



ТЕОРІЯ ПРОЦЕСІВ ЗВАРЮВАННЯ

(Теория сварочных процессов: Учеб. для вузов по спец. «Оборуд. и технология сварочн. пр-ва» // В.Н. Волченко, В.М. Ямпольский, В.А. Винокуров и др.;
Под ред. В.В. Фролова. – М.: Высш. Шк., 1988. – 559 с.)

Автор: д. т. н. Лузан С.О.

Лекция 15. Равновесие в гетерогенных системах

(тема «Термодинамические и кинетические основы металлургических процессов»)

План лекции

- 1. Правило фаз Гиббса-Коновалова**
- 2. Сварочная ванна**
- 3. Процессы кристаллизации при сварке**

1. Правило фаз Гиббса-Коновалова

Гетерогенной называется система, состоящая из отдельных частей, ограниченных физическими поверхностями раздела — **фаз**.



Число компонентов **K** равно разности чисел различных веществ в системе и независимых реакций между ними.

1. Правило фаз Гиббса-Коновалова

Например, в системе диссоциирующего карбоната кальция (рис. 1) есть CaCO_3 , CaO и CO_2 , между которыми возможна реакция:

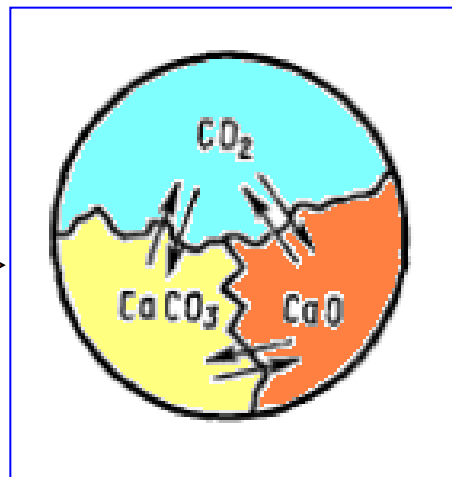
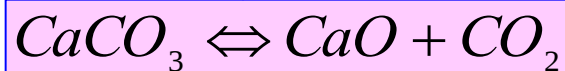


Рис. 1 - Система диссоциирующего карбоната кальция



Следовательно, для построения данной системы достаточно взять только два вещества, так как третье получится по уравнению реакции:

$$K = 3 - 1 = 2$$

1. Правило фаз Гиббса-Коновалова

Число компонентов называется число различного вида молекул, необходимое и достаточное для построения данной системы.

Параметры состояния гетерогенных систем — температура T , давление p и концентрации всех компонентов во всех фазах, если они имеют сложный состав.

Общее условие равновесия гетерогенных систем — равновесие между всеми их частями — фазами

Условия равновесия остаются прежними, т. е. при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$

$$dG \rightarrow 0; G \rightarrow G_{\min}$$

1. Правило фаз Гиббса-Коновалова

Однако условие равновесия гетерогенной системы зависит также от ее строения – **числа фаз и числа компонентов**. Это устанавливает связи между параметрами равновесия.

Эта связь между параметрами равновесия и строением системы выражается **правилом фаз Дж. В. Гиббса и Д. П. Коновалова**, пришедшего к тому же выводу, независимо от работ Гиббса:

$$C = K + 2 - \Phi$$

где C — число степеней свободы или параметров, которым можно задавать произвольные значения без изменения числа фаз в системе;
 K — число компонентов; Φ — число фаз в системе.

1. Правило фаз Гиббса-Коновалова

7

Пример применения правила фаз

Рассмотрим систему из меди, оксида меди (I), оксида меди (II) и кислорода (рис. 2).

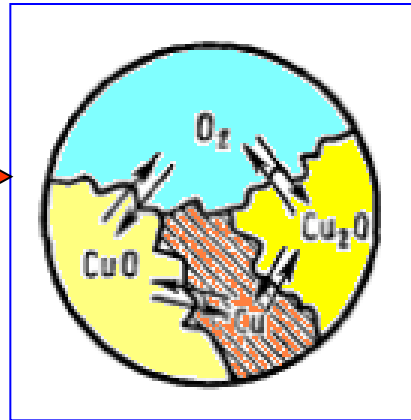
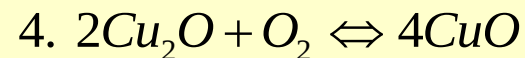
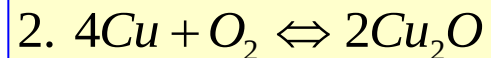
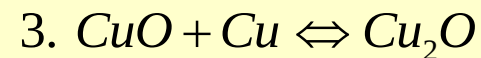
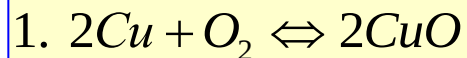


Рис. 2 – Система оксидов меди, меди и кислорода

В системе возможны реакции:



1. Правило фаз Гиббса-Коновалова

Из этих реакций только первые две независимы, а поэтому число компонентов $K=4-2=2$ (кислород и медь). Число фаз в системе — 4.

Число степеней свободы
 $C = 2+2-4 = 0$.

Такие системы называются *инвариантными* и могут существовать только при определенных температуре и давлении.

В данном случае при повышении температуры пройдет реакция 3 и CuO как фаза исчезнет, а при понижении температуры исчезнет Cu_2O по реакции 4.

1. Правило фаз Гиббса-Коновалова

9

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Равновесие обратимых химических реакций, протекающих в гетерогенных системах, также рассчитывают, исходя из общих условий равновесия:

при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ $\Delta G \rightarrow 0$, $G \rightarrow G_{\min}$.

Однако в отличие от гомогенных систем для гетерогенных константы равновесия обычно выражаются в парциальных давлениях K_p и не содержат парциальных давлений твердых или жидких (конденсированных) фаз, если эти фазы представляют собой чистые вещества постоянного состава.

1. Правило фаз Гиббса-Коновалова

Пример. Восстановление оксида железа FeO оксидом углерода CO (рис. 3) происходит по реакции:

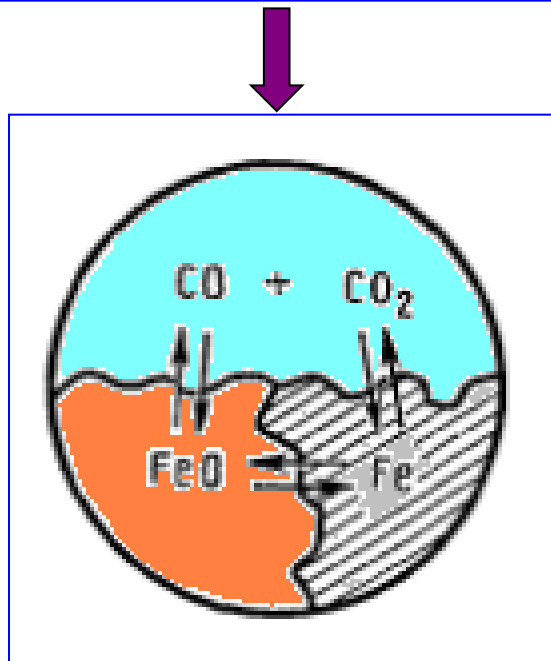
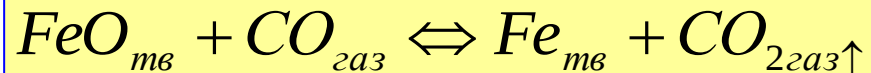


Рис. 3 – Система восстановления оксида железа оксидом углерода



1. Правило фаз Гиббса-Коновалова

В этой системе будет три фазы, число компонентов равно трем (4-1), а число степеней свободы


$$C = K + 2 - \Phi = 3 + 2 - 3 = 2$$

Параметры равновесия: T , p_{CO} , p_{CO_2} , а выражение для константы равновесия будет записано так:


$$K_p = p_{CO_2} / p_{CO} = f(T)$$

1. Правило фаз Гиббса-Коновалова

Так как реакция идет без изменения числа газовых молей и константа безразмерная, заменим отношение парциальных давлений отношением объемных долей:


$$K_p = (\%CO_2)/(\%CO) = f(T)$$

Зависимость состава газовой атмосферы от температуры найдем из уравнения стандартного изменения энергии Гиббса:


$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT[(\%CO_2)/(\%CO)]$$

1. Правило фаз Гиббса-Коновалова

для температуры 1000 К $\Delta G^0 = -4560$ Дж ($\Delta G < 0$), определим состав газовой атмосферы:

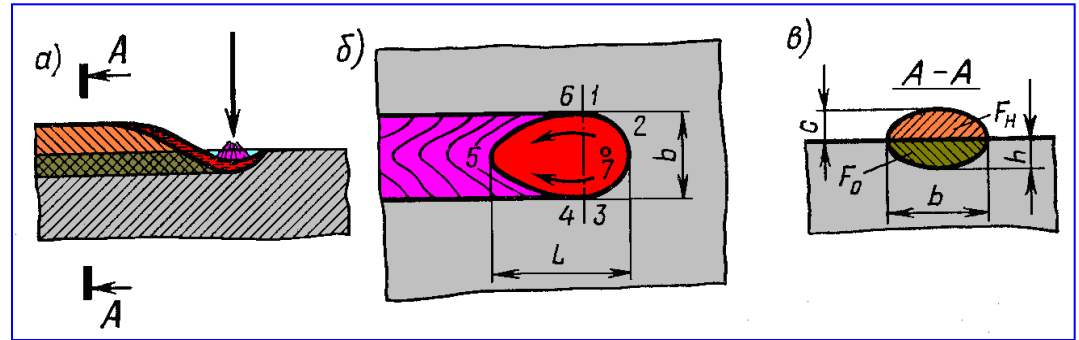
$$\lg \frac{(\%CO_2)}{(\%CO)} = \frac{-\Delta G^0}{R \cdot 2,3T} = \frac{4560}{8,31 \cdot 2,3 \cdot 1000} = 0,2382$$

$$(\%CO_2)/(CO) = 1,73$$

или 36,63% CO и 63,37% CO₂

2. Сварочная ванна.

В результате воздействия сварочных источников тепла основной металл расплавляется. Металл ограничиваемый изотермической поверхностью $T = T_{пл}$, образует ванну расплавленного металла – сварочную ванну.



Сварочная ванна разделяется на головную (рис. б) 1 - 2 - 3 и хвостовую 4 - 5 - 6 (заднюю) части. После затвердевания ванны образуется металл шва.

Поперечное сечение переплавленного металла делят на площадь наплавки F_H и площадь провара (проплавления) основного металла F_0 .

2. Сварочная ванна.

15

Доля основного металла в шве может быть рассчитана по выражению


$$\gamma = F_0 / (F_0 + F_H)$$

Доля наплавленного металла


$$1 - \gamma = F_H / (F_0 + F_H)$$

Очертания зоны наплавки характеризуется коэффициентами формы валика $\psi_B = b/c$ и полноты валика $\mu_B = F_H/bc$, где c – величина усиления шва.

Очертания зоны проплавления основного металла характеризуются коэффициентом формы проплавления $\psi_{пр} = b/h$ или обратной ему величиной – относительной глубиной проплавления, т.е. h/b , а также коэффициентом полноты проплавления $\mu = F_0 / bh$, где b и h – соответственно ширина и глубина проплавления.

2. Сварочная ванна.

16

Строгих методов расчета всех основных размеров сварочной ванны и шва нет. Но приближенные методы расчета возможны по методам расчета температурных полей.

$$L = \frac{q}{2\pi\lambda T_{пл}}$$

Для сосредоточенного источника тепла на полубесконечном теле длина ванны может быть определена

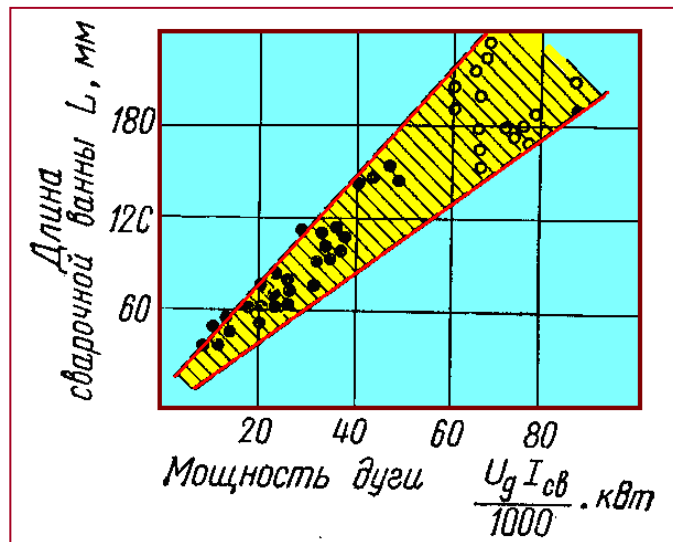
$$L = kq$$

Так как при сварке определенного материала λ и $T_{пл}$ являются постоянными, то тогда

2. Сварочная ванна.

При электрической дуговой сварке тепловая мощность q пропорциональна произведению силы сварочного тока на напряжение дуги.

$$L = k(I_{св} U_{д} / 1000)$$



Зависимость, по экспериментальным данным Н.Н. Рыкалина и К.В. Любавского

Значение коэффициента k при ручной сварке углеродистых сталей составляет 1,7-2,3 мм/кВА, а при автоматической сварке под флюсом – 2,8-3,6 мм/кВА.

2. Сварочная ванна.

18

Ширина проплавленной
зоны при $b = 2r$ для
точечного источника на
массивном теле
приблизительно опреде-
лится уравнением



$$b = 2 \sqrt{\frac{2q}{\pi e c \rho T_{пл}}} = 0,968 \sqrt{\frac{q}{c \rho v T_{пл}}}$$

Коэффициент формы
ванны $\varphi = L/b$ – соот-
ношение длины ванны
к ее ширине



$$\varphi = \frac{1}{4\lambda} \sqrt{\frac{e c \rho}{2\pi T}} \sqrt{q v} = A \sqrt{q v}$$

где A – постоянный коэф-
фициент для определен-
ного свариваемого металла.

2. Сварочная ванна.

19

При точечном источнике
на полубесконечном теле
глубина проплавления

$h = b/2$. Тогда и $b = 2h$,
а из $L = \varphi b = 2\varphi h$
получим


$$h = q / (4\pi\lambda T\varphi)$$

Глубина проплавления пропорциональна тепловой мощности

Учитывая, что при дуговой сварке напряжение дуги изменяется в небольших пределах, можно считать, что глубина провара применительно к точечному источнику, действующему на полубесконечное тело, примерно пропорциональна силе сварочного тока $h = BI$.

При сварке низколегированных сталей B обычно составляет 1/80 – 1/100 мм/А.

2. Сварочная ванна.

20

Площадь поперечного сечения наплавленного металла F_H может быть получена из общего количества наплавленного металла m_H в единицу времени (г/с):

$$m_H = \rho v F_H$$

Количество наплавленного металла зависит от характеристик свариваемого и присадочного металлов, способа и режима сварки.

При сварке плавящимся электродом это величина определяется через коэффициент наплавки α г/(А*час), зависимость которого от режима при конкретных сварочных материалах для большинства случаев устанавливается экспериментально.

$$m_H = I \alpha_H / 3600$$

Используя предыдущее выражение для m_H

$$F_H = I \alpha_H / 3600 \rho v$$

3. Процессы кристаллизации при сварке

Кристаллизация металла в сварочной ванне протекает в специфических условиях:

1. Металл ванны находится под одновременным воздействием как источника тепла, так и охлаждающих стенок ванны. При этом фронт кристаллизации связан с перемещением источника тепла.

2. Распределение температуры по объему металла ванны неравномерно.

3. Кристаллизация металла осуществляется с большими средними скоростями роста кристаллов.

3. Процессы кристаллизации при сварке

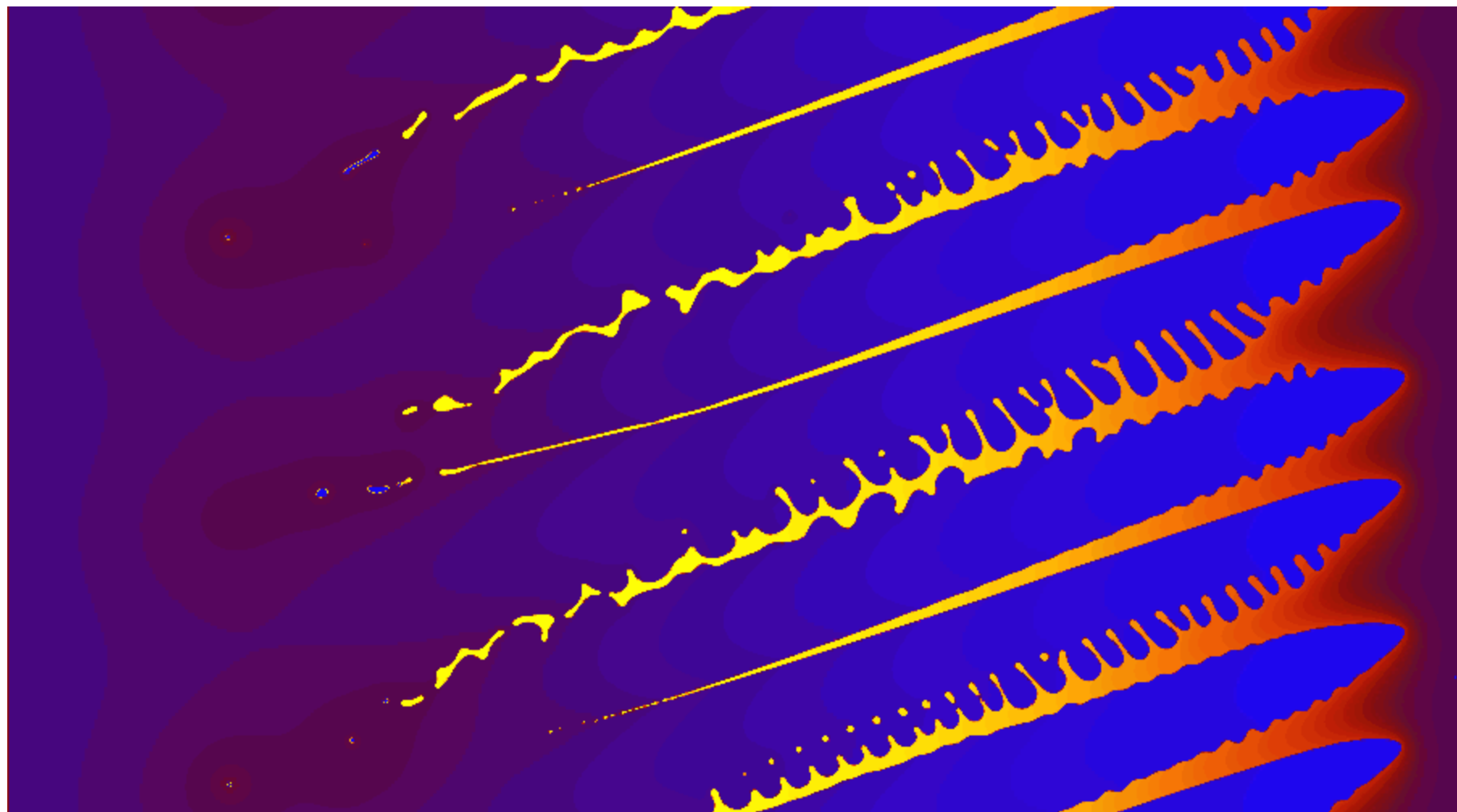
Наличие большого градиента температур в сварочной ванне исключает появление центров кристаллизации в средней части ванны и кристаллы растут только от периферии – от границы сплавления ванны с нерасплавленным, твердым металлом.

$$V_k = V_{св} \cos \alpha$$

где α – угол между направлением сварки и перпендикуляром к границе раздела фаз.

Скорость роста кристаллов неодинакова. Изменение скорости роста кристаллов при его прорастании от границы сплавления до центра ванны определяется зависимостью:

Таким образом, характер изменения скорости роста кристаллов в сварочной ванне от периферии к центру иной, чем в слитке: происходит не замедление в росте, а увеличение скорости роста от минимальной у границы сплавления до максимальной у центра ванны (шва).

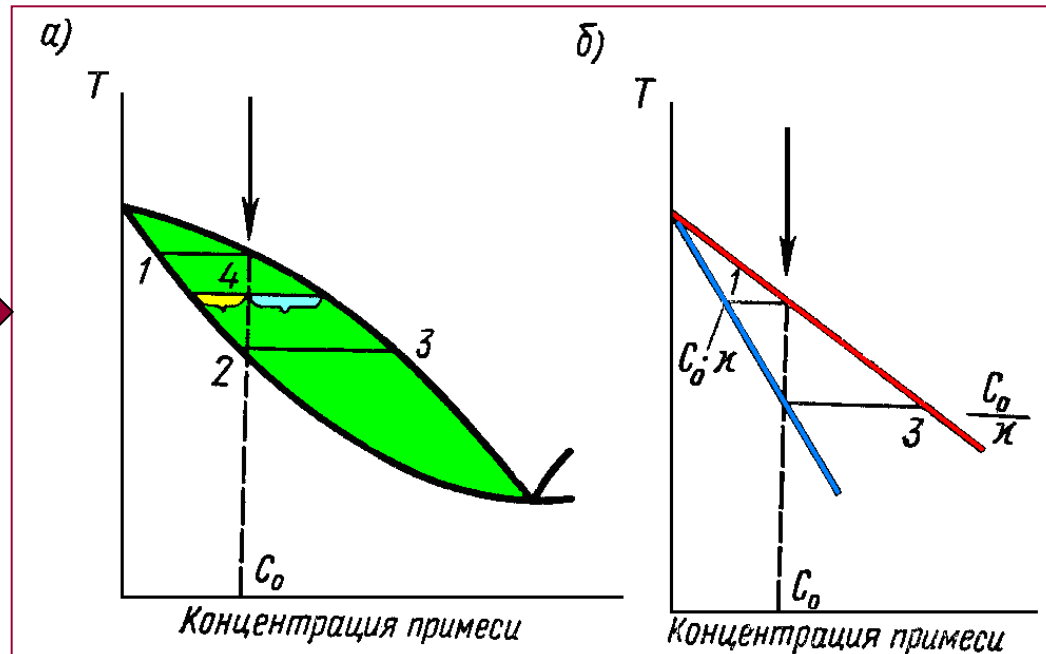


3. Процессы кристаллизации при сварке

Процессу кристаллизации сплавов сопутствуют получение неоднородного состава в различных объемах образовавшегося твердого металла в связи с ликвацией при затвердевании.

Ликвация вызывается различной растворимостью примеси (легирующей добавки) в твердой и жидкой фазах основы сплава.

Из диаграмме состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой (основа сплава – примесь) при снижении температуры жидкого сплава с исходной концентрацией примеси C_0 первые кристаллы будут иметь состав, отвечающей точке 1.



3. Процессы кристаллизации при сварке

В момент снижения температуры до солидуса (точка 2) остающаяся жидкость имеет состав 3. При температуре между ликвидусом и солидусом (точка 4) соотношение между количествами твердой и жидкой фаз определяется правилом рычага.

Применительно к равновесным условиям связь между составами 1 и 3 определяется коэффициентом ликвации χ (б). Чем больше χ отличается от единицы, тем сильнее состав первых кристаллов отличается от жидкости, затвердевающей в последнюю очередь.

Равновесные коэффициенты ликвации различных элементов в железе

Элемент примесь в железе	S	P	C	Cu	Si	M ₀	Ni	Cr	W
Значение	0,05	0,07	0,13	0,56	0,66	0,70	0,80	0,95	0,95
Общая характеристика	Сильно ликвирующие			Ликвирующие			Слабо ликвирующие		

Задание для самостоятельного изучения:



Стандартное изменение энергии Гиббса

Теория сварочных процессов: Учеб. для вузов по спец. «Оборуд. и технология сварочн. пр-ва» // В.Н. Волченко, В.М. Ямпольский, В.А. Винокуров и др.;
Под ред. В.В. Фролова. – М.: Высш. Шк., 1988. – (С. 272-273 с.)





Кафедра технології металлов и матеріалоповедення

Лузан Сергей Алексеевич

E-mail: khadi.luzan@gmail.com

г. Харьков, ул. Петровского, 25, ХНАДУ, КАФЕДРА ТМ и М

Тел. 097-174-19-15