{\text{заг}}$. Відповідно, залишковий водень $[H]_{\text{заг}}$, який може бути вилучений тільки чи плавленням, чи нагріванням у вакуумі (умовно показаний прямою 4 на рис. 11.12) складає звичайно 15...20 % від $[H]_{\text{заг}}$. У пористому металі (особливо при наявності мікропор) кількість такого залишкового водню може бути значно більшою.

Нижче, на рисунку (див. рис. 11.13), показана залежність початкової роботи руйнування A_n (першого зриву навантаження при іспиті, що характеризує опір металу зародженню тріщини) від кількості розчиненого в металі водню.

Там же (див. рис. 11.13) показана така ж сама залежність кінцевої роботи руйнування A_k , яка визначає опір поширенню (розвитку) тріщини, і також загальна робота руйнування зразка $A_{\text{заг}}$. Досліди виконано для наплавленого низьковуглецевого металу в залежності від вмісту в ньому водню.

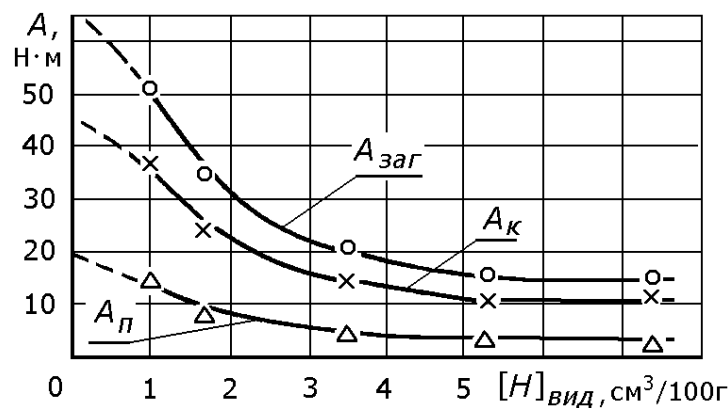


Рис. 11.13. Залежності роботи руйнування металу від кількості розчиненого водню

$$A = f[H]_{\text{вид}}$$

Наведені залежності показують, що наявність дифузійно-рухливого водню, який виділюється при дослідженні ($[H]_{\text{вид}}$), в сталі значно знижує її опірність виникненню і розвитку тріщин. Те саме справедливо і для навколошовної зони. Водень зі шва не тільки виділяється в атмосферу через зовнішню поверхню, але

й поширюється в навколишній метал. Це його пересування здійснюється і при кімнатній температурі.

Явище дифузії (пересування одних часток в середовищі інших) теорія [6], [7] описує Законами Фіка³. Для нас, в сенсі поведінки дифузійного водню, інтерес представляє Другий закон Фіка, який пов'язує зміну концентрації речовини, яка дифузійно розповсюджується в іншій, зі ступенем розпорошеності цієї речовини в зв'язку з таким розповсюдженням, тому що там фігурує коефіцієнт дифузії D , який якраз і характеризує таке розпорошення.

Згідно з Другим законом Фіка, в системі з градієнтом концентрації речовини в напрямку x швидкість зміни концентрації цієї речовини в даній точці, зумовлена дифузією, визначається залежністю:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}$$

де C – концентрація речовини (в абсолютних долях);

t – час, с;

x – відстань, м

D – коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$, постійна величина для даної речовини в даному середовищі – це коефіцієнт пропорційності між швидкістю зміни концентрації з часом і другою похідною від її просторового розподілу) залежить від температури, визначається експериментально).

Коефіцієнт дифузії є водночас характеристикою частинку, яка дифундує, і середовище, в якому це відбувається, і справедливий лише для цієї пари речовин при заданій температурі.

Що стосується водню, то його коефіцієнт дифузії в сталях залежить не лише від складу сталі, але і від структури металу.

Наприклад:

– в литому наплавленому металі зварного шва низьковуглецевої сталі ($C \approx 0,1\%$; $Mn \approx 0,9\%$; $Si \approx 0,3\%$) при кімнатній температурі кое-

³ Adolf Eugen Fick (1821–1901) німецький фізіолог один з перших і найвідоміших представників фізико-математично обґрунтованої фізіології (в т.ч. і фізіології людини) в часи, коли про явища живої матерії його сучасники піднімали очі догори і глибокодумно проговорювали: «на все воля Божа...». У фізіологічних і хімічних досліджах супутньо відкрив і сформулював Закони дифузії, пізніше названі його іменем.

- фіцієнт дифузії водню складає величину порядку $\approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$;
- у металі навколошовної зони низьковуглецевої сталі ($C \approx 0,15 \%$) його значення дещо менше ($\approx 0,7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$);
- у наплавленому низьковуглецевому низьколегованому металі ($C \approx 0,1 \%$; $\sum(Cr + Mn + Ni + Si) \approx 3 \%$) значення коефіцієнта дифузії мають порядок $\approx 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Ще менші значення коефіцієнта дифузії водню спостерігаються у зварному шві (чи навколошовній зоні), яка має загартовану структуру, особливо, якщо ця структура – мартенсит.

Загальний характер зміни концентрації водню в часі у вертикальному перетині шва, навколошовної зони й основного металу (коли хімічний склад шва й основного металу приблизно однакові) представлений послідовними у часі кривими (див. розділ 4, п. 4.3.2, рис. 4.12), де показано накопичення водню вздовж лінії сплавлення, особливо помітне при наявності в навколошовній зоні гартівних структур.

Вибираючи відповідні концентрації водню в зоні термічного впливу поблизу границі сплавлення в послідовні моменти часу, можна одержати характер зміни цієї концентрації в міру вилежування зварного зразка при кімнатній температурі після закінчення зварювання. Така залежність наведена у виді кривої 1 на рисунку нижче (див. рис. 11.14).

Аналогічними залежностями показана кінетика зміни концентрації водню в зоні термічного впливу поблизу границі сплавлення для ряду інших типових комбінацій сталі, що зварюється, і металу зварного шва.

Так, крива 2 на рис. 11.14 показує зміну концентрації водню в часі для металу з низьковуглецевої сталі і шва з високолегованої хромонікелевої сталі аустенітного класу. У зв'язку з високою розчинністю водню в такому металі шва водень зі шва в навколошовну зону при кімнатній температурі практично не переходить. Водень, який надійшов у зону при високих температурах (в основному, коли вона мала структуру γ – заліза (аустеніт)), поступово дифундує в

основний метал і його концентрація в навколошовній області монотонно знижується.

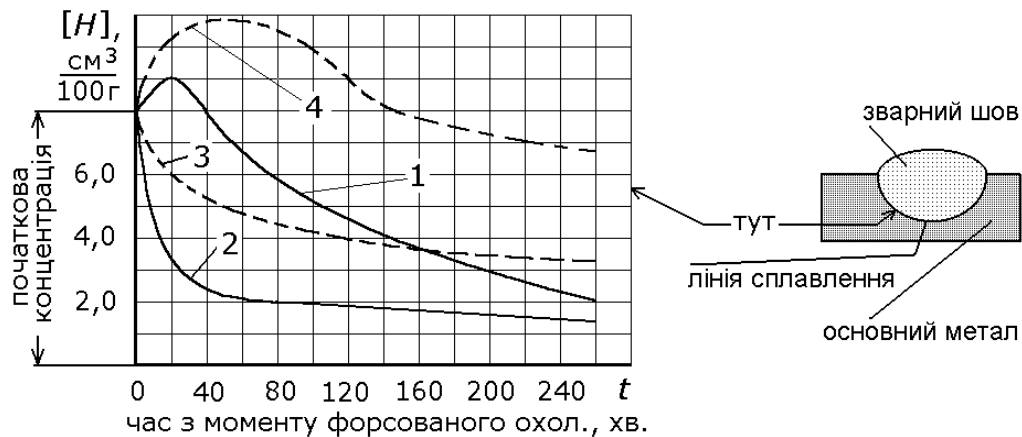


Рис. 11.14. Зміна концентрації водню по мірі вилежування зварного зразка при кімнатній температурі після закінчення зварювання

У зварних з'єднаннях гартівних сталей, які виконані аустенітними швами (крива 3 на рис. 11.14), загартована зона основного металу загальмовує проникання водню через неї в основний метал (через те, що коефіцієнт дифузії водню в сталі мартенситної структури багато менше, ніж у феритно-перлітної). У зв'язку з цим, хоча шов і не віддає водню в зону термічного впливу, зниження концентрації водню в цій зоні відбувається повільніше, ніж у незагартованій сталі (крива 2 на рис. 11.14).

Врешті-решт, якщо шов являє собою метал з феритно-перлітною структурою, а навколошовна зона загартована, то в ній спершу відбувається збільшення концентрації водню і тільки через деякий час (2...3 год.) почнеться зниження його концентрації (крива 4 на рис. 11.14).

Ще більш складним є розподіл водню в зварних з'єднаннях, виконаних багат шаровими швами. В зв'язку з тим що, з усіх учасників реакційної зони зварювання, краплі наплавленого металу мають найбільшу концентрацію розчиненого водню, а доля наплавленого металу в наступних за першим шарах наплавлення зростає, тоді в них збільшується і концентрація водню. В процесі перерозподілу водню в зварних з'єднаннях це приводить до тривалого надходження його з наступних шарів у попередні, зокрема в перший (кореневий) валик і навколошовну зону першого валика.

Досить тривале перебування водню з підвищеною концентрацією в навіколошовній зоні, що знижує її опір руйнуванню при дії внутрішніх (чи зовнішніх) напружень розтягування, може привести до зародження і розвитку холодних тріщин у такому металі як в процесі охолодження після зварювання, так і за схемою затриманих руйнувань (через тривалий час після зварювання).

Тривалість перебування дифузійно-рухливого водню в зварних з'єднаннях залежить як від хімічного складу металу шва і сталі, що зварюється (змінюється величина коефіцієнта дифузії), так і від товщини металу, що зварюється (зі збільшенням товщини металу тій долі водню, яка дифундує, необхідний довший шлях). Так, якщо для зразка низьковуглецевої сталі перетином $1,0 \times 1,0 \text{ см}^2$ видалення водню і відновлення властивостей (наплавленого металу) спостерігається приблизно через 1...2 доби, то для низьколегованої сталі в зварних плитах товщиною $\sim 5 \text{ см}$ відновлення властивостей відбувається тільки після вилежування при кімнатній температурі протягом 60...200 діб. Термообробка значно прискорює видалення водню зі зварних з'єднань.

У відповідності з розглянутим вище, в навіколошовній зоні зварних з'єднань можуть з'являтися холодні тріщини, викликані спільною дією як загартування, так і наявності водню, який поглинається металом шва в процесі зварювання і потім дифундує в навіколошовну зону.

Критичні значення концентрації водню в наплавленому металі при зварюванні сталей, що по-різному гартуються в умовах зварювання без підігріву (виражені у вигляді еквівалентного вмісту вуглецю C_e) наведено нижче на рисунку (див. рис. 11.15). Чим більша схильність сталі до загартування в умовах зварювання (тобто чим більше значення еквівалента вуглецю C_e), тим при меншому вмісті водню в наплавленому металі (і, відповідно, навіколошовній зоні) зварних з'єднань з'являються холодні тріщини, розташовані перпендикулярно до границі сплавлення (так званий «частокіл»).

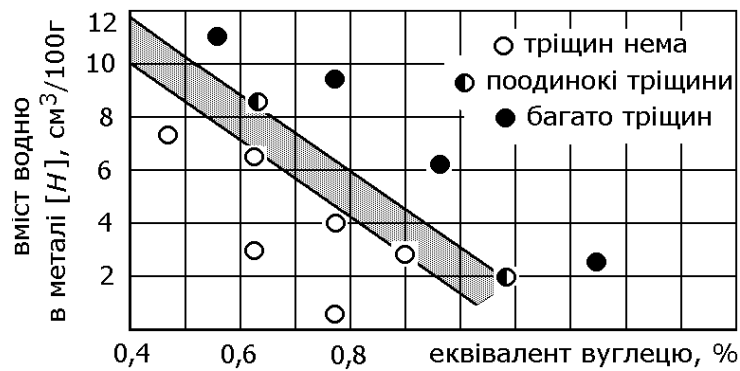


Рис. 11.15. Критичні значення вмісту водню для появи холодних тріщин в сталях з різною схильністю до гартування

Однак, і при зварюванні сталей з низьким вмістом вуглецю (при відносно малому значенні еквівалентного вуглецю C_e) іноді виявляються тріщини, паралельні границі сплавлення (так звані «підваликові» холодні тріщини), навіть при менших концентраціях водню, ніж критичні для тріщин, перпендикулярних до границі сплавлення. Особливо легко такі «підваликові» тріщини утворюються при наявності в металі тенденції до розшаровування, зокрема в прокатному металі з рядною структурою.

Працями ряду дослідників [8] було показано, що поява таких тріщин визначається енергією активації процесу дифузії вуглецю в сталі. При достатній кількості водню в металі швів і рядній структурі сталі в навколошовній зоні під наплавленим валиком (навіть для невеликих зразків металу: 16×25×50 мм) дрібні надриви (довжиною > 0,02 мм) виявляються вже через декілька секунд після закінчення зварювальної операції й охолодженні зразка в крижаній воді (0°C).

11.3.3. Шляхи і способи запобігання появі холодних тріщин

Таким чином, жодна з гіпотез про утворення холодних тріщин: ні гартівна, ні воднева, в чистому вигляді неспроможні пояснити всі аспекти цього явища. Гартівна гіпотеза змушена посилається на наявність водню в зварному шві та навколошовній зоні; воднева гіпотеза не може обійти того факту, що наявність гартівних структур значно посилює схильність металу до утворення холодних тріщин. І жодна з цих гіпотез не може достатньо виразно пояснити той факт, що холодні тріщини можуть з'являтися і в тому випадку, коли відсутні і

гартівні структури і надмірна концентрація водню. Отже, доводиться вводити третій (крім гартування і водню) не менш важливий фактор: пружно-пластичне деформування металу при зварюванні, або, в загальному вигляді, напружено-деформований стан зварної конструкції, який має місце при будь-якому способі зварювання через неможливість уникнення місцевого нагрівання і пов'язаних з цим явищ температурної деформації.

Через невизначеність теорії прийнято перераховані вище фактори вважати рівнозначними та рівноправними і в рівній мірі враховувати їх при проектуванні зварних конструкцій та зварних швів.

З огляду на викладене, такі шляхи уникнення холодних тріщин в зварних з'єднаннях видаються оптимальними:

- а) вибір для виготовлення зварної конструкції металу не схильного до утворення гартівних структур, або інших структурних перетворень, які супроводжуються вичерпанням запасу пластичності;
- б) уникнення жорстких закріплень деталей, які зварюються для зменшення температурних деформацій в області зварного шва та навколошовної зони («вільне короблення»);
- в) уникнення всіма можливими способами появи найменших кількостей водню в реакційній зоні зварювання (відпалювання електродів, просушування захисних газів, зв'язування водню в нерозчинні сполуки, ін.);
- г) зменшення темпу температурної деформації за рахунок зменшення тепловкладення в зварюваний виріб (погонна енергія), або швидкості охолодження (попереднє підігрівання);

Якщо виконані умови (а), (б), (в), то основним методом зменшення можливості загартованості металу в зварному з'єднанні, головним чином у навколошовній зоні, є зменшення швидкості охолодження після зварювання, що досягається практично, або збільшенням погонної енергії при зварюванні, або попереднім підігріванням виробу.

Зміна (зокрема й збільшення) погонної енергії при зварюванні, припустима при конкретних способах й умовах зварювання тільки у вузьких межах. Ці

вузькі межі диктуються вимогами технологічного процесу виготовлення зварної конструкції – вони задаються технологами виробу.

Тому основним способом, який радикально впливає на зміну (зменшення) швидкості охолодження металу при зварюванні, є попереднє підігрівання виробу, що зварюється. Як виявляється, початкова температура виробу перед зварюванням T_0 (а це може бути й температура попереднього підігрівання) досить суттєво впливає на швидкість охолодження металу зварного шва й навколошовної зони (див. рис. 11.16).

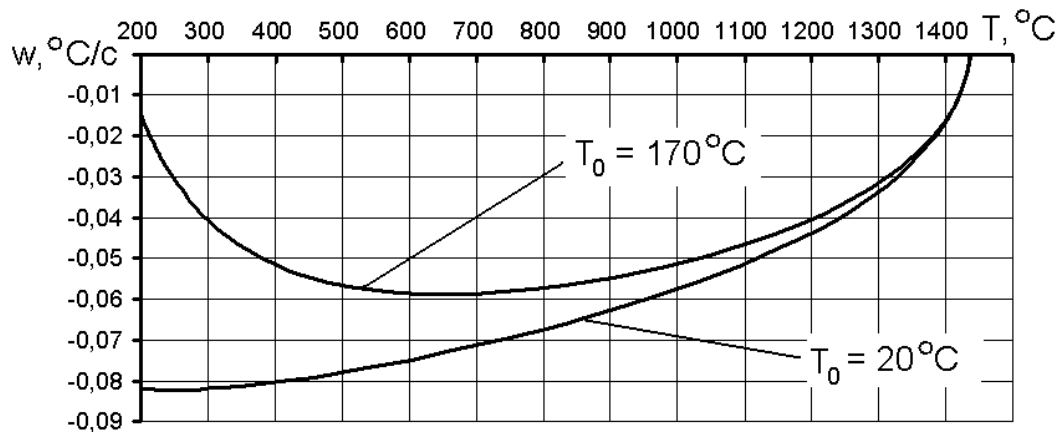


Рис. 11.16. Температурні залежності швидкості охолодження (w , $^\circ\text{C/c}$) металу навколошовної зони від однакової максимальної температури 1440°C при різних початкових температурах T_0 ($w = f(T)$)

Для прикладу на рис. 11.16 представлені температурні залежності швидкостей охолодження двох областей металу навколошовної зони, які протягом термічного циклу зварювання мали однакові максимальні температури ($T_{\max} = 1440^\circ\text{C}$ при різних початкових температурах: $T_0 = 20^\circ\text{C}$ і $T_0 = 170^\circ\text{C}$).

Легко бачити, що суттєві відмінності у швидкостях охолодження починаються від температури $\sim 1200^\circ\text{C}$ і, по мірі охолодження, стають все більшими, досягаючи значень до 50...100 %. Значне зменшення швидкості охолодження при попередньому підігріванні виробу призводить, відповідно, і до суттєвого зниження темпу температурної деформації. А це, в свою чергу, сприяє зменшенню ймовірності появи холодних тріщин, якими б не були справжні реальні причини їх виникнення.

11.3.4. Еквівалентний вуглець і температура попереднього підігрівання

Якщо обмежити розгляд вуглецевими сталями, то ступінь необхідного попереднього підігрівання зварюваного металу перед зварюванням залежить від того – наскільки схильна дана сталь до утворення гартівних структур (загартування). А це, в свою чергу, визначається структурою сталі – наявністю (і кількістю) структурних одиниць мартенситу і подібних [9]. Найсильніше на утворення мартенситних структур в сталі впливає кількість вуглецю. Але й інші елементи, якими може бути легована сталь (особливо, високоякісна сталь): марганець Mn , хром Cr , нікель Ni , молібден Mo , тощо вносять свою більшу, чи меншу, лепту в утворення мартенситу і подібних структур, впливаючи, таким чином, на схильність сталі до загартування в процесі її зварювання.

Такий вплив протягом років застосування сталей був емпірично встановлений і може бути кількісно врахованим. Для такого врахування застосовують штучний показник, який називають *еквівалентний вуглець* C_e .

Еквівалентний вуглець C_e – це деякий умовний показник, який складається з суми вмісту вуглецю в сталі і вмісту інших компонентів, які сприяють загартуванню сталі, перерахованих емпіричними коефіцієнтами до впливу, аналогічного вуглецю.

Розрахунок показника еквівалентного вуглецю C_e дозволяє використовувати його значення для встановлення необхідної для заданої сталі температури попереднього підігрівання.

Найбільш доцільною вважається схема розрахунку, запропоновану французьким дослідником Д. Сеферіаном [10]. Він обґрунтував пропоновану ним схему розрахунку необхідності підігрівання і температуру цього підігрівання, зниженням точки мартенситного перетворення вуглецевих (низьколегованих) сталей при підвищенні в них вмісту вуглецю, і впливом на це зниження легуючих добавок.

Д. Сеферіан запропонував емпіричну формулу для розрахунку еквівалентного вуглецю, зв'язавши її не тільки з хімічним складом сталі, що зварюється,

але і з товщиною зварюваного металу, а також емпіричну (виведену дослідним шляхом) розрахункову формулу величини температури необхідного попереднього підігрівання.

Схема розрахунку Д. Сеферіана виходить з того емпіричного факту, що температура мартенситного перетворення в сталі може бути представлена наступною залежністю:

$$T_m = 550 - 360 \cdot C_e \quad (11.450)$$

де T_m – температура мартенситного перетворення, °C;

C_e – еквівалентний вуглець у сталі, %.

Показник еквівалентного вуглецю C_e , як уже зазначалося вище, враховує вплив наявних у сталі легуючих компонентів на зменшення (пониження) температури мартенситного перетворення T_m . Такий вплив різний у різних компонентів, якими можуть легувати сталь, тому, щоб звести їх до купи в одне рівняння, застосовують спеціально підібрані дослідним шляхом коефіцієнти для кожного такого компонента – свій.

Згідно із заявленою методикою Д. Сеферіана, показник еквівалентного вуглецю C_e визначається відповідно до хімічного складу сталі з наступної залежності:

$$C_e = C\% + \left(\frac{1}{9}\right) \cdot (Mn\% + Cr\%) + \left(\frac{1}{18}\right) \cdot Ni\% + \left(\frac{1}{13}\right) \cdot Mo\% \quad (11.451)$$

де символи хімічних елементів означають їх вміст у сталі, (% ваг).

Коефіцієнти $\left(\frac{1}{9}; \frac{1}{18}; \frac{1}{13}\right)$ біля знаків відповідних хімічних елементів у рівнянні 11.451 враховують вплив цих елементів на схильність сталі до загартування. Ці коефіцієнти визначені експериментально [10]

Автор методики і його послідовники стверджують, що, якщо показник еквівалентного вуглецю перевищує значення 0,25 – тоді попереднє підігрівання необхідне:

Показник еквівалентного вуглецю	$C_e < 0,25$	<i>Не потрібно</i> попереднє підігрівання
	$C_e \geq 0,25$	<i>Потрібно</i> попереднє підігрівання

Приклад 11.1

Планується зварювання виробу з низьколегованої сталі 10Г2С1 зварювальним дротом аналогічного хімічного складу⁴. Визначте, чи потрібно буде застосування попереднього підігрівання?

Розв'язок: очевидно, що зазначений в умові задачі випадок означає ідентичність хімічного складу металу шва хімічному складу основного металу (якщо знехтувати деякими процесами окислення та вигорання певних елементів в процесі зварювання).

Хімічний склад металу знайдемо з ДСТУ8541 «Прокат сталевий підвищеної міцності»⁵:

Елем.	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>As</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>N</i>
%	~96,0	0,12	1,1	1,65	0,3	0,3	0,3	0,08	0,04	0,035	0,012

Тепер застосуємо залежність 11.451 для визначення показника еквівалентного вуглецю:

$$C_e = 0,12 + \frac{1}{9} \cdot (1,65 + 0,3) + \frac{1}{18} \cdot 0,3 = 0,12 + 0,217 + 0,017 = 0,354$$

Відповідь: $C_e = 0,354$; $0,354 > 0,25$; попереднє підігрівання необхідне.

Приклад 11.2

Планується зварювання виробу з низьколегованої сталі 10Г2С1 зварювальним дротом Св08А. Визначте, чи потрібно буде застосування попереднього підігрівання?

Розв'язок: приймемо за основу, що метал зварного шва буде сформовано з основного і присадкового металу у пропорції ~0,3:0,7 (див. розділ 8 даного посібника). Скористаємось наведеним вище хімічним складом заданої в умові сталі 10Г2С1, хімічний склад зварювального дроту Св08А знайдемо у [11], і складемо пропорцію 0,3:0,7 для хімічного складу майбутнього зварного шва⁶:

⁴ Зварювальний дріт аналогічного до основного металу хімічного складу застосовано в навчальних цілях. На виробництві може бути застосовано зварювальний дріт іншого хімічного складу, ніж основний метал. Тоді доведеться враховувати долю основного і наплавленого металу у зварному шві

⁵ Для кожного елемента використані верхні межі поля допуску в ДСТУ8541.

⁶ Для спрощення знехтуємо деякими процесами окислення та вигорання певних елементів в процесі зварювання.

Основний метал Сталь 10Г2С1											
Елем.	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>As</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>N</i>
%	~96,0	0,12	1,1	1,65	0,3	0,3	0,3	0,08	0,04	0,035	0,012
Зварювальний дріт Св08А											
Елем.	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>As</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>N</i>
%	~98,0	0,10	0,03	0,60	0,25	0,12	0,01	~0,0	0,03	0,03	0,01
Зварний шов (розрахунок)											
Елем.	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>As</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>N</i>
%	~97,0	0,11	0,35	0,91	0,26	0,17	0,097	0,02	0,032	0,031	0,01

Тепер застосуємо залежність 11.451 для визначення показника еквівалентного вуглецю:

$$C_e = 0,11 + \frac{1}{9} \cdot (1,13 + 0,21) + \frac{1}{18} \cdot 0,27 = 0,11 + 0,12 + 0,014 = 0,354 = 0,24$$

Відповідь: $C_e = 0,24$; $0,24 < 0,25$; попереднє підігрівання не потрібне.

Подальша практика застосування зварювальних матеріалів до виготовлення конструкцій різних конфігурацій і методики розрахунку еквівалентного вуглецю, показала певні розбіжності результатів: розрахункових та очікуваних. Як виявилось, на стійкість металу до утворення холодних тріщин впливає ще й товщина зварювального металу, яка визначає жорсткість всієї зварної конструкції. Цей фактор довелося враховувати теж емпіричним (дослідним) шляхом.

Вплив товщини металу, що зварюється, на стійкість до утворення холодних тріщин (δ , мм) вирішили враховувати спеціальною поправкою C'_e :

$$C'_e = 0,005 \cdot \delta \cdot C_e \quad (11.452)$$

де C'_e – поправка на товщину зварюваного металу, %;

C_e – показник еквівалентного вуглецю, %;

δ – товщина металу, який зварюється, мм

Повний еквівалент вуглецю C''_e , в цьому випадку, визначається як сума показника еквівалентного вуглецю C_e і поправки на товщину металу C'_e :

$$C''_e = C_e + C'_e = C_e (1 + 0,005\delta) \quad (11.453)$$

Приклад 11.3

Планується зварювання виробу з низьколегованої сталі 10Г2С1 товщиною 12 мм зварювальним дротом Св08А. (фактичні умови прикладу 11.2). Визначте, чи потрібно буде застосування попереднього підігрівання?

Розв'язок: у попередньому прикладі (приклад 11.2) було досягнуто вирішення без врахування товщини металу і віднайдено значення еквівалентного вуглецю $C_e = 0,24$. Тепер скористаємось залежністю (11.453) і знайдемо значення повного еквіваленту вуглецю C_e'' :

$$C_e'' = C_e(1 + 0,005\delta) = 0,24(1 + 0,005 \cdot 12) = 0,3$$

Відповідь: $C_e'' = 0,3$; $0,3 > 0,25$; попереднє підігрівання необхідне.

Розв'язок прикладів 11.2 та 11.3 наочно показує важливість не лише хімічного складу металу для визначення його стійкості проти утворення холодних тріщин, але й знання конфігурації майбутньої зварної конструкції для реалістичного прогнозування появи, чи не появи, тріщин.

Визначений із залежності (11.453) показник повного еквіваленту вуглецю C_e'' застосовується також для визначення необхідної температури попереднього підігрівання для заданого металу заданої товщини.

Методика Д. Сеферіана пропонує для цього наступну формулу:

$$T_{ni\delta} = 350\sqrt{C_e'' - 0,25} \quad (11.454)$$

де $T_{ni\delta}$ – температура попереднього підігрівання, °С;

C_e'' – повний еквівалент вуглецю, визначений із залежності (11.453), %

Приклад 11.4

Для умов прикладу 11.3 визначте необхідну температуру попереднього підігрівання при виконанні зварних швів на сталі 10Г2С1 товщиною 12 мм зварювальним дротом Св08А?

Розв'язок: показник повного еквіваленту вуглецю C_e'' для цього випадку вже відомий з прикладу 11.3 ($C_e'' = 0,3$), тому скористаємось формулою (11.454):

$$T_{ni\delta} = 350\sqrt{0,3 - 0,25} \approx 80^\circ\text{C}$$

Відповідь: для даного в умові матеріалу заданої товщини необхідна температура попереднього підігрівання складає $T_{ni\delta} \approx 80^\circ\text{C}$.

Методика і формула Д. Сеферіана дає можливість визначити необхідність попереднього підігрівання виробу перед зварюванням і, навіть, знайти необхідну для його ефективності температуру. Але, лише для сплавів, компоненти яких входять до формули (11.451).

В той же час, прогрес металургії пропонує для виготовлення конструкцій все нові й нові матеріали, все більшої міцності і все гіршої зварюваності, які леговані елементами, відсутніми у розрахункових формулах Д. Сеферіана. І це робить неможливим передбачення можливої схильності таких матеріалів до утворення холодних тріщин під час їх зварювання.

За час, який минув від пори створення Д. Сеферіаном своєї методики, науковці так і не спромоглися виробити єдину всезагальну теорію утворення холодних тріщин при зварюванні. Але, впродовж цих пошуків було накопичено величезний масив дослідних даних, який був зведений до купи і концентрувався в емпіричну формулу, яка, подібно до методики Д. Сеферіана, враховує через певні коефіцієнти вплив кожного компонента сплаву на схильність цього сплаву до утворення холодних тріщин [11].

Відповідно до цієї методики вираховується спеціальний показник стійкості до утворення холодних тріщин P_C за формулою:

$$P_C = C \% + \frac{Si \%}{30} + \frac{Mn \%}{20} + \frac{Cr \%}{20} + \frac{Ni \%}{60} + \frac{Cu \%}{20} + \frac{Mo \%}{15} + \frac{V \%}{20} + 5B\% + \frac{\delta^2}{600} + \frac{H}{60} \quad (11.455)$$

де символ кожного хімічного елементу означає його вміст у сталі, %;

δ – товщина сталі, що зварюється, мм;

H – концентрація у шві водню, $\text{см}^3/100 \text{ г}$.

Формула показника стійкості P_C (11.455) враховує не лише кількість вуглецю в сталі, концентрації елементів у ній, які сприяють утворенню холодних тріщин, товщину матеріалу, але й прогнозовану кількість розчиненого водню.

Серед практикуючих спеціалістів зварювальної галузі прийнято вважати, що характеристики показника стійкості до утворення холодних тріщин P_C можуть відповідати таким критеріям:

Показник стійкості до утворення холодних тріщин	$P_C < 0,31$	Поява тріщин мало ймовірна, попереднє підігрівання не потрібне
	$0,31 \leq P_C < 0,58$	Поява тріщин ймовірна, попереднє підігрівання потрібне
	$P_C \geq 0,58$	Поява тріщин дуже ймовірна, попереднє підігрівання не врятує від появи холодних тріщин

У випадку, коли попереднє підігрівання потрібне ($0,31 \leq P_C < 0,58$), його температуру T_{nid} (для температури навколишнього середовища 13...25°C) розраховують за формулою:

$$T_{nid} = (1440 \cdot P_C - 392), ^\circ\text{C} \quad (11.456)$$

де T_{nid} – температура попереднього підігрівання, °C;

P_C – показник стійкості до утворення холодних тріщин.

Приклад 11.5

Визначте стійкість металу шва до утворення холодних тріщин і необхідну температуру попереднього підігрівання для умов прикладів 11.2, 11.3, 11.4, тобто: виконується зварювання виробу з низьколегованої сталі 10Г2С1 товщиною 12 мм зварювальним дротом Св08А.

При цьому, зварювання виконується електродами фтористо-кальцієвого типу (див. розділ 4, п. 4.3.1.2, таблицю 4.5), виробник якого гарантує при застосуванні попереднього відпалювання електродів вміст розчиненого водню в металі шва не більше 5,0 см³/100 г.

Розв'язок: для визначення стійкості металу шва до утворення холодних тріщин скористаємось показником P_C , який розрахуємо за формулою 11.455, скориставшись відомостями про хімічний склад металу шва, розрахований у прикладі 11.2 і даними по можливому вмісту розчиненого водню з умови⁷:

$$P_C = 0,11 + \frac{0,35}{30} + \frac{0,91}{20} + \frac{0,17}{20} + \frac{0,26}{60} + \frac{0,097}{20} + \frac{12^2}{600} + \frac{5}{60} = 0,508$$

Тепер, скориставшись формулою (11.456) визначимо необхідну температуру попереднього підігрівання T_{nid} :

$$T_{nid} = 1440 \cdot P_C - 392 = 1440 \cdot 0,508 - 392 = 340 ^\circ\text{C}$$

Відповідь: попереднє підігрівання необхідне, його рекомендована температура становить 340°C.

⁷ Всі цифри беруться по найгіршому для зварного шва варіанту в межах полів допусків кожного компоненту та можливого вмісту водню

Звичайно, засновані на емпіричних даних методики розрахунків і еквівалентного вуглецю C_e , C_e'' (11.451), і показника стійкості проти утворення холодних тріщин P_C (11.455), і температури попереднього підігрівання T_{pid} (11.454) та (11.456) не претендують на аналітично вивірену точність і не надають гарантій якості та відсутності тріщин. Але вони дозволяють спрогнозувати – чи потрібне даному матеріалу попереднє підігрівання і якого воно має бути рівня. А це, в свою чергу, дає змогу проектувальникам технологічних процесів адекватно вирішувати – закладати в технологію виготовлення конструкції додаткові заходи по термообробці, чи ні – без того, щоб виконувати натурні випробування шляхом виготовлення дослідного зразка.

Слід зазначити, так склалось історично, що у вітчизняній практиці виробничники намагаються максимально уникати попереднього підігрівання. Це пояснюється як складнощами організації якісного (з однаковою призначеною температурою по всій області) підігрівання, так і значними енергетичними витратами на такий процес, особливо для крупно габаритних конструкцій.

Тому технологи зварювального виробництва намагаються ширше використовувати опосередковані паліативні заходи: застосування для зварювання сталей з низькими показниками технологічної міцності аустенітних, або низьковуглецевих електродів, що не містять у покритті органічних речовин і підданих перед зварюванням високотемпературному відпалюванню [11].

Схильні до утворення холодних тріщин високоміцні сталі невеликої товщини (до 2,5 мм) з границею міцності більше 1200...1500 МН/м² також намагаються зварювати без попереднього підігрівання, створюючи спеціальними пристосуваннями стискаючі напруження в області зварних швів під час зварювання, що виключає додаткові розтягувальні напруження, при зниженні температури. Крім того, після зварювання нерідко застосовується термічна обробка зварних виробів.

Холодні тріщини характерні не тільки для зварних з'єднань сталей, що гартуються. Вони зустрічаються й у зварних з'єднаннях інших металів і сплавів. Так, наприклад, холодні тріщини часто супроводжують зварювання чавуна. Такі тріщини утворюються внаслідок малої пластичності чавуна, та в зв'язку з деформаціями, які він мусить витримувати в процесі виконання зварювальної операції не тільки в області виконаного шва, але й всієї деталі, що зварюється. Зокрема, вони виникають і в районі зварних швів, а особливо часто в зонах вибіленого і загартованого чавуна.

У деяких випадках, зокрема, при зварюванні легованих сталей, коли загартована зона термічного впливу має більше значення границі текучості, ніж метал шва, а шов має невисокі пластичні властивості, концентрація деформацій у вузькій ділянці шва викликає появу так званих деформаційних тріщин.

Так, наприклад, при багатошаровому ручному зварюванні досить товстого металу з V – подібною розробкою кромek в результаті деформацій, що накопичуються в ньому по мірі заповнення розробки послідовними шарами шва, в корені його можуть утворюватися холодні тріщини. Часто такі тріщини починаються від місцевого концентратора, як правило, біля границі сплавлення основного металу з нижньою частиною кореневого валика. Іноді подібні тріщини називають «вусами» (див. рис. 11.17).

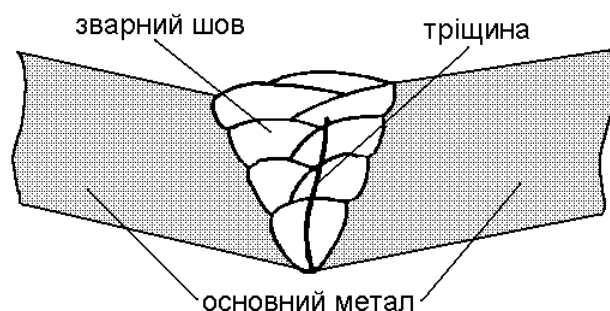


Рис. 11.17. Зразок утворення холодної тріщини від кореня багато прохідного зварного шва товстолистової легованої сталі («вус»)

Для боротьби з такими тріщинами необхідно планувати (використанням відповідних зварювальних матеріалів) більш пластичний, порівняно з іншими

шарами, метал кореневого валика багатошарового шва, збільшувати ширину розробки в корені шва для залучення до сприйняття деформації більш широкої зони металу і застосовувати інші можливі заходи для зменшення кутових деформацій при виконанні зварних швів.

Холодні тріщини є досить розповсюдженим дефектом зварних з'єднань також і у виробництві зварних конструкцій з низьколегованих сталей (особливо високоміцних 14ХГМ, 14Х2ГМР, 12ХГМФ, 14ХСНД), ряду спеціальних високовуглецевих сталей (типу броні), деяких спеціальних сплавів, наприклад, кріогенного призначення, що вимагає ретельного контролю за металом, застосовуваним для виготовлення виробів, зварювальними матеріалами і технологією виконання зварювальних робіт.

Також холодні тріщини зустрічаються і при зварюванні титану і його сплавів. При зварюванні титанових α - сплавів понад-рівноважний водень не видаляється з металу, а при температурах нижче 300°C утворює гідриди, які мають меншу щільність, ніж титан. Тобто, розсовують, розпирають зерна структури самого титану. Це призводить до появи значних структурних напружень. Одночасно посилюється і схильність такого металу до утворення холодних тріщин (зменшується деформаційна здатність). Такі тріщини, зазвичай, виникають через тривалий час (іноді, через кілька місяців) після закінчення зварювання. Схильність титанових сплавів до утворення холодних тріщин з часом посилюється у випадку наявності в металі кисню ($[O] > 0,15\%$) і азоту ($[N] > 0,05\%$), а також внаслідок концентрації напружень, які можуть утворюватися на різних геометричних концентраторах, практично завжди наявних у реальних зварних з'єднаннях.

Особливо дошкуляють своєю появою холодні тріщини при зварюванні високоміцних легких сплавів на основі алюмінію. Справа в тому, що найбільшу міцність такі сплави одержують після подвійної термічної обробки (відпал – загартування, або загартування – старіння), через що вони й називаються спеціальним терміном: термічно зміцнювані сплави.

У шві, що зварюється, і в навколошовній зоні зварного з'єднання з такого легкого високоміцного алюмінієвого сплаву в результаті зварювального термічного циклу метал піддається додатковому загартуванню. Наступне старіння при кімнатній температурі робить цей метал крихким і часто супроводжується утворенням у таких зонах тріщин. Ці тріщини подібно тріщинам у титанових сплавах, утворюються не відразу після зварювання, а через деякий, іноді досить тривалий час, тобто з'являються в зварних з'єднаннях за схемою уповільненого руйнування, що робить їх появу надзвичайно небезпечною.

11.3.5. Узагальнена схема утворення холодних тріщин (Схема К. Зінера (C. Zener))

Розмаїття матеріалів і типів зварних конструкцій, у яких виникають холодні тріщини, з одного боку, а також схожість цього дефекту в усіх випадках його виникнення, привели до розробки та теоретичного обґрунтування механізму утворення холодних тріщин, який тепер прийнято називати узагальненою схемою Зінера [12] (іноді ще вживають назву «схема Зінера-Строга», *Zener-Stroh* [13]).

Основні положення цієї схеми полягають в наступному (див. рис. 11.18):

- а) при зварюванні, яке завжди супроводжується інтенсивним місцевим нагріванням, обов'язково виникають значні температурні деформації та пов'язані з ними напруження, які у певних об'ємах металу досягають границі текучості σ_T (див. рис. 11.18);

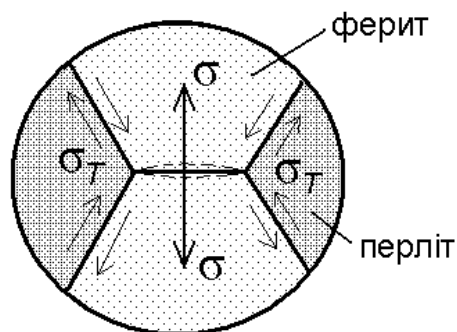


Рис. 11.18. Приклад дії вичерпання пластичності і утворення зародку тріщини за схемою Зінера-Строга (схематично)

- б) метали, які підлягають зварюванню, мають, зазвичай, кристалічну будову та зернисту структуру;
- в) кристалічна будова обов'язково містить в собі дефекти структури (вакансії, дислокації), причому концентруються такі дефекти, здебільшого, на границях між зернами;
- г) можливість пластичної течії металу при його деформуванні забезпечують саме дефекти структури.

Коли пункти (а), (б), (в), (г) виконані, тоді в структурі металу зварного шва чи навколошовної зони, серед хаотично розташованих зерен структури, завжди знайдеться деяка кількість міжзеренних границь, розташованих нормально (тобто, перпендикулярно) до виникаючих в процесі охолодження напружень σ (див. рис. 11.18).

Далі, залежно від величини виникаючих навантажень⁸ можуть відбутися деформації зсуву вздовж міжзеренних границь, розташованих під іншими кутами, крім прямого (показані на рис. 11.18 стрілками). Це призведе до того, що все навантаження, яке виникає при температурній деформації, змушена буде втримувати відносно невелика кількість міжзеренних границь, перпендикулярних до цього навантаження, на яких деформації зсуву неможливі (тому що вони перпендикулярні до навантаження).

У випадку, якщо міжзеренні границі досить ослаблені будь-яким фактором: чи дефектами структури, чи гартівними перетвореннями (мартенсит, тощо), чи дифузійним воднем, чи нітридами, сульфідами, гідридами, тощо – руйнування за механізмом утворення холодних тріщин стає неминучим і фатальним для зварної конструкції.

Таким чином, до утворення холодних тріщин в металі шва, чи навколошовної зони, призводять не ті, чи інші механізми того чи іншого поведіння тих чи інших елементів – учасників реакційної зони зварювання, а сукупність факторів, яка включає в себе і елементи реакційної зони, і їх взаємодію, і розплавлення і кристалізацію, але також і всю сукупність термічних і деформацій-

⁸ Мова йде про внутрішні навантаження, які виникають в зв'язку з температурними деформаціями металу під час зварювання й подальшого охолодження.

них явищ, яка супроводжує утворення зварного шва і зварного з'єднання, включно з процесом охолодження після зварювальних процедур.

З огляду на викладене, універсальними способами попередження холодних тріщин у випадку, якщо неможливо застосувати для виготовлення зварної конструкції матеріал, не схильний до утворення холодних тріщин, можуть бути:

- а) зменшення температурних деформацій (і, відповідно, напружень);
- б) зміцнення міжзеренних границь.

Перше може досягатись ще на шляху проектування зварної конструкції – правильним розташуванням швів, призначенням «м'яких» режимів зварювання, призначенням специфічних послідовностей виконання швів. Або в процесі виготовлення конструкції – правильною фіксацією для зменшення напружень, попереднім підігріванням перед зварюванням, наступним після зварювання місцевим нагріванням, тощо.

Друге досягається подрібненням структури металу, зміцненням міжзеренних границь (елементи-модифікатори), запобіганню проникнення водню, сірки, фосфору, інших шкідливих домішок в реакційну зону зварювання, тощо.

В будь-якому випадку слід пам'ятати, що холодні тріщини є самим небажаним, непередбачуваним і некерованим дефектом зварних з'єднань і їх появи слід уникати всіма можливими способами.

Теорія і практика зварювального виробництва за багато років застосування генерували великий масив даних про якнайліпше узгодження зварювальних матеріалів з конструкційними металами в світлі тих, чи інших, конфігурацій зварних виробів. І такими даними ([11], [14], [15], ін.) завжди можна скористатись при виготовленні реальних зварних виробів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ДО РОЗДІЛУ 11

1. Як класифікуються тріщини в зварних швах?
2. Які види тріщин відносяться до гарячих?
3. При яких температурах утворюються гарячі тріщини в зварних з'єднаннях вуглецевих сталей?
4. Чи можуть гарячі тріщини утворюватись у зварному шві?
5. Чи можуть гарячі тріщини утворюватись в основному металі?
6. Що називають термо-деформаційним циклом зварювання?
7. Що називають технологічною міцністю матеріалу?
8. Що називають температурним інтервалом крихкості?
9. Якими факторами визначається опірність зварного з'єднання утворенню гарячих тріщин?
10. Як змінюється показник пластичності металу (вуглецева сталь) з пониженням його температури від температури плавлення при кристалізації?
11. Як утворюється температурний інтервал крихкості?
12. Як впливає швидкість охолодження на положення лінії температур солідусу?
13. Як впливає на стійкість металу вуглецевої сталі проти утворення гарячих тріщин надлишок розчиненої в металі сірки?
14. Як впливає на стійкість металу вуглецевої сталі проти утворення гарячих тріщин надлишок розчиненого в металі фосфору?
15. Які тріщини називають полігонізаційними?
16. При яких температурах утворюються полігонізаційні тріщини в металі вуглецевих сталей?
17. Полігонізаційні тріщини – це холодні, чи гарячі тріщини, чи ні те, ні інше?
18. Які гіпотези пояснюють появу полігонізаційних тріщин у зварних з'єднаннях вуглецевих сталей?
19. Які причини можуть викликати появу підсолідусних (полігонізаційних) тріщин?

20. Чи з'явиться у зварному з'єднанні гаряча тріщина, якщо лінія темпу наростання температурних деформацій при охолодженні перетне лінію температурного інтервалу крихкості?
21. Який вид тріщин відносять до холодних?
22. Якими шляхами можна збільшити стійкість металу зварного шва проти утворення гарячих тріщин при зварюванні вуглецевих сталей?
23. Як впливає форма зварного шва на появу гарячих тріщин в ньому?
24. В якому випадку ймовірність появи гарячих тріщин більша: коли зварний шов вузький і глибокий, чи коли широкий і невисокий?
25. Як практично оцінюють стійкість металу зварних швів проти утворення гарячих тріщин?
26. Які види тріщин відносяться до холодних?
27. При яких температурах утворюються холодні тріщини в зварних з'єднаннях вуглецевих сталей?
28. Чи можуть холодні тріщини утворюватись у зварному шві?
29. Чи можуть холодні тріщини утворюватись в основному металі?
30. Де розташовуються холодні тріщини в зварному з'єднанні?
31. Які гіпотези описують явище утворення холодних тріщин у зварному з'єднанні?
32. В чому полягає суть гартівної гіпотези утворення холодних тріщин?
33. В чому полягає суть водневої гіпотези утворення холодних тріщин?
34. Як співвідносяться швидкості нагрівання і охолодження металу навколошовної зони при зварюванні?
35. Як впливає швидкість охолодження на показники пластичності металу навколошовної зони?
36. Чи являється симетричною зміна пластичності металу вуглецевої сталі при її нагріванні і при охолодженні?
37. Який з розчинених в металі вуглецевої сталі газів – кисень, чи водень – ймовірніше затримається на дефектах кристалічної будови навколошовної зони при зварюванні?
38. Яку частину розчиненого в металі вуглецевої сталі водню називають дифузійно-рухливою?

39. Яку частину розчиненого в металі вуглецевої сталі водню називають залишковим воднем?
40. Охарактеризуйте можливі шляхи і способи запобігання появі холодних тріщин при зварюванні.
41. Дайте визначення поняттю «еквівалентний вуглець». Для чого застосовується цей показник?
42. Як визначається показник еквівалентного вуглецю за методикою Д. Сеферіана?
43. Чи враховує методика підрахунку еквівалентного вуглецю Д. Сеферіана товщину зварюваного металу?
44. Чи враховує методика підрахунку еквівалентного вуглецю Д. Сеферіана кількість розчиненого у зварюваному металі водню?
45. Як обчислюється температура попереднього, перед зварюванням, підігрівання виробу згідно методики Д. Сеферіана?
46. Чи є альтернатива методиці Д. Сеферіана з визначення показника стійкості металу проти утворення холодних тріщин? В чому вона полягає?
47. Чи враховує показник стійкості до утворення холодних тріщин P_C товщину металу, який зварюється?
48. Чи враховує показник стійкості до утворення холодних тріщин P_C кількість розчиненого в металі водню?
49. Як обчислюється температура попереднього підігрівання металу перед зварюванням через показник стійкості до утворення холодних тріщин P_C ?
50. Який метод оцінки стійкості металу проти утворення холодних тріщин дає точніші результати: показник еквівалентного вуглецю C_e'' , чи показник стійкості до утворення холодних тріщин P_C , і в яких випадках?
51. В якому металі ймовірніше з'являться холодні тріщини при/після зварювання: більше пластичному, чи менше пластичному?
52. Які фактори забезпечують можливість пластичної течії металу?
53. Чому показник пластичності металу, який зварюється і зварного шву впливають на стійкість проти утворення холодних тріщин?

54. Чи впливає попереднє підігрівання металу перед зварюванням на ймовірність появи в ньому холодних тріщин?
55. На який параметр термічного циклу зварювання найбільше впливає температура попереднього підігрівання металу перед зварюванням?
56. Яким є механізм позитивного впливу попереднього підігрівання на стійкість зварного з'єднання до утворення тріщин?
57. Чому не всі зварні вироби попередньо підігрівають перед зварюванням?
58. В чому полягає фізичний зміст узагальненої схеми Зінера-Строга появи холодних тріщин при зварюванні?
59. Які можливі способи попередження появи холодних тріщин при зварюванні вуглецевих сталей?
60. Зварювальні електроди якого типу, при інших рівних умовах, покажуть більшу стійкість металу зварного шва до утворення холодних тріщин: рудно-кислого, чи фтористо-кальцієвого?
61. Чому електроди органічного типу мають найгірші показники стійкості металу зварного шва проти утворення холодних тріщин?

СПИСОК ПОСИЛАНЬ ДО РОЗДІЛУ 11

1. Прохоров Н. Н. Технологическая прочность металлов в процессе кристаллизации при сварке // Сварочное производство. 1962, №4
2. Прохоров Н. Н. Физические процессы в металлах при сварке. Т.1. М. : Металлургия. 1968. 698 с.
3. Підгаєцький В. В. Пори, включення і тріщини в зварних швах. Київ. : Техніка, 1970. 236 с.
4. Рыкалин Н. Н. Расчеты тепловых процессов при сварке. М. : Машгиз. 1951. 296 с.
5. Петров Г. Л., Тумарев А. С. Теория сварочных процессов. М. : Высшая школа, 1967. 508 с.
6. Сидоренко С. І., Волошко С. М. Термодинаміка та кінетика дифузії : Практикум : Навчальний посібник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. 110 с.
7. Мала гірнича енциклопедія у 3 т. / за ред. Білецького В.С. Донецьк : Донбас, 2004
8. Flanigan A. E. An Investigation of the Influence of Hydrogen on the Ductility of Arc Welds in Mild Steel. Welding Journal, №4, 1947
9. Котик В. Т. Металознавство і термічна обробка зварних з'єднань. К.: НТУ КПІ ВПІ ВПК Політехніка, 2011. 184 с.
10. Сефериан Д. Металлургия сварки. М. : Машгиз, 1963. 347 с.
11. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / под ред. Патона Б. Е. М. : Машиностроение, 1974. 768 с.
12. Zener C. Fracturing in Metals. Cleveland: ASM, 1998
13. Stroh A.N. Advances in Physics. vol.6. New York: AIME, 1997, pp. 214-382
14. The Procedure Handbook of Arc Welding. Twelfth edition. The Lincoln Electric Company. 2281 St. Chair Avenue Cleveland, Ohio, 44117, 1973. 1572 с.
15. Кривов Г. О., Зворикін К. О. Виробництво зварних конструкцій : підручник. Київ : КВІЦ, 2012. 896 с.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна література

1. Messler R. W. Principles of Welding : Processes, Physics, Chemistry, and Metallurgy. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004. 662 p. Режим доступу: <https://rexresearch1.com/WeldingLibrary/PrinciplesWeldingProcessesPhysicsChemistryMetallurgyMessler.pdf>. – Назва з екрану. – Мова англ.
2. Balmer Robert T. Modern Engineering Thermodynamics © 2011 Elsevier Inc. Режим доступу: <https://www.arma.org.au/wp-content/uploads/2017/03/Modern-Engineering-Thermodynamics.pdf>. – Назва з екрану. – Мова англ.
3. Richard Fitzpatrick. Thermodynamics & Statistical Mechanics : An intermediate level course Copyright © 1993, 1994, 1995, 1996, Nikos Drakos Computer Based Learning Unit, University of Leeds. Copyright © 1997, 1998, 1999, Ross Moore, Mathematics Department, Macquarie University, Sydney. Режим доступу: <https://farside.ph.utexas.edu/teaching/sm1/lectures/lectures.html>. – Назва з екрану. – Мова англ.
4. Kou Sindo. Welding Metallurgy. Third edition. – Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc., 2021. – 659 P.
5. Carl H. Turnquist. Modern Welding / Kevin E. Bowditch, Andrew D. Althouse, William A. Bowditch, Mark A. Bowditch. – NY : Goodheart-Willcox Publisher, 2018. – 928 P.
6. Андрійко О. О. Хімічна термодинаміка : навчальний посібник / О. О. Андрійко, І. В. Лісовська. – Київ : НТУУ КПІ, 2012. – 208 с.
7. Квасницький В. В. Теорія зварювальних процесів. Дослідження фізико-хімічних і металургійних процесів та здатності металів до зварювання : навчальний посібник / В. В. Квасницький. – Миколаїв: УДМТУ, 2002. – 182 с.
8. Свідерський В. П., Яремчук В. С. Термодинаміка і теплові процеси зварювання : навчальний посібник / В. П. Свідерський, В. С. Яремчук. – Хмельницький : ХНУ, 2014. – 375 с.
9. Мілютін В. М. Теоретичні основи процесів зварювання : навчальний посібник для студентів спеціальності «Технологія та устаткування зварювання» / В. М. Мілютін. – Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2016. – 629 с.

Додаткова література

10. Яцимирський В. К. Фізична хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл / В. К. Яцимирський. – Київ-Ірпінь : Перун, 2007. - 512 с.
11. Білий О. В. Фізична хімія : навчальний посібник / О. В. Білий. - Київ : Центр навчальної літератури, 2002. – 498 с.
12. Охотський В. Б. Теорія металургійних процесів / В. Б. Охотський, О. Л. Костьолов. – Київ : ІЗМН, 1997. - 518 с.
13. Герасименко П. Іонна теорія та електрохімічна взаємодія шлаку і металу при виробництві сталі / П. Герасименко. - Київ : Наукова думка, 1966. - 139 с.
14. Підгаєцький В. В. Пори, включення і тріщини в зварних швах / В. В. Підгаєцький. – Київ : Техніка, 1970. - 236 с.
15. Коперсак В. М. Теорія процесів зварювання-2. Фізико-хімічні та металургійні процеси при зварюванні [Електронний ресурс] / В. М. Коперсак // Київ : НТУУ КПІ, 2011. – 252 с – Режим доступу:
<https://campus.kpi.ua/tutor/index.php?mode=mob&show&irid=251459>. – Назва з екрану. – Мова укр.
16. Сливінський О. А. Здатність до зварювання конструкційних матеріалів : Навч. посіб / О. А. Сливінський. – Київ : НТУУ КПІ, 2010. - 259 с.
17. Séférian D. Metallurgie de la soudure / D. Séférian. – Parise : Dunod, 1963. – 347 P.
18. Баталін Г. І. Термодинаміка розкислення сплавів на основі заліза / Г. І. Баталін, Т. Н. Зиневич. – Київ : Либідь, 1991. - 304 с.
19. Котик В.Т. Металознавство і термічна обробка зварних з'єднань / В.Т. Котик. - Київ : НТУ КПІ ВПІ ВПК Політехніка, 2011. - 184 с.

ДОДАТКИ

Додаток А

Список умовних позначок, застосованих у тексті

- T – температура
- N_0 – число Авогадро
- P, p – тиск
- V – об'єм
- Q, q – кількість теплоти
- U – внутрішня енергія термодинамічної системи
- E – повна енергія речовини
- $\bar{E}$ – середня енергія кінетичного руху
- k – постійна Больцмана
- R – універсальна газова постійна
- m – маса речовини
- A – робота (по контексту)
- d – повний диференціал
- δ – неповний диференціал
- ∂ – частинний диференціал
- Δ – кінцевий приріст деякої величини
- Φ – символ функції стану
- n – число (кількість одиниць будь-чого)
- Π – узагальнена сила
- ξ – узагальнена координата
- J – сила механічного пересування
- l – відстань
- S – ентропія
- μ – молярна маса
- σ – поверхневий натяг
- F – площа поверхні (по контексту)
- C – теплоємність
- $\bar{C}$ – середня теплоємність
- c – питома теплоємність
- H – ентальпія
- $const$ – ознака постійної величини
- η – коефіцієнт корисної дії термодинамічного процесу
- S – ентропія
- F – ізохорний потенціал (по контексту)
- G – ізобарний потенціал
- M_0 – множник у формулі Уліха, залежний від температури
- μ_i – хімічний потенціал

- W – швидкість хімічної реакції
 C – концентрація
 A – атомна маса (по контексту)
 K_C, K_p – константа рівноваги хімічної реакції
 p_i – парціальний тиск
 α – ступінь дисоціації газу
 a_i – активність i -того компонента в розчині
 Ψ – молярний потенціал
 σ – границя міцності матеріалу
 σ_T – границя текучості матеріалу
 σ_B – тривала міцність
 α_K, α_H – ударна в'язкість
 P_{O_2} – пружність дисоціації оксиду
 L – постійна розподілу
 δ – відносне видовження
 B – лужність флюсу (шлаку)
 ρ – густина матеріалу
 η – в'язкість рідини
 σ – поверхневий натяг
 σ_{me-sh} – міжфазний натяг
 ϵ – електропровідність
 γ – питома вага
 g – прискорення земного тяжіння
 M – узагальнений момент іона
 e_0 – заряд електрона
 θ – крайовий кут змочування
 $I_{зв}$ – зварювальний струм
 U_δ – напруга на дузі
 $v_{зв}$ – швидкість зварювання
 Ψ – коефіцієнт форми провару
 B – ширина зварного шва
 H – глибина провару
 c_p – об'ємна теплоємність
 w – прихована теплота плавлення
 τ_{max} – максимальний час існування зварювальної ванни
 α – коефіцієнт лінійного розширення
 w – швидкість зміни температури
 Ψ – відносне видовження
 C_e – еквівалентний вуглець (в сталі)
 P_C – показник стійкості металу проти утворення холодних тріщин

Додаток Б

Теплофізичні властивості деяких матеріалів

(середньозважені значення в діапазоні температур $\sim 300 \dots 900$ °C)¹

Матеріал	Температура плавлення	Коефіцієнт теплопровідності	Об'ємна теплоємність	Коефіцієнт температуро-провідності	Коефіцієнт повної поверхневої тепловіддачі
	$T_{пл},$ °C	$\lambda,$ $\frac{Вт}{м \cdot К}$	$c_p,$ $\frac{Дж}{м^3 \cdot К}$	$\alpha,$ $\frac{м^2}{с}$	$\alpha,$ $\frac{Вт}{м^2 \cdot К}$
Низьковуглецеві та низьколеговані сталі	1480	41,9	$4,8 \times 10^6$	$8,7 \times 10^{-6}$	60,0
Нержавіючі сталі аустенітного класу	1430	25,1	$4,2 \times 10^6$	$6,0 \times 10^{-6}$	
Технічна мідь	1050	376,0	$3,9 \times 10^6$	$96,0 \times 10^{-6}$	
Технічний алюміній і його сплави	650	251,2	$2,7 \times 10^6$	$93,0 \times 10^{-6}$	
Технічний титан і його сплави	1660	16,7	$3,3 \times 10^6$	$5,0 \times 10^{-6}$	

Додаток В

Ентальпії $\Delta H_{вип}^0$ та ентропії $S_{вип}^0$ випаровування деяких металів¹

Елемент	Al	Cu	Cr	Fe	Mg	Mn	Mo	Nb	Ni	Si	Ti	V	W	Zn
$\Delta H_{вип}^0,$ $\frac{кДж}{моль}$	272,0	304,8	342,0	354,0	131,8	221,0	590,0	680,0	365,3	304,0	445,0	460,0	830,0	114,8
$S_{вип}^0,$ $\frac{Дж}{моль \cdot К}$	117,1	106,3	116,1	115,0	96,7	98,9	120,8	135,6	118,0	104,8	213,4	126,0	104,3	97,1

¹ Неканонічні, середньозважені з кількох джерел, адаптовані для просвітницьких цілей дані, рекомендовані для вирішення задач невиробничого характеру.

Додаток Г

Ентальпії (ΔH_{298}^0), ентропії (S_{298}^0) утворення та теплоємності ($C_{p, 298}^0$) (при постійному тиску $p = const$) деяких елементів та сполук при стандартних термодинамічних умовах

Стан речовини позначено: тв – твердий, рд – рідкий, гз – газоподібний

Речовина	Стан речовини	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_{p, 298}^0$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Джерело
Al	тв	0	28,31	24,34	[1]
Al ₂ (SO ₄) ₃	тв	-3441,8	239,2	259,41	[4]
Al ₂ O	гз	-195	44	-	[2]
Al ₂ O ₃	тв	-1675,0	50,94	79,00	[1]
AlBr ₃	тв	-513,38	180,25	100,5	[4]
AlCl ₃	тв	-704,17	109,29	91	[4]
AlF ₃	тв	-1511,4	66,53	75,15	[1]
AlN	тв	-318,6	20,18	30,14	[3]
AlO	гз	41	58,1	-	[2]
Ba(NO ₃) ₂	тв	-992,07	213,8	151,63	[4]
Ba(OH) ₂	тв	-943,49	100,83	97,91	[4]
BaCl ₂	тв	-859,39	123,64	75,31	[4]
BaCO ₃	тв	-1202	112,1	85,35	[1]
BaF ₂	тв	-1207,9	96,42	71,26	[3]
BaO	тв	-556,6	70,3	47,23	[1]
BaO ₂	тв	-634,7	77,5	-	[3]
BaS	тв	-460,5	78,3	49,4	[3]
BaSO ₄	тв	-1458,9	132,21	102,09	[4]
C	тв	0	5,74	8,53	[1]
C	гз	715,48	158,09	20,85	[1]
C ₂	гз	829,41	200,59	29,31	[1]
C ₃	гз	794,2	231,03	43,58	[1]
Ca	гз	176,67	154,86	20,81	[1]
Ca	тв	0	41,62	26,28	[1]
Ca(NO ₃) ₂	тв	-938,76	193,3	149,33	[4]
Ca(OH) ₂	тв	-986,75	83,44	87,55	[3]
Ca ₃ (PO ₄) ₂	тв	-4120,8	235,98	227,82	[4]
CaC ₂	тв	-59,9	70	62,76	[3]
CaCl ₂	тв	-795,92	108,37	72,59	[4]
CaCO ₃	тв	-1206,0	92,90	81,85	[1]
CaF ₂	тв	-1214,0	68,87	67,03	[1]
CaO	тв	-635,1	39,70	42,80	[1]
CaO	гз	-59,45	219,75	33,13	[1]
CaS	тв	-482,7	56,5	47,44	[1]
CaSiO ₃	тв	-1579,8	87,5	86,52	[1]
CaSO ₄	тв	-1436,3	106,69	99,66	[4]

Речовина	Стан речовини	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	$C_{p, 298}^0$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	Джерело
CO	ГЗ	-110,5	197,40	29,15	[1]
CO ₂	ГЗ	-393,51	213,60	37,13	[1]
Co ₃ O ₄	ТВ	-888	103	122,88	[3]
CoCl ₂	ТВ	-312,54	109,29	78,49	[4]
CoSO ₄	ТВ	-867,76	113,39	103,22	[4]
Cr	ТВ	0	23,76	23,38	[1]
Cr ₂ O ₃	ТВ	-1141,0	81,10	104,6	[1]
CrO ₃	ТВ	-590,36	73,22	69,33	[4]
Cr ₇ C ₃	ТВ	-178	17,4	-	[1]
CS ₂	ГЗ	116,7	237,77	45,48	[4]
CS ₂	рД	88,7	151,04	75,65	[4]
Cu	ТВ	0	33,30	24,51	[1]
Cu	ТВ	0	33,3	-	[1]
Cu ₂ O	ТВ	-167,36	93,93	63,64	[1]
Cu ₂ O	ТВ	-173,29	93	63,64	[1]
Cu ₂ S	ТВ	-79,5	1211	76,32	[1]
CuCO ₃	ТВ	-595,4	88	-	[1]
CuO	ТВ	-165,3	42,64	44,78	[1]
CuS	ТВ	-53,17	66,61	47,82	[1]
CuSO ₄	ТВ	-770,9	109,2	98,87	[4]
Ca	ТВ	0	41,62	26,26	[1]
F	ГЗ	79,51	158,64	22,74	[1]
F ₂	ГЗ	0	202,9	31,32	[1]
Fe	ТВ	0	27,15	25,23	[1]
Fe (α)	ТВ	0	27,15	25,23	[1]
Fe	ГЗ	413,78	180,49	21	[1]
Fe(OH) ₂	ТВ	-562,06	88	97,1	[3]
Fe(OH) ₃	ТВ	-827,18	105	101,7	[3]
Fe ₂ O ₃	ТВ	-821,32	89,96	103,70	[1]
Fe ₃ C	ТВ	-24,2	102	-	[1]
Fe ₃ O ₄	ТВ	-1117,7	151,46	143,40	[1]
FeCl ₃	ГЗ	-253,3	344,335	77,757	[3]
FeCO ₃	ТВ	-747,68	92,88	82,13	[1]
FeF	ТВ	-120	78	-	[2]
FeF ₂	ТВ	-473,2	13	-	[2]
FeO	ТВ	-263,68	58,79	48,12	[1]
FeS	ТВ	-100,5	60,3	50,58	[1]
FeS ₂	ТВ	-163,3	52,96	62,22	[3]
FeSO ₄	ТВ	-927,59	107,53	100,58	[4]
H	ГЗ	217,9	114,60	20,79	[1]
H ₂	ГЗ	0	130,60	28,83	[1]
H ₂ O	ГЗ	-241,84	188,74	33,56	[1]
H ₂ O	рід.	-285,83	69,95	75,3	[4]
H ₂ O	ТВ	-291,85	39,33	-	[4]
H ₂ O ₂	ГЗ	-135,88	234,41	42,39	[4]

Речовина	Стан речовини	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_{p, 298}^0$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Джерело
H_2O_2	рід.	-187,86	109,6	89,33	[4]
H_2S	гз	-20,9	193	34,25	[1]
H_2SO_4	рд	-813,99	156,9	138,91	[4]
H_3PO_4	рд	-1266,9	200,83	106,1	[4]
H_3PO_4	тв	-1279,1	110,5	106,06	[4]
HF	гз	-268,61	173,51	29,16	[1]
HI	гз	26,36	206,48	29,16	[4]
HNO_3	гз	-133,91	266,78	54,12	[4]
HNO_3	рд	-173	156,16	109,87	[4]
K_2CO_3	тв	-1151,0	155,6	114,5	[1]
$K_2Cr_2O_7$	тв	-2033	291,21	219,7	[1]
K_2CrO_4	тв	-1383	200,0	146,0	[1]
K_2O	тв	-363,4	94,2	83,7	[1]
K_2O_2	тв	-496,14	113,044	100,23	[3]
K_2S	тв	-428,7	119,7	-	[3]
K_2SO_4	тв	-1433,44	175,73	129,9	[1]
K_3PO_4	тв	-1946,7	-211,68	152,36	[3]
KF	тв	-566,39	66,641	49,35	[3]
$KMnO_4$	тв	-813,37	171,71	119,25	[4]
KNO_3	тв	-492,71	132,93	96,27	[1]
KOH	тв	-424,72	79,28	65,6	[4]
Mg	тв	0	32,55	24,80	[1]
$Mg(OH)_2$	тв	-924,66	63,18	76,99	[4]
$MgCl_2$	тв	-644,8	89,54	71,25	[4]
$MgCO_3$	тв	-1096,2	65,69	75,52	[1]
$MgCO_3$	тв	-1096,2	65,6	75,57	[1]
MgF_2	тв	-1124,2	57,28	61,63	[3]
MgO	тв	-601,24	26,94	37,41	[1]
$MgSO_4$	тв	-1287,4	91,55	95,6	[4]
Mn	тв	0	31,76	26,32	[1]
Mn	гз	279,36	173,71	21	[1]
Mn_2O_3	тв	-959,81	110,46	107,70	[1]
Mn_3O_4	тв	-1386,6	148,53	139,70	[1]
Mn_5N_2	тв	-238	191,5	-	[1]
$MnCl_2$	тв	-481,16	118,24	72,97	[4]
$MnCO_3$	тв	-894,96	85,77	81,50	[1]
MnF	тв	-140	63	-	[2]
MnO	тв	-384,93	60,25	44,83	[1]
MnO	гз	-144,86	210	31,65	[1]
MnO_2	тв	-519,65	53,14	54,02	[1]
MnS	тв	-205	78,2	49,92	[1]
Mo	тв	0	28,58	23,75	[1]
MoO_2	гз	-30	24	-	[2]
MoO_3	тв	-755,00	78,21	73,65	[1]
MoO_3	гз	-370	-65	-	[2]

Речовина	Стан речовини	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_{p, 298}^0$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Джерело
N	ГЗ	358,0	153,20	20,79	[1]
N ₂	ГЗ	0	191,50	29,10	[1]
N ₂ O	ГЗ	82,01	219,83	38,62	[4]
N ₂ O ₄	ГЗ	9,37	304,3	78,99	[1]
N ₂ O ₅	ГЗ	13,3	355,65	95,28	[1]
Na	ТВ	0	51,42	28,22	[1]
Na ₂ CO ₃	ТВ	-1129,0	136,00	110,00	[1]
Na ₂ O	ТВ	-418,3	75,1	69,15	[1]
Na ₂ S	ТВ	-372,63	97,971	79,507	[3]
Na ₂ SO ₄	ТВ	-1387,2	149,62	128,35	[4]
Na ₃ AlF ₆	ТВ	-3311,8	238,606	215,867	[3]
Na ₃ PO ₄	ТВ	-1924,7	173,92	153,57	[3]
Na ₄ SiO	ТВ	-2106,6	195,81	184,72	[4]
NaBO ₃	ТВ	-343,02	130,6	-	[3]
NaF	ТВ	-570,3	51,3	46,82	[1]
NaHCO ₃	ТВ	-948,3	102,2	87,67	[3]
NaNO ₃	ТВ	-467	116,6	93,11	[3]
NaNO ₃	ТВ	-466,7	116,5	93,05	[4]
NaOH	ТВ	-426,35	64,43	59,66	[4]
Nb	ТВ	0	36,61	16,92	[1]
Nb ₂ O ₅	ТВ	-1903,7	137,23	126,86	[1]
NbO	ТВ	-399,57	48,12	26,47	[1]
NH ₃	ГЗ	-45,94	192,66	35,16	[4]
NH ₃	рД	-69,87	-	80,75	[4]
Ni	ТВ	0	29,86	26,05	[1]
NiCl ₂	ТВ	-304,18	98,07	71,67	[4]
NiCO ₃	ТВ	-695	86,2	86,2	[3]
NiO	ТВ	-239,7	38,07	44,27	[1]
NiS	ТВ	-92,88	67,4	47,11	[1]
NO	ГЗ	90,37	210,62	29,83	[1]
NO ₂	ГЗ	33,89	240,45	37,11	[1]
O	ГЗ	249,18	160,95	21,90	[1]
O ₂	ГЗ	0	205,03	29,36	[1]
OH	ГЗ	38,96	183,64	29,89	[1]
P ₂ O ₃	рД	-1097	142	144,4	[4]
P ₂ O ₅	ТВ	-1507,2	140,3	41,8	[4]
P ₄ O ₁₀	ГЗ	-3112	394,554	190,794	[1]
P ₄ O ₁₀	ТВ	-2984	228,85	211,71	[4]
PF ₅	ТВ	-1646	-300	-	[2]
PO	ГЗ	-99,6	11,51	-	[2]
S ₂	ГЗ	129,11	227,71	32,493	[1]
S ₃	ГЗ	133,1	-	-	[3]
Si	ТВ	0	18,72	19,80	[1]
Si	ГЗ	468,89	167,96	22,3	[1]
SiC	ГЗ	729	217,7	44,4	[3]

Речовина	Стан речовини	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	$C_{p, 298}^0$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	Джерело
SiC	ТВ	-62,8	16,5	26,7	[3]
SiF ₄	ГЗ	-1548,0	281,60	73,37	[1]
SiH ₄	ГЗ	34,73	204,56	42,89	[4]
SiO	ГЗ	-92,9	211,64	29,86	[1]
SiO ₂	ТВ	-859,30	42,09	44,48	[1]
SO ₂	ГЗ	-297,1	248,24	39,9	[3]
SO ₃	ГЗ	-395,85	256,69	50,09	[4]
Ti	ТВ	0	30,66	25,00	[1]
Ti	ГЗ	471,43	180,33	21	[1]
Ti ₂ O ₃ (β)	ТВ	-1519,4	78,7	98,73	[1]
Ti ₃ O ₅	ТВ	-2457,2	129,4	151,48	[1]
TiC	ТВ	-209	24,74	34,29	[3]
TiN	ТВ	-323,2	30,35	37,1	[3]
TiO (α)	ТВ	-518,7	34,8	39,98	[1]
TiO	ГЗ	180,03	233,62	31,31	[1]
TiO ₂	ТВ	-943,90	50,23	56,44	[1]
TiO ₃	ТВ	-1519	77,37	95,92	[3]
TiS ₂	ТВ	-269,2 α	56,5 α	67,95 β	[3]
TiS ₂	ТВ	-425,4 β	78,37 β	67,95 β	[3]
V	ТВ	0	29,29	24,49	[1]
V ₂ O ₃	ТВ	-1230,1	98,32	103,96	[1]
V ₂ O ₃	ТВ	-1250	96,3	103,29	[1]
V ₂ O ₄	рД	-1427,7	96,7	114,74	[1]
V ₂ O ₅	ТВ	-1561,7	131,05	129,80	[1]
VC	ТВ	-116,7	28,2	-	[1]
VN	ТВ	-218,1	37,3	38,02	[3]
VO	ГЗ	131	80	-	[2]
VO	ТВ	-406	33,62	38,6	[1]
VO ₂	ГЗ	-251	8,3	-	[2]
W	ТВ	0	32,76	24,80	[1]
WO	ГЗ	387	93	-	[2]
WO ₂	ТВ	-562,75	62,76	54,36	[1]
WO ₃	ТВ	-836,80	83,26	81,56	[1]
WO ₃	ТВ	-842,91	75,9	72,79	[4]
WS ₂	ТВ	-259,41	64,85	63,55	[4]
Zn(OH) ₂	ТВ	-645,43	76,99	74,27	[4]
ZnCO ₃	ТВ	-818,595	82,5	80,14	[3]
ZnF	ТВ	49,6	87	-	[2]
ZnF ₄	ТВ	-1677,5	128	-	[3]
ZnO	ТВ	-350,862	43,67	40,28	[3]
ZnS	ТВ	-205,6	57,78	45,55	[3]
ZnSO ₄	ТВ	-981,36	110,54	99,06	[4]
Zr	ТВ	0	38,90	25,15	[1]
ZrO ₂	ТВ	-1094,0	50,32	56,04	[1]

Список посилань до Додатку Г

1. Лебедев Б.Д. Розрахунок в теорії зварювальних процесів: Навчальний посібник. Київ: НМКВО, 1993. 317 с.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ в 4 т. / Гурвич Л.В. и др. М. : Наука. 1978-1982.
3. Казачков Е.А. Расчёты по теории металлургических процессов : Учеб. пособие для вузов. М. : Металлургия. 1988. 362 с.
4. Краткий справочник физико-химических свойств веществ. / под. ред. Радвель А.А., Пономарёва А.М. 8 изд. Л. : Изд-во Спецлитература, 1988. 506 с.

Додаток Д

Значення коефіцієнта M_0 в формулі Уліха

$$M_0 = \int_{298}^T \frac{1}{T} dT - \frac{1}{T} \int_{298}^T dT = \ln \frac{T}{298,16} + \frac{298,16}{T} - 1$$

T, K	M_0	T, K	M_0	T, K	M_0	T, K	M_0	T, K	M_0	T, K	M_0
298	0,00	1600	0,87	2950	1,39	4300	1,74	5650	1,99	7000	2,20
300	0,00	1650	0,89	3000	1,41	4350	1,75	5700	2,00	7050	2,21
350	0,01	1700	0,92	3050	1,42	4400	1,76	5750	2,01	7100	2,21
400	0,04	1750	0,94	3100	1,44	4450	1,77	5800	2,02	7150	2,22
450	0,07	1800	0,96	3150	1,45	4500	1,78	5850	2,03	7200	2,23
500	0,11	1850	0,99	3200	1,47	4550	1,79	5900	2,04	7250	2,23
550	0,15	1900	1,01	3250	1,48	4600	1,80	5950	2,04	7300	2,24
600	0,20	1950	1,03	3300	1,49	4650	1,81	6000	2,05	7350	2,25
650	0,24	2000	1,05	3350	1,51	4700	1,82	6050	2,06	7400	2,25
700	0,28	2050	1,07	3400	1,52	4750	1,83	6100	2,07	7450	2,26
750	0,32	2100	1,09	3450	1,53	4800	1,84	6150	2,08	7500	2,26
800	0,36	2150	1,11	3500	1,55	4850	1,85	6200	2,08	7550	2,27
850	0,40	2200	1,13	3550	1,56	4900	1,86	6250	2,09	7600	2,28
900	0,44	2250	1,15	3600	1,57	4950	1,87	6300	2,10	7650	2,28
950	0,47	2300	1,17	3650	1,59	5000	1,88	6350	2,11	7700	2,29
1000	0,51	2350	1,19	3700	1,60	5050	1,89	6400	2,11	7750	2,30
1050	0,54	2400	1,21	3750	1,61	5100	1,90	6450	2,12	7800	2,30
1100	0,58	2450	1,23	3800	1,62	5150	1,91	6500	2,13	7850	2,31
1150	0,61	2500	1,25	3850	1,64	5200	1,92	6550	2,14	7900	2,31
1200	0,64	2550	1,26	3900	1,65	5250	1,93	6600	2,14	7950	2,32
1250	0,67	2600	1,28	3950	1,66	5300	1,93	6650	2,15	8000	2,33
1300	0,70	2650	1,30	4000	1,67	5350	1,94	6700	2,16	8050	2,33
1350	0,73	2700	1,31	4050	1,68	5400	1,95	6750	2,16	8100	2,34
1400	0,76	2750	1,33	4100	1,69	5450	1,96	6800	2,17	8150	2,34
1450	0,79	2800	1,35	4150	1,71	5500	1,97	6850	2,18	8200	2,35
1500	0,81	2850	1,36	4200	1,72	5550	1,98	6900	2,18	8250	2,36
1550	0,84	2900	1,38	4250	1,73	5600	1,99	6950	2,19	8300	2,36

Додаток Е

Хімічний склад (% ваг.) і показники лужності (B_{IWI}) зварювальних флюсів

1. Наведені в Таблицях Е.1 та Е.2 дані хімічного складу флюсів призначені лише для просвітницьких цілей. Вони являють собою умовні величини, отримані усередненням з різних джерел, виважені в полях допусків та виведені переважно за результатами хімічного аналізу певної партії кожного флюсу.

2. Показники лужності B_{IWI} розраховані на підставі формули МІЗ (Розділ 7, рівняння 7.340) з урахуванням реалій застосованих у представлених флюсах компонентів: K_2O і Na_2O доповнили ряд лужних компонентів, CrO_3 – доповнив ряд амфотерних компонентів і B_2O_3 – доповнив ряд кислотних компонентів:

$$B_{IWI} = \frac{(CaO + MgO + CaF_2 + K_2O + Na_2O + 0,5 \cdot (MnO + FeO))}{(SiO_2 + B_2O_3 + 0,5 \cdot (Al_2O_3 + TiO_2 + CrO_3))}.$$

Таблиця Е. 1

Флюси, призначені для зварювання легованих сталей

Марка флюсу	SiO_2	MnO	CaO	MgO	Al_2O_3	TiO_2	$K_2O + Na_2O$	$CaF_2 + NaF$	CrO_3	B_2O_3	FeO	S	P	Лужн. B_{IWI}
48-ОФ-10	10,5	-	8	12,5	31	-	-	38	-	-	-	0,05	0,05	2,25
48-ОФ-6	4,5	-	8	12	20	-	-	54	-	-	1,5	0,05	0,05	5,16
48-ОФ-6М	3,2	-	7	12	22	-	-	55	-	-	0,8	0,05	0,05	5,24
Grun	33	6	29,5	9	16	-	-	4	-	-	0,5	0,01	0,01	1,16
Rot	35	-	31	10	20	-	-	3	-	-	1	0,01	0,01	0,99
UM90	34	29	7	2	21	-	-	5	-	-	2	0,01	0,01	0,66
AB-5M2	16,2	-	14	-	21	4	-	41	-	-	0,8	0,05	0,05	2,03
AM-5	18,5	-	16	-	21	-	-	40	-	-	1	0,05	0,05	2,07
АН-17	19	5	16	10	22	-	-	20	-	-	8	0,05	0,05	1,75
АН-18	20	3,5	15	9	16	-	-	21	-	-	15,5	0,05	0,05	1,95
АН-28	7	1	38	2	40	-	-	9	-	-	2	0,06	0,07	1,91
АНФ-14	16	-	-	6	12	-	-	66	-	-	-	0,01	0,02	3,27
АНФ-16	5	-	5	7	28	-	-	55	-	-	-	0,01	0,02	3,53
АНФ-17	-	11	4	6	24	-	-	55	-	-	-	0,01	0,02	5,88
АНФ-1П	1	-	55	-	-	-	-	44	-	-	-	0,01	0,02	99,00
АНФ-22	-	-	2	-	-	-	-	88	-	10	-	0,01	0,02	9,00
АНФ-23	2	-	12	-	23	-	-	63	-	-	-	0,01	0,02	5,56
АНФ-29	-	-	40	-	45	-	-	15	-	-	-	0,01	0,02	2,44
АНФ-292	1	-	35	5	59	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	1,31
АНФ-5	2	-	-	-	-	-	-	98	-	-	-	0,01	0,02	49,00
АНФ-7	2	-	24	-	-	-	-	74	-	-	-	0,01	0,02	49,00
АНФ-8	2	-	16	-	31	-	-	51	-	-	-	0,01	0,02	3,83
ФЦ-17	25	-	15	13	19	-	8	15	4	-	1	0,03	0,02	1,41
ФЦ-19	23	-	16	13,5	21	-	0	20	4,5	-	2	0,03	0,03	1,41

Таблиця Е. 2

Флюси, призначені для зварювання вуглецевих сталей

Марка флюсу	SiO_2	MnO	CaO	MgO	Al_2O_3	TiO_2	K_2O Na_2O	CaF_2 NaF	FeO	S	P	Лужн. B_{IWI}
48-ОФ-18М	20,0	3,0	14,0	10,0	24,0	6,0	-	20,0	3,0	0,03	0,025	1,34
УМ-20	51,0	—	30,5	9,5	5,0	—	—	3,5	0,5	0,02	0,012	0,82
УМ-30	54,0	—	28,0	8,0	5,0	—	—	4,5	0,5	0,02	0,012	0,72
АН-1	37,5	16,0	11,0	10,0	15,0	-	3,0	5,0	2,5	0,03	0,04	0,85
АН-15-У2	27,0	2,0	14,0	12,0	23,0	—	—	21,0	1,0	0,03	0,04	1,26
АН-17М	21,0	3,0	14,0	12,0	27,0	—	—	23,0	0,0	0,05	0,05	1,46
АН-20	21,0	—	6,0	11,0	29,5	—	2,5	29,0	1,0	0,08	0,05	1,37
АН-22	22,0	8,0	13,5	13,0	21,0	—	1,5	20,0	1,0	0,05	0,05	1,62
АН-26	31,0	3,0	6,0	16,0	21,0	—	—	22,0	1,0	0,1	0,1	1,11
АН-348-А	41,0	32,0	7,5	6,5	6,0	—	—	5,0	2,0	0,12	0,12	0,82
АН-348-АМ	42,0	35,0	7,0	6,0	4,0	—	—	4,0	2,0	0,15	0,12	0,81
АН-348-В	38,0	27,0	8,5	8,0	8,0	4,0	—	4,5	2,0	0,12	0,13	0,81
АН-42	32,0	16,0	9,0	8,0	15,0	—	—	19,0	1,0	0,06	0,1	1,13
АН-43	22,0	7,0	10,0	8,0	33,0	—	—	17,0	3,0	0,05	0,05	1,04
АН-44	39,5	—	18,0	17,5	—	16,0	—	0,0	9,0	0,01	0,01	0,84
АН-44-У2	41,0	—	17,0	18,0	1,0	15,0	—	0,0	8,0	0,02	0,02	0,80
АН-46	23,0	11,0	10,0	9,0	19,5	21,0	—	4,5	2,0	0,005	0,025	0,69
АН-5	52,0	—	29,0	12,0	—	—	1,0	5,0	1,0	0,15	0,15	0,91
АН-60	45,0	38,5	5,0	2,0	1,5	—	—	6,5	1,5	0,15	0,15	0,73
АН-8	34,0	23,0	6,0	5,0	13,0	—	—	17,0	2,0	0,1	0,12	1,00
АН-8	34,5	23,5	5,5	6,0	13,0	—	—	15,0	2,5	0,15	0,15	0,96
АНЦ-1	39,0	29,5	13,0	9,5	4,0	—	—	3,0	2,0	0,14	0,1	1,01
ОСЦ-45	38,0	39,0	7,5	3,5	7,0	—	—	3,0	2,0	0,12	0,14	0,83
ОСЦ-45М	37,0	38,0	7,0	3,0	7,0	—	—	6,5	1,5	0,12	10	0,90
ОСЦ-45П	38,3	41,0	6,0	3,0	4,0	—	—	6,0	1,7	0,08	0,08	0,90
ФБТ-4	38,0	6,0	12,0	14,0	22,0	—	—	7,0	1,0	0,05	0,05	0,74
ФВТ-1	32,0	9,0	13,0	11,0	19,5	—	2,5	12,0	1,0	0,05	0,05	1,04
ФЦ-1	45,0	15,0	18,0	13,0	2,0	—	—	6,0	1,0	0,1	0,1	0,98
ФЦ-11	22,0	7,0	10,0	8,0	20,0	—	1,0	31,0	1,0	0,05	0,05	1,69
ФЦ-15	30,0	5,0	12,0	14,0	19,0	2,0	—	17,0	1,0	0,03	0,035	1,14
ФЦ-16	28,0	5,0	14,0	13,0	18,5	—	2,0	18,5	1,0	0,03	0,035	1,36
ФЦ-16А	28,0	5,0	14,0	13,0	18,5	—	2,0	18,5	1,0	0,02	0,012	1,36
ФЦ-22	32,5	4,0	15,5	13,5	19,5	—	—	14,0	1,0	0,04	0,03	1,08
ФЦ-3	42,5	42,5	3,5	3,0	2,0	3,5	0,5	2,5	0,0	0,15	0,15	0,68
ФЦ-4	45,0	34,0	5,0	2,0	3,5	3,0	5,5		2,0	0,1	0,1	0,63
ФЦ-5	44,0	44,0	2,0	1,0	3,0	—	1,5	3,0	1,5	0,1	0,1	0,66
ФЦ-6	45,5	42,0	3,0	2,5	2,5	—	0,5	3,0	1,0	0,1	0,1	0,65
ФЦ-7	46,0	24,0	11,0	9,0	3,0	—	0,5	5,0	1,5	0,1	0,1	0,81
ФЦ-9	38,0	38,0	7,0	2,5	10,0	—	—	3,0	1,5	0,1	0,1	0,75

Додаток Є

Міжнародна система одиниць *SI*

1. Основні та додаткові одиниці

Величина	Одиниця		
	Найменування	Позначення	
		Міжнародне	Українське
О С Н О В Н І О Д И Н И Ц І			
Довжина	метр	<i>m</i>	м
Маса	кілограм	<i>kg</i>	кг
Час	секунда	<i>s</i>	с
Електричний струм	Ампер ²	<i>A</i>	А
Температура	Кельвін	<i>K</i>	К
Кількість речовини	моль	<i>mol</i>	моль
Світло	кандела	<i>kd</i>	кд
Д О Д А Т К О В І О Д И Н И Ц І			
Плоский кут	радіан	<i>rad</i>	рад
Тілесний кут	стерадіан	<i>sr</i>	ср

2. Похідні одиниці, які мають спеціальні назви

Величина	Одиниця			Вираз через основні та додаткові одиниці
	Найменування	Позначення		
		Міжнародне	Українське	
Частота	Герц	<i>Hz</i>	Гц	с^{-1}
Сила	Ньютон	<i>N</i>	Н	$\text{м} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$
Тиск	Паскаль	<i>Pa</i>	Па	$\text{м}^{-1} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$
Енергія	Джоуль	<i>J</i>	Дж	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$
Потужність	Ватт	<i>W</i>	Вт	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3}$
Кількість електрики	Кулон	<i>C</i>	Кл	$\text{с} \cdot \text{A}$
Електрична напруга	Вольт	<i>V</i>	В	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$
Електрична ємність	Фарада	<i>F</i>	Ф	$\text{м}^{-2} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^4 \cdot \text{A}^2$
Електричний опір	Ом	<i>Ω</i>	Ом	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{A}^{-2}$
Електрична провідність	Сіменс	<i>S</i>	См	$\text{м}^{-2} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^3 \cdot \text{A}^2$
Потік магнітної індукції	Вебер	<i>Wb</i>	Вб	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{A}^{-1}$
Магнітна індукція	Тесла	<i>T</i>	Тл	$\text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{A}^{-1}$
Індуктивність	Генрі	<i>H</i>	Гн	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{A}^{-2}$
Світловий потік	люмен	<i>lm</i>	лм	кд·ср
Освітленість	люкс	<i>lx</i>	лк	$\text{м}^{-2} \cdot \text{кд} \cdot \text{ср}$
Активність радіонукліда	Беккерель	<i>Bq</i>	Бк	с^{-1}
Поглинена доза іонізуючого випромінювання	Грей	<i>Gy</i>	Гр	$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$
Еквівалентна доза випромінювання	Зіверт	<i>Sv</i>	Зв	$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$

² Найменування та позначення одиниць вимірювання, названих за прізвищами видатних людей, пишуться з великої літери