

УДК 621.791.92

Кассов В. Д., Гавриш П. А., Куший А. М.

## МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПРАКТИЧЕСКИМ РАСЧЕТАМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ СВАРОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

При сварке взаимодействие носит гетерогенный характер, а многие реакции идут в диффузионном режиме. В таких условиях изменения в составе металла шва определяются главным образом временем и скоростью реагирования. Вместе с тем, разработка новых технологических сварочных сред и оптимизация уже известных процессов невозможны без термодинамической оценки процессов, протекающих в соответствующих системах [1].

Применение термодинамических методов для подобного исследования химических реакций между металлической, газовой и шлаковой фазами дает возможность установить, какие из реакций в рассматриваемой системе при заданных температуре, давлении и концентрациях могут протекать самопроизвольно, каково положение равновесия, и как следует изменить условия, чтобы процесс протекал в нужном направлении в нужной степени [2–3].

Целью работы является разработка методики расчета термодинамических свойств фаз, параметров реакций и равновесного состояния системы, которая позволит провести моделирование закономерностей протекания процессов в сварочных средах при разработке новых сварочных материалов, имеющих в своем составе нетрадиционные углеродсодержащие ингредиенты.

Термодинамические параметры реакций определяются термодинамическими свойствами веществ, участвующих в реакции. Важнейшими из этих свойств являются внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$ , изобарно – изотермический  $G$  и изохорно-изотермический  $F$  потенциалы, теплоемкость  $C$ . Использование этих величин для характеристики химических свойств веществ и параметров химических реакций позволяет количественно отражать влияние внешних факторов на равновесия и моделировать последние в различных условиях, представляющих интерес для тех или иных технологических процессов.

Самопроизвольно любая система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое. При постоянных температуре и давлении такой переход всегда сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала системы  $\Delta G$ , который уменьшается до момента достижения системой равновесного состояния. Согласно равенству:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S . \quad (1)$$

Самопроизвольному течению процесса способствуют большие отрицательные значения  $\Delta H$  и большие положительные значения  $\Delta S$ . Для не слишком сложных реакций первый фактор отражает обычное повышение энергетической устойчивости системы при уменьшении запаса ее внутренней энергии, а второй – отражает тенденцию к усилению процессов диссоциации на более простые частицы и дегазации под действием теплового движения. В реакциях, которые приближают систему к состоянию равновесия, эти два фактора действуют в противоположных направлениях, и общее течение процесса определяется действием преобладающего из них [4–6].

Таким образом, задача моделирования равновесия в системе, в которой происходит химическое превращение компонентов, может быть разбита на несколько отдельных подзадач, совместное и правильное решение которых может обеспечить корректность выводов и установление эффективных путей воздействия на протекающие в системе процессы.

Первой из таких подзадач является необходимость описания термодинамических свойств компонентов системы и фаз, которые эти компоненты образуют. В общем случае для

решения этой проблемы требуется учет не только термодинамических свойств чистых веществ, но и построение моделей, адекватно описывающих свойства образующихся растворов, а также возможность учета изменения параметров системы при переходе веществ в метастабильные состояния под действием технологических факторов и сред. В частности, при моделировании процессов сварочного производства необходимо учитывать возможность переохлаждения металлической ванны ниже равновесных температур кристаллизации.

Второй подзадачей является проблема расчета термодинамических параметров протекающих в системе процессов. Для этого могут быть использованы имеющиеся в литературе данные о термодинамических параметрах взаимодействия чистых компонентов системы, но решение этой подзадачи в общем случае требует учета образования между ними растворов.

Третья, и наиболее сложная подзадача, заключается в нахождении параметров равновесия системы. Особенно усложняется процесс ее решения, если в системе возможно одновременное протекание нескольких конкурирующих процессов, сопровождающихся межфазным переходом компонентов. А именно таковыми и являются процессы, протекающие в сварочном шве.

В настоящей работе, на основании критического анализа современных литературных данных и справочной информации, рассмотрены возможные пути решения этих подзадач.

Повышение интереса к химии высоких температур, а именно к этой категории относятся протекающие в ходе сварки химические процессы, привело к усиленному изучению термодинамических свойств веществ при высоких и очень высоких температурах. При рассмотрении термодинамических свойств веществ, принимающих участие в процессах при постоянном давлении, наиболее часто используют данные об их теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$ . При этом на основе данных о температурной зависимости теплоемкости определяется влияние температуры на остальные термодинамические свойства.

Зависимость теплоемкости от температуры в настоящее время часто выражают уравнениями вида:

$$C_p = a_0 + a_1T + a_2T^{-2}, \quad (2)$$

или:

$$C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2. \quad (3)$$

Подобная информация в сочетании с соответствующими соотношениями химической термодинамики и справочными данными о стандартных энтальпиях  $H_{298}^0$  и стандартных энтропиях  $S_{298}^0$  образования веществ, служит основанием для расчета термодинамических свойств веществ при различных температурах:

$$G_T = H_T - T \cdot S_T; \quad (4)$$

$$H_T = H_{298}^0 + a_0(T - 298) + \frac{1}{2}a_1(T^2 - 298^2) + \frac{1}{3}a_2(T^3 - 298^3) - a_{-2}(T^{-1} - 298^{-1}); \quad (5)$$

$$S_T = S_{298}^0 + a_0 \ln \frac{T}{298} + a_1(T - 298) + \frac{1}{2}a_2(T^2 - 298^2) - \frac{1}{2}a_{-2}(T^{-2} - 298^{-2}). \quad (6)$$

Однако следует учитывать, что каждое из уравнений для теплоемкости (2), изобарно-изотермический или (3) относятся к определенному фазовому состоянию данного вещества. Поэтому уравнения (5) и (6) могут применяться без дополнительных усложнений только для веществ, которые в рассматриваемом температурном интервале не претерпевают изменения агрегатного состояния или полиморфных превращений. В противном случае следует учесть

тепловой эффект, изменение энтропии фазового перехода и изменение температурного хода теплоемкости в точке фазового перехода, что усложняет расчет. В последнее время в справочных изданиях собрано достаточное количество информации, позволяющей проводить подобные расчеты термодинамических свойств широкого круга веществ в широком интервале температур.

Наряду с этим, широкое использование ЭВМ при расчетах термодинамических функций методами статистической термодинамики, выявление закономерностей, связанных с составом и строением веществ, а так же развитие рядом термодинамических банков новых подходов к проблеме моделирования химических и фазовых равновесий, позволили предложить современный вариант решения рассмотренной выше задачи. В его основу положено описание изобарно-изотермического потенциала каждого элемента в каждой из стабильных или метастабильных фаз, которые он может образовывать в чистом состоянии или в соединениях с другими элементами [6–7]. Потенциал вещества представляется как температурный степенной ряд типа:

$$G = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln(T) + \sum d \cdot T^n, \quad (7)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  – коэффициенты;  $n$  – целое число.

Из этого выражения могут быть получены уравнения температурной зависимости других свойств:

$$S = -b - c - c \cdot \ln(T) - \sum n \cdot d \cdot T^{n-1}; \quad (8)$$

$$H = a - c \cdot T - \sum (n-1) \cdot d \cdot T^n; \quad (9)$$

$$C = -c - \sum n \cdot (n-1) \cdot d \cdot T^{n-1}. \quad (10)$$

Число выражений (7) и связанных с ним выражений (8)–(9) для каждой фазы каждого элемента удовлетворяет требованию охвата всего интересующего при практических расчетах интервала температур. В некоторых случаях к выражению (7) могут быть добавлены специальные слагаемые для учета вклада связанного с изменением давления в системе  $G_{pres}$  и магнитного вклада в свободную энергию  $G_{mag}$  [2, 5–6].

Данные для каждой фазы представлены в виде изобарно-изотермического потенциала отнесенного к стандартному состоянию элемента («Standard Element Reference») и обозначаются как  $G-H_{SER}$ . В качестве стандартного состояния элемента, как правило, выбирается фаза стабильная при 298 К и давлении  $10^5$  Па. Подобная база данных на сегодняшний день разработана для 78 элементов [4] и рекомендована SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) в качестве наиболее исчерпывающей, самосогласованной и авторитетной для расчетов в области неорганической химии и металлургии. Поэтому в дальнейшем, при вычислениях термодинамических свойств веществ, мы будем отдавать предпочтение информации, представленной именно в ней. Ранее уже отмечалась необходимость корректного описания термодинамических свойств фаз, представляющих собой растворы. Для таких фаз в рамках использованного нами подхода предусмотрено описание изобарно-изотермического потенциала  $G^\Phi$ , как состоящего из трех частей: аддитивной составляющей  $G^{add}$ , идеальной составляющей  $G^{id}$  и избыточной части  $G^E$ :

$$G^\Phi = G^{add} + G^{id} + G^E. \quad (11)$$

Аддитивная составляющая соответствует свободной энергии механической смеси компонентов, находящихся в определенных количествах при интересующей температуре:

$$G^{add} = \sum x_i \cdot (G - H_{SER})_I, \quad (12)$$

где  $x_i$  – мольные доли компонента в растворе.

Идеальная составляющая  $G^{id}$  соответствует изменению свободной энергии при образовании одного моля идеального раствора и равна:

$$G^{id} = R \cdot T \cdot \sum x_i \cdot \ln(x_i), \quad (13)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Наиболее трудной для аналитического описания является величина третьего вклада –  $G^E$ , характеризующего отклонение свойств раствора от идеальности. Как правило, для адекватной оценки его величины требуется наличие экспериментальных калориметрических данных о теплоте взаимодействия компонентов растворов или экспериментальных данных о термодинамических активностях компонентов  $a_i$ :

$$G^{id} + G^E = R \cdot T \cdot \sum a_i \cdot \ln(a_i). \quad (14)$$

Во многих случаях удовлетворительное описание свойств растворов можно достигнуть, используя некоторые упрощенные представления об их свойствах, например, модель регулярного раствора или широко развитый в металлургических расчетах аппарат параметров взаимодействия. В некоторых случаях вкладом  $G^E$  при проведении соответствующих расчетов можно пренебречь. В основу оценки влияния температуры на термодинамические свойства процесса положено представление об изменении теплоемкости системы в ходе его протекания. В соответствии с уравнениями (2) и (3) изменение теплоемкости в результате протекания реакции равно:

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_{-2} T^{-2}, \quad (15)$$

где  $\Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_{-2}$  – алгебраические суммы коэффициентов при одинаковой степени  $T$  в (2) и (3).

Например, для первого коэффициента:

$$\Delta a_0 = \sum (k_i \cdot \Delta a_{0,i})_{кон} - \sum (k_i \cdot \Delta a_{0,i})_{нач}, \quad (16)$$

где  $k_i$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, а первая и вторая сумма соответствуют продуктам реакции и исходным веществам.

Искомые зависимости для энтальпии  $\Delta H^o_T$  и энтропии  $\Delta S^o_T$  реакции в явном виде в пределе диапазона температур, охватываемого уравнениями (2) и (3) примут вид:

$$\Delta H^o_T = \Delta H^o_{T_1} + \Delta a_0 (T - T_1) + \frac{1}{2} \Delta a_1 (T^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta a_2 (T^3 - T_1^3) - \Delta a_{-2} (T^{-1} - T_1^{-1}); \quad (17)$$

$$\Delta S^o_T = \Delta S^o_{T_1} + \Delta a_0 \ln \frac{T}{T_1} + \Delta a_1 (T - T_1) + \frac{1}{2} \Delta a_2 (T^2 - T_1^2) - \frac{1}{2} \Delta a_{-2} (T^{-2} - T_1^{-2}); \quad (18)$$

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_{T_1} - T \Delta S^o_{T_1} + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad \text{или}$$

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_{T_1} - T \Delta S^o_{T_1} - T \int_{T_1}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_1}^T \Delta C_p dT. \quad (19)$$

Подставив в выражение (19) уравнение (14) и вынося из-под интегралов постоянные коэффициенты  $\Delta a_0$ ,  $\Delta a_1$ ,  $\Delta a_2$ ,  $\Delta a_{-2}$ , получим:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 = & \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \Delta a_0 \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} - \Delta a_1 T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} - \Delta a_2 T \times \\ & \times \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} - \Delta a_{-2} T \int_{298}^T T^2 dT - \Delta a_{-2} T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} - \Delta a_{-2} T \int_{298}^T T^{-2} dT. \end{aligned} \quad (20)$$

При различных расчетах, в частности при расчетах термодинамических свойств металлургических реакций, широко используются различной степени приближения. Полагают [4], что зависимость  $\Delta G^0$  для различных реакций с достаточной точностью выражается формулой:

$$\Delta G^0 = M + N \cdot T, \quad (21)$$

где  $M$  и  $N$  – близки к средним значениям тепловых эффектов и изменения энтропии для соответствующих реакций.

По нашему мнению, на сегодняшний день, когда накоплено достаточное количество экспериментальной информации о термодинамических параметрах веществ и их изменениях в ходе процессов, нецелесообразно использовать какие-либо упрощения, которые могут повлиять на точность проводимых расчетов. Важнейшим этапом в определении положения химического равновесия в системе является расчет константы равновесия  $K$ , выражающей связь между активностями концентрациями или парциальными давлениями компонентов реакции. Константы равновесия химических реакций определяются непосредственно по экспериментальным данным или рассчитываются по уравнению:

$$R \cdot T \cdot \ln K = -\Delta H_T^0 + T \cdot \Delta S_T^0. \quad (22)$$

Согласно уравнениям (17) и (18) зависимость логарифма константы равновесия от температуры может быть выражена следующим образом:

$$\begin{aligned} R \ln K = & -\frac{\Delta H_{298}^0}{T} + \Delta S_{298}^0 + \Delta a_0 \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} - \Delta a_1 \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} - \Delta a_2 T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} + \\ & + \Delta a_2 \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} - \Delta a_{-2} T \int_{298}^T T^2 dT + \Delta a_{-2} T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} - \Delta a_{-2} T \int_{298}^T T^{-2} dT. \end{aligned} \quad (23)$$

На основании значений константы равновесия и фактических концентраций реагирующих веществ может быть рассчитано изменение изобарно-изотермического потенциала системы при ее изотермическом переходе из данного состояния в равновесное:

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{\prod n_{i\text{кон}}^{K_i}}{\prod n_{i\text{нач}}^{K_i}} - \ln K \right), \quad (24)$$

где  $\prod n_{i\text{кон}}^{K_i}$  и  $\prod n_{i\text{нач}}^{K_i}$  – произведения фактических концентраций исходных веществ и продуктов реакции, возведенных в степени, равные соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

В металлургических системах обычно присутствуют одновременно несколько фаз, в которых возможно параллельное протекание нескольких реакций. Традиционно, для выяснения

направления протекания процесса и установления преобладающих компонентов в равновесной системе используется подход, при котором анализируются частные равновесия реакций. При этом основными параметрами, сравнение которых позволяет сделать вывод, к чему будет стремиться равновесие в сложной системе, являются изменения изобарно-изотермического потенциала частных реакций и величины соответствующих констант равновесия. Вместе с тем, эта задача может иметь точное решение [1–3, 6]. В его основе лежит известное положение о том, что сложное равновесие достигается лишь при одновременном достижении в системе всех возможных частных равновесий. При этом система характеризуется минимальным значением изобарно-изотермического потенциала, а парциальные изотермические потенциалы каждого компонента в каждой фазе равны, и тем самым выполняется условие фазового равновесия.

С математической точки зрения задача сводится к нахождению минимума изобарно-изотермического потенциала системы [7]:

$$G^{sist} = \sum n_i \cdot (G - H_{SER})_i + R \cdot T \sum n_i \cdot \ln(p_i) + \sum R \cdot T \sum a_i \cdot \ln(a_i), \quad (25)$$

где  $n_i$  – числа молей компонентов;  $p_i$  – парциальные давления газообразных компонентов;  $a_i$  – активности компонентов находящиеся в растворе.

В выражении (25) первое слагаемое характеризует вклад в энергию системы от составляющих ее элементов и веществ, второе слагаемое характеризует взаимодействие компонентов в газовой фазе, третье слагаемое описывает термодинамические свойства каждого из образующихся в системе растворов. Для решения подобной задачи необходимо задаться исходными количествами исходных веществ, температурой и давлением в системе, а так же ограничить число возможных частных равновесий.

## ВЫВОДЫ

Изложенная методика расчета термодинамических свойств фаз, параметров реакций и равновесного состояния системы реализована в компьютерной термодинамической базе данных FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics), в частности, в ее расчетных модулях COMPOUND, REACTION и EQUILIBRIUM. Использование этого программного продукта позволило провести моделирование закономерностей протекания процессов в сварочных средах при разработке новых сварочных материалов, имеющих в своем составе нетрадиционные углеродсодержащие ингредиенты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Суриц А. Л. Термодинамика высокотемпературных процессов : справочник / А. Л. Суриц. – М. : Металлургия, 1985. – 288 с.
2. Гавриш П. А. Засади для створення термодинамічної моделі системи  $\text{Cu-Fe-C-O}$  з метою оптимізації процесу зварювання міді та сталі / П. А. Гавриш // Вісник ВІП : Вінниця. – 2005. – № 5. – С. 80–81.
3. Гавриш П. А. Уточнення метастабільних фазових состояний и термодинамических свойств, взаимодействующих компонентов при сварке меди и стали : сб. научных трудов по материалам научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2007», Одеса 1–13 октября, 2007 / П. А. Гавриш. – Т 2. – С. 46–49.
4. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements / A. T. Dinsdale // CALPHAD. – 1991. – Vol. 15(4). – P. 317–425.
5. Гавриш П. А. Термодинамические особенности взаимодействия меди и железа в сварочной ванне / П. А. Гавриш, М. А. Турчанин // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. – 2006. – № 2 (4). – С. 75–78.
6. Казачков Е. А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е. А. Казачков. – М. : Металлургия, 1988. – 287 с.
7. Thompson W. T. Extension to SOLGASMIX for Interactive Calculations with the FACT Thermodynamic Database / W. T. Thompson, A. D. Pelton, C. W. Bale // CALPHAD. – 1983. – Vol. 7(2). – P. 113–124.