



ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА В СВАРОЧНЫХ АЭРОЗОЛЯХ

О. Г. ЛЕВЧЕНКО, О. Н. БЕЗУШКО

ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ. 03680, г. Киев, ул. Боженко, 11, E-mail: office@paton.kiev.ua

Выполнены термодинамические исследования вероятности образования токсичных соединений хрома в составе аэрозолей, образующихся при дуговой сварке высоколегированных сталей покрытыми электродами. Определена возможность протекания химических реакций, приводящих к образованию токсичных соединений хрома в сварочных аэрозолях. Показано, что в зоне сварочной дуги в интервале температур от 1100 до 3000 К образование соединений шестивалентного оксида хрома маловероятно. Расчетами установлено, что введение в состав сварочных электродов титана, кремния, марганца и алюминия препятствует образованию CrO_3 . Библиогр. 9, табл. 1, рис. 3.

Ключевые слова: сварочные аэрозоли, вредные вещества, термодинамика, вероятность, химические реакции, шестивалентный хром

Энергия, которая выделяется в приэлектродной зоне сварочной дуги, расходуется не только на расплавление материалов, но и на их испарение, в результате чего образуется сварочный аэрозоль (СА), загрязняющий воздух рабочей зоны. До настоящего времени процессы образования СА мало исследованы из-за сложных физических, химических, физико-химических и других процессов, протекающих в зоне сварочной дуги. Для разработчиков сварочных материалов особый интерес представляет определение возможности снижения содержания хрома в составе СА при дуговой сварке высоколегированных хромоникелевых сталей.

Как известно [1], в СА хром может присутствовать в трехвалентном состоянии в виде Cr_2O_3 и в шестивалентном — в виде CrO_3 , а также в форме хроматов и бихроматов калия и натрия (K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Согласно ГОСТ 12.1.005–88 для трехвалентного хрома регламентирована предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны, составляющая 1 мг/м^3 , а для шестивалентного — $0,01 \text{ мг/м}^3$, т.е. шестивалентный хром может оказывать на организм человека вредное воздействие в 100 раз большее, чем трехвалентный хром. Соответственно, шестивалентный хром относится к вредным веществам первого класса опасности (чрезвычайно опасным), трехвалентный — третьего класса (умеренно опасным). Таким образом, при сварке хромоникелевых сталей определяющим токсичным компонентом СА является шестивалентный хром.

Целью работы является оценка возможности и условий образования оксидов хрома в составе СА.

Для определения вероятности и условий равновесия реакции использовали термодинамическую функцию Гиббса [2]. Изменение изобарного

потенциала в стандартных условиях при заданной температуре определяют уравнением (1)

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

где ΔH°_T , $T\Delta S^\circ_T$ — значение изменения энтальпии и энтропии при температуре T , соответственно.

Произведение $T\Delta S$, называемое связанной энергией, отображает ту часть энергии системы, которая не может быть преобразована в полезную работу. Поскольку энтальпия представляет собой полный запас энергии, разница $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ отражает ту часть энергии, которая может быть преобразована в полезную работу в направлении движения системы к равновесию. Поскольку при этом запас энергии уменьшается, т.е. $G_2 < G_1$, то при произвольном протекании процесса $\Delta G^\circ = G_1 - G_2 < 0$. Чем больше уменьшается ΔG° , тем более необратимо протекает процесс в сторону образования продуктов реакции.

Для расчета ΔG° реакций, протекающих в зоне сварки при высоких температурах, использовали приближенный метод [3], который заключается в том, что при расчете ΔG° энтальпию и энтропию, характерных для реакции, принимают как независимые от температуры и которые меняются только в результате их агрегатных или полиморфных преобразований. Это оправдано тем, что величину ΔG° определяют для оценки термодинамической вероятности реакции и степени ее удаления от равновесия или для сравнения вероятности нескольких реакций, которые могут протекать в одной системе. Полученная при этом небольшая погрешность в расчетах принципиально не влияет на результаты термодинамического анализа. Расчетные уравнения в этом случае имеют вид:

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} \pm L_1 \pm L_2 \pm \dots \pm L_n, \quad (2)$$

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} \pm L_1/T_1 \pm L_2/T_2 \pm \dots \pm L_n/T_n, \quad (3)$$



где L_1, L_2, L_n — соответствующие значения теплоты преобразования, кДж/моль; T_1, T_2, T_n — температуры фазовых превращений участников реакции, К.

Благодаря принятому допущению не только упрощается расчет ΔG , но и появляется возможность просто и наглядно изобразить зависимость ΔG_T от температуры. Если нет преобразований участников реакции, то зависимость выражается прямой линией, а если есть, то зависимость $\Delta G_T = f(T)$ принимает вид ломаной линии с перегибами при температурах преобразования.

Изменение энтальпии в интервале температур, а также соответствующих фазовых превращений имеет вид

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_T^{298} + \int_{298}^{T_1} \Delta C_{p1} dT \pm L_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p2} dT \pm L_2 + \dots + \int_{T_n}^T \Delta C_{p(n+1)} dT, \quad (4)$$

где $\Delta C_{p1}, \Delta C_{p2}, \Delta C_{p(n+1)}$ — изменение теплоемкости в ходе реакции для различных интервалов температур, Дж/(К·моль).

Энтропия дает ключ для определения возможности или невозможности термодинамического процесса. Изменение энтропии при нагревании вещества от комнатной температуры до T , а также при фазовом и агрегатном изменении состояния вещества, имеет вид:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_1} \frac{\Delta C_{p1} dT}{T} \pm \frac{L_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_{p2} dT}{T} \pm \frac{L_2}{T_2} + \dots + \int_{T_n}^T \frac{\Delta C_{p(n+1)} dT}{T}, \quad (5)$$

где T_1, T_2, T_n — температура полиморфных превращений, плавления и кипения, соответственно.

В случае равновесной реакции соотношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ является величиной постоянной при неизменной температуре, которая называется константой равновесия. Таким образом, константа равновесия зависит только от температуры: $K = f(T)$. Уравнения

для расчета константы равновесия реакции получают преобразованием уравнения Ван-Гоффа [4]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (6)$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К)

$$\ln K = -\Delta G^0/RT = -(\Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0)/RT. \quad (7)$$

После замены натурального логарифма на десятичный и подстановки числового значения газовой постоянной R получим:

$$\lg K = -\Delta H_T^0/19,1T + \Delta S_T^0/19,1. \quad (8)$$

Определив изменение энтальпии и энтропии в ходе реакции при определенной температуре, можно рассчитать константу равновесия реакции.

Для анализа состава СА, в частности, вида соединений хрома, которые могут образовываться при сварке легированных хромоникелевых сталей, были рассмотрены следующие химические реакции:

1. $4Cr + 3O_2 = 2Cr_2O_3$
2. $2Cr + 3O_2 = 2CrO_3$
3. $4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$
4. $2CrO_3 + 3Mn = 3MnO + Cr_2O_3$
5. $4CrO_3 + 3Mn = 3MnO_2 + 2Cr_2O_3$
6. $4CrO_3 + 3Si = 3SiO_2 + 2Cr_2O_3$
7. $4CrO_3 + 3Ti = 3TiO_2 + 2Cr_2O_3$
8. $2CrO_3 + 2Al = Al_2O_3 + Cr_2O_3$

Результаты термодинамических расчетов указанных реакций приведены в таблице.

В рассмотренных случаях ΔH_{3000}^0 имеет отрицательное значение, т.е. данные реакции экзотермические и сопровождаются выделением тепла. При этом энтропия ΔS^0 реакций № 3; 4; 5; 7; 8 > 0, т.е. они протекают самопроизвольно, а энтропия реакций 1; 2; 6 < 0, что свидетельствует о невозможности их самопроизвольного протекания.

Для условий дуговой сварки (при постоянном давлении $P = const$) выделение (передача) теплоты (произвольно от нагретого тела к холодному) возможна за счет изменения энтальпии системы $Q = \Delta H$. При этом следует помнить, что энтальпия и энтропия имеют экстенсивные свойства, т.е. зависят от количества вещества [5].

Как было отмечено выше, для определения вероятности и условий равновесия реакции (в данном случае при $P = const$) использовали термо-

Результаты расчета термодинамических параметров для реакций, которые могут происходить в дуговом промежутке при 3000 К

Номер реакции	Химическая реакция	ΔH_{3000}^0 , кДж	ΔS_{3000}^0 , Дж/К	ΔG_{3000}^0 , Дж	LgK
1	$4Cr + 3O_2 = 2Cr_2O_3$	-3774,8	-1043,62	-643940	11,20
2	$2Cr + 3O_2 = 2CrO_3$	-1546,486	-920,1	1213514	21,18
3	$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$	-594,918	802,6565	-3002890	52,40
4	$2CrO_3 + 3Mn = 3MnO + Cr_2O_3$	-1878,804	19,742	-1938030	33,82
5	$4CrO_3 + 3Mn = 3MnO_2 + 2Cr_2O_3$	-2820,458	69,84	-3029978	52,88
6	$4CrO_3 + 3Si = 3SiO_2 + 2Cr_2O_3$	-4257,198	-57,439	-4084881	71,30
7	$4CrO_3 + 3Ti = 3TiO_2 + 2Cr_2O_3$	-2919,148	473,0	-4338148	75,71
8	$2CrO_3 + 2Al = Al_2O_3 + Cr_2O_3$	-2283,639	1,024	-2286711	39,91

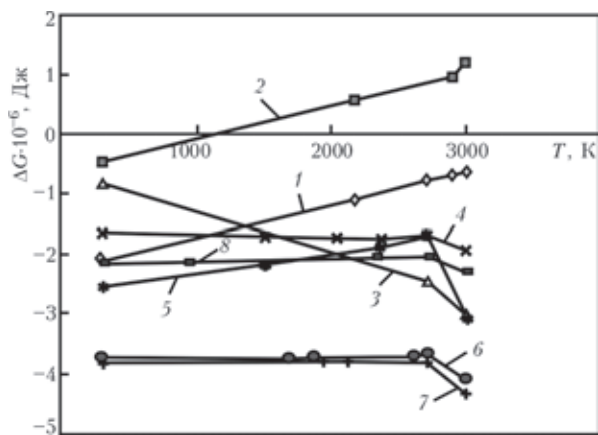


Рис. 1. Графическое изображение вероятности химических реакций (номера кривых соответствуют номерам химических реакций)

динамическую функцию Гиббса $\Delta G_T^\circ = f(T)$. Для указанных в таблице реакций были получены графические зависимости данной функции (рис. 1).

В термодинамической системе, которая находится при постоянном давлении, произвольно протекают только такие процессы, которые сопровождаются уменьшением изобарного потенциала системы, т.е. из всего возможного списка химических взаимодействий между веществами, которые входят в состав основного металла и сварочного электрода, возможны те реакции, результатом которых будет уменьшение термодинамического потенциала. Наиболее интенсивно будут протекать те реакции, в которых абсолютная величина уменьшения изобарного потенциала наибольшая: $|\Delta G_T| = \max$.

Химическое сродство веществ увеличивает их способность вступать во взаимодействие с образованием новых веществ. Очевидно, что чем больше энергии нужно затратить (выполнить работу) для разрушения химической связи, тем большее значение химического сродства. С другой стороны, также очевидно и то, что чем больше энергии выделяется (или поглощается) при образовании химической связи, тем прочнее эта связь. Следовательно, необходимым условием процесса взаимодействия веществ является уменьшение изобарного потенциала системы в результате реакции. Абсолютное по модулю значение изобарного потенциала $|\Delta G_T|$ определяет величину химического сродства, а знак указывает направление химической реакции:

- если $\Delta G_T < 0$ — протекает прямая реакция;
- $\Delta G_T > 0$ — протекает обратная реакция;
- $\Delta G_T = 0$ — реакция находится в равновесии.

Изложенные закономерности справедливы для случая, когда во взаимодействие вступают чистые вещества [6].

Реакция $2Cr + 3O_2 = 2CrO_3$ имеет положительное значение энергии Гиббса при температуре 3000 К (рис. 1). Это означает, что реакция идет в обратном направлении $2CrO_3 = 2Cr + 3O_2$, т.е. не-

смотря на то, что реакция окисления элементарного хрома согласно его химическим свойствам должна происходить, в данном случае в зоне сварочной дуги создаются температурные условия, неблагоприятные для образования шестивалентного хрома.

Из результатов расчетов (рис. 1) видно, что наиболее вероятными реакциями при изменении температуры от 298 до 3000 К будут реакции № 7 ($4CrO_3 + 3Ti = 3TiO_2 + 2Cr_2O_3$) и № 6 ($4CrO_3 + 3Si = 3SiO_2 + 2Cr_2O_3$). Они свидетельствуют о том, что наличие в составе сварочных материалов таких металлов, как титан и кремний способствует восстановлению оксида шестивалентного хрома CrO_3 до трехвалентного Cr_2O_3 . Вероятность протекания реакций № 1 и 2 с увеличением температуры уменьшается и при достижении равновесия они пойдут в обратном направлении. Кривые энергии Гиббса реакций № 4 и 8 практически параллельны друг другу и имеют прямую зависимость от температуры, причем вероятность реакции № 8 больше, чем № 4. Последнее свидетельствует о том, что марганец и алюминий также как титан и кремний способствуют восстановлению шестивалентного оксида хрома до трехвалентного оксида.

Согласно результатам расчетов очевидно, что все рассмотренные химические реакции (см. таблицу) в интервале температур от 298 до 3000 К имеют высокую термодинамическую вероятность их протекания, кроме реакции № 2 ($2Cr + 3O_2 = 2CrO_3$). Вместе с тем, если в процессе сварки из дугового промежутка за пределы дуги выносятся элементарный хром и если при снижении температуры до 1100 К он не окисляется, то при снижении температуры ниже 1100 К, хотя и с малой вероятностью, может осуществляться реакция его окисления по реакции $2Cr + 3O_2 = 2CrO_3$.

Кроме того, результатами экспериментальных исследований [7, 8] показано, что шестивалентный хром присутствует в составе СА при сварке высоколегированных сталей покрытыми электродами. Это объясняется тем, что он представлен в СА в виде хроматов калия и натрия (K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, Na_2CrO_4 , $Na_2Cr_2O_7$), на образование которых существенное влияние оказывает содержание в покрытии сварочных электродов оксидов щелочных металлов K_2O и Na_2O [9].

Анализ термодинамики химических реакций, приведенных в таблице, позволяет констатировать, что вероятность реакции образования оксида хрома № 1 ($4Cr + 3O_2 = 2Cr_2O_3$) при увеличении температуры снижается практически до нуля. Реакция № 2 ($2Cr + 3O_2 = 2CrO_3$) имеет наименьшую вероятность в прямом направлении. Вероятно, что при температуре более 1100 К она будет идти в обратном направлении, т.е. с разложением

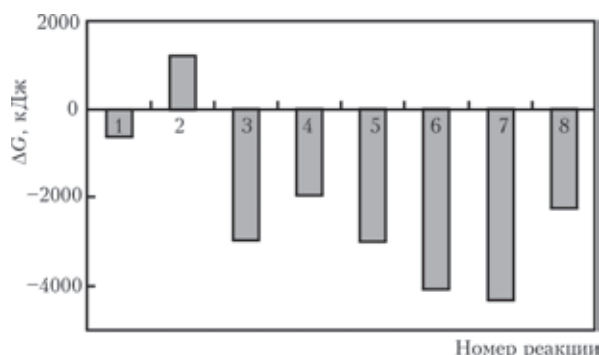


Рис. 2. Изменение изобарного потенциала вероятности химических реакций при 3000 К (цифры — номера реакций)

CrO₃ на Cr и O₂. Реакция № 3 вероятна в данном промежутке температур и имеет симметричное отражение кривой реакции № 2. Это свидетельствует о том, что вероятнее всего CrO₃ будет распадаться на Cr₂O₃ + O₂, чем на Cr + O₂. Реакция № 4 (2CrO₃ + 3Mn = 3MnO + Cr₂O₃) и № 8 (2CrO₃ + 2Al = Al₂O₃ + Cr₂O₃) имеют практически параллельные кривые, причем вероятность реакции № 4 несколько больше.

Наибольшую вероятность в данном промежутке температур имеют реакции № 6 (4CrO₃ + 3Si = 3SiO₂ + 2Cr₂O₃) и № 7 (4CrO₃ + 3Ti = 3TiO₂ + 2Cr₂O₃). Реакция № 5 (4CrO₃ + 3Mn = 3MnO₂ + 2Cr₂O₃) интересна тем, что при увеличении температуры до 2713 К ее вероятность снижается, а после плавления оксида хрома Cr₂O₃ кривая имеет резкий наклон в отрицательном направлении (рис. 1), т. е. она имеет высокую вероятность при высоких температурах.

Заметим, что изломы на графиках функции Гиббса (рис. 1) свидетельствуют об изменении агрегатного состояния конечного компонента химической реакции.

Для сравнения вероятности протекания рассмотренных химических реакций при максимальной температуре (3000 К) построены гистограммы (рис. 2 и 3). Согласно рис. 2 видно, что реакции № 1 и 3–8 имеют отрицательный изобарный потенциал. Это означает, что они идут в прямом направлении. При температуре 3000 К наиболее интенсивно протекают реакции № 7 и 6. Реакция № 2 в прямом направлении не протекает, она возможна только в следующем виде: 2CrO₃ = 2Cr + 3O₂. При этом вполне очевидно, что образующийся элементарный хром будет окисляться по реакции № 1: 4Cr + 3O₂ = 2Cr₂O₃.

Из результатов, представленных на рис. 3, видно, что при постоянной температуре (в данном случае 3000 К) реакции № 1–8 будут протекать, причем наиболее интенсивно — реакции № 7 и 6. Результаты расчетов константы равновесия (рис. 3) свидетельствуют о том, что при темпера-

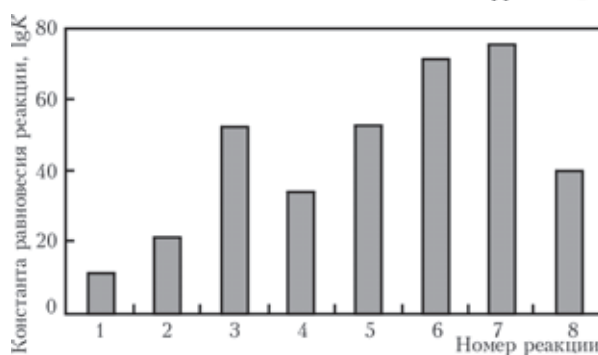


Рис. 3. Константы равновесия химических реакций при 3000 К

туре 3000 К указанные химические реакции могут проходить практически полностью. О том, в каком направлении они протекают, указывает знак изобарного потенциала (см. рис. 2).

Выводы

1. Расчеты термодинамических характеристик вероятности протекания химических реакций образования оксидов хрома при дуговой сварке показали, что в зоне сварочной дуги в интервале температур от 1100 до 3000 К соединения шестивалентного хрома не образуются.

2. Расчетами термодинамических характеристик подтверждено, что введение в состав сварочных электродов титана, кремния, марганца и алюминия может препятствовать образованию шестивалентного оксида хрома. При температуре 3000 К способность данных металлов препятствовать образованию шестивалентного хрома увеличивается в следующем порядке: алюминий, марганец, кремний, титан.

1. *Researches on the origin and the characteristics of chromium in stainless steel welding fumes.* – [1982]. – Intern. Inst. of Welding; Doc. II-A-563-82.
2. *Кох Б.А.* Основы термодинамики тепловых процессов сварки. – Л.: Судостроение, 1975. – 240 с.
3. *Рыкалин Н.Н.* Расчеты тепловых процессов при сварке. – М.: Машгиз, 1951. – 296 с.
4. *Филиппов С.И.* Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1967. – 279 с.
5. *Деворо О.Ф.* Проблемы металлургической термодинамики. – М.: Металлургия, 1986. – 424 с.
6. *Бернадский И.И.* Теория металлургических процессов. – Киев: Вышш. шк., 1978. – 287 с.
7. *Санитарно-гигиенические характеристики покрытых электродов для сварки высоколегированных сталей / К.А. Ющенко, О.Г. Левченко, А.В. Булат и др. // Автомат. сварка. – 2007 – № 12. – С. 44–47.*
8. *Влияние состава основного металла и электродного покрытия на гигиенические характеристики сварочных аэрозолей / К.А. Ющенко, О.Г. Левченко, А.В. Булат и др. // Автомат. сварка. – 2009 – № 7. – С. 45–50.*
9. *Металлургия дуговой сварки: Процессы в дуге и плавление электродов / И. К. Походня, В. Н. Горпенюк, С. С. Милличенко и др. // Под ред. И. К. Походни. – Киев: Наук. думка, 1990. – 224 с.*

Поступила в редакцию 18.03.2015