

УДК 621.791

**Трембач Б. А., Гринь А. Г., Милосердов П. А., Трембач И. А.****ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СМЕСИ  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$   
С КОМБИНИРОВАННЫМ ОКИСЛИТЕЛЕМ В СОСТАВЕ  
САМОЗАЩИТНЫХ ПОРОШКОВЫХ ПРОВОЛОК**

Перспективным направлением в разработке самозащитных порошковых проволок (СПП) является разработка наплавочных материалов с экзотермическими смесями, которые вводятся в состав шихты сердечника порошковой проволоки [1]. Использование экзотермической смеси в наплавочных материалах улучшает качество наплавленного металла и повышает показатели плавления [2–5]. Однако использование экзотермических смесей в порошковых наплавочных материалах привело к ограничению их технологических возможностей по следующим причинам: необходимость введения порядка 35–40 % [4, 5] или даже 50 % для смесей с меньшим тепловым эффектом [6] по массе наполнителя СПП, что сужает диапазон легирования наплавленного металла.

Как известно, основной составляющей экзотермических смесей, применяемых в сварочном и металлургическом производстве, является окалина [4]. Однако введение окислы ограничивает область легирования, особенно для СПП дополнительно содержащих газошлакообразующие компоненты. Использование в качестве окислителей компонентов, которые при восстановлении обеспечивают легирование, является предпочтительным с точки зрения повышения уровня легирования наплавленного металла. Среди таких компонентов нашли применения оксид двухвалентной меди ( $\text{CuO}$ ) [7], оксид вольфрама ( $\text{WO}_3$ ) [8], оксид марганца ( $\text{MnO}_2$ ). Кроме того, введение значительного количества одного из компонентов окислителя, в указанных количествах, введет к чрезмерному легированию наплавленного металла восстановленным элементом, что также может быть нежелательным при получении требуемой композиции наплавленного металла. Среди многообразия экзотермических смесей в составе СПП недостаточно изученной является  $\text{Al} + \text{CuO}$ , позволяющая получать один из наиболее высоких экзотермических эффектов на единицу объема смеси (более  $20 \text{ кДж/см}^3$ ), а также обладающая низкой температурой воспламенения (около  $650^\circ\text{C}$ ) в сравнении с окалиной ( $1000^\circ\text{C}$ ). Авторами работы предложено использовать в качестве компонентов экзотермической смеси шихты порошковой проволоки экзотермическую смесь с комбинированным окислителем системы  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ . В литературе отсутствуют данные по закономерностям горения стехиометрических смесей  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  с комбинированным окислителем.

Целью данной работы является определение адиабатических температур горения экзотермической смеси  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  с комбинированным окислителем в составе шихты сердечника СПП, а также термодинамический анализ возможных химических соединений и состава фаз.

Горение – сложный физико-химический процесс на основе экзотермических окислительно-восстановительных реакций, который характеризуется значительной скоростью течения, выделением большого количества тепла, тепло- и массообмена с окружающей средой и другое. Температура горения является одной из наиболее важных характеристик гетерогенных конденсированных систем [9]. Знание температуры горения позволяет установить фазовое состояние продуктов сгорания и предсказать возможность достижения требуемого специального эффекта [10, 11].

В научных исследованиях и инженерной практике наибольшее распространение получил метод термодинамических расчетов, при котором записывают большое число предполагаемых химических реакций с участием исходных веществ и вероятных промежуточных

и конечных продуктов (как конденсированных, так и газообразных). Однако в гетерофазных системах с большим числом компонентов одновременно протекает большое число химических реакций и фазовых превращений на различных границах раздела фаз. При этом возможно образование различных промежуточных продуктов (твердых и газообразных) и новых поверхностей. При добавлении в рассматриваемую систему новых реакций и/или компонентов приходится записывать новые уравнения и переделывать программу для численного решения, что связано с большими затратами времени и усилий [12]. Важнейшей задачей термодинамического анализа реакции является определение её температуры. Знание температуры реакции позволяет судить о фазе полученных продуктов реакции: твердой, жидкой или газообразной. Как правило, в таких случаях предполагают, что процесс адиабатический.

Расчеты производились для стехиометрических составов исходных смесей с помощью программы Thermo. Комплекс программ Thermo разработан для осуществления расчетов термодинамического равновесия в сложных многоэлементных гетерофазных системах и предназначен для использования в задачах анализа возможного состава неорганических продуктов синтеза (конденсированных и газообразных) и адиабатической температуры горения системы [13]. Расчет характеристик равновесия осуществляется на основе минимизации термодинамического потенциала системы, для которого учитывает вклады термодинамических потенциалов всех соединений, содержащихся в системе, с учетом их концентраций [13].

В ней поиск равновесного состава гетерофазной многокомпонентной системы осуществляется путем нахождения локального экстремума энтропии при наличии ограничений при заданном исходном составе и термодинамическом режиме.

Расчет адиабатической температуры горения основан на равенстве энтальпий исходных реагентов при начальной температуре ( $T_0$ ) и конечных продуктов при температуре горения ( $T_{ad}$ ). Программа основана на поиске минимума энергии Гиббса многофазной многокомпонентной системы по термодинамическим базам данных (ТБД). При этом термодинамические расчет сводится к поиску в ТБД соединений, которые могут образоваться из элементов, входящих в состав изучаемых веществ, и определению их количественного соотношения, соответствует равновесию при заданных условиях.

В случае, реализованном в данной программе, предполагается, что система может включать в себя до 7 фаз переменного состава (идеальную смесь газообразных компонентов, идеальные и регулярные растворы в жидкой фазе, твердые растворы и т. д.). Термодинамический анализ экзотермической системы CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al с газошлакообразующими и легирующими добавками выполнен для случая совместного алюминотермического восстановления оксидов железа и меди. Для проведения исследования взята шихта определенного состава (см. табл. 1), которая, кроме компонентов экзотермической смеси, содержит также другие компоненты: газошлакообразующие (CaCO<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>) и легирующие (в виде ферросплавов и металлических порошков, а также графит). Ввиду ограниченности задаваемых компонентов (не более 7), все легирующие компоненты, кроме графита, были представлены в виде одного наиболее преобладающего – в нашем случае феррохром.

Таблица 1

Расчетный состав шихты с исследуемой экзотермической смесью

Компонент	Состав 1	Состав 2
Плавиновый шпат CaF <sub>2</sub>	12	12
Мрамор CaCO <sub>3</sub>	5	5
Феррохром FeCr	26	26
Графит С	6	9
Стехиометрическая экзотермическая смесь CuO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al	Остальное	Остальное

В соответствии с этими уравнениями реакций рассчитана адиабатическая температура горения термитных смесей при любом соотношении оксидов двухвалентной меди ( $\text{CuO}$ ) и трехвалентного железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Численное значение долевого участия двухвалентной меди в комплексной экзотермической смеси определялось их выражения (1):

$$\alpha = M_{\text{CuO}} / (M_{\text{CuO}} + M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) \cdot 100 \% \quad (1)$$

Данные, полученные в результате моделирования, приведены на рис. 1, а фазовый состав для исследуемых составов в табл. 2 и табл. 3.

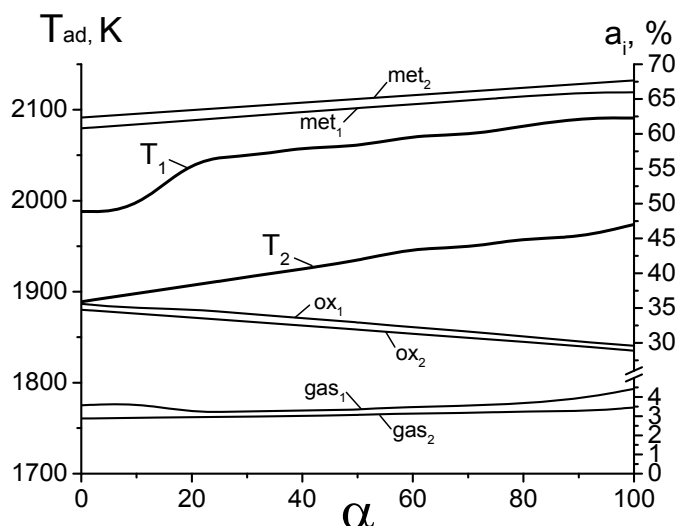


Рис. 2. График влияния доли оксида меди в смеси, где индексы:

1 – шихта состава 1; 2 – шихты состава 2, met – выход металлической фазы; ox – выход оксидной фазы; gas – выход газовой фазы

Расчёт адиабатической температуры горения  $T_{ad}$  гранулированных термитных смесей на основе пироксилена при атмосферном давлении выполнен в программе Thermo, результаты расчёта приведены на рис. 1.

Данные расчёта показывают, что введение в термитную смесь графита снижает температуру горения и может исключить возможность закипания меди, о чем свидетельствует снижение содержания последней в газовой фазе (см. рис. 2). При этом выход металлической, шлаковой и газовой фаз практически не изменяется. Содержание газовой и оксидной фазы уменьшается незначительно, тогда как выход металлической фазы увеличивается по причине протекания восстановительной реакции с оксидами металлов.

Анализ полученных компонентов для состава 1 (с 6 % C) показал (табл. 1), что с ростом  $\alpha$  (доли оксида меди -  $\text{CuO}$ ) в металлической фазе снижается количество  $\text{Fe}_3\text{C}$  с 43,01 % от общей массы конечных продуктов до 17,77 %. При этом увеличивается количество меди (Cu) с 0 до 29,27 %. Тогда как количество карбида хрома ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) остается неизменным и составляет 17,8 %. Количество углерода растет с 0 до 1,65 %.

Анализ полученных данных для шихты состава 2 (табл. 2) показывает, что с ростом  $\alpha$  в металлической фазе количество  $\text{Fe}_3\text{C}$  с 43,31 % от общей массы конечных продуктов снижается до 17,75 % и увеличивается количество меди (Cu) с 0 до 27,36%. Количество карбида хрома ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) остается неизменным (~ 17,8 %). Количество углерода растет с 3,26 до 4,76 %.

Сравнивая два состава, можно констатировать практически одинаковый характер влияния изменения окислителя на содержание компонентов металлической фазы. Однако для состава с меньшим количеством графита (6 % C), углерод переходит в металлическую фазу, лишь в виде карбидов ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ). При большем количестве графита в составе шихты, возможно обеспечение перехода свободного углерода в зону расплавления дугой.



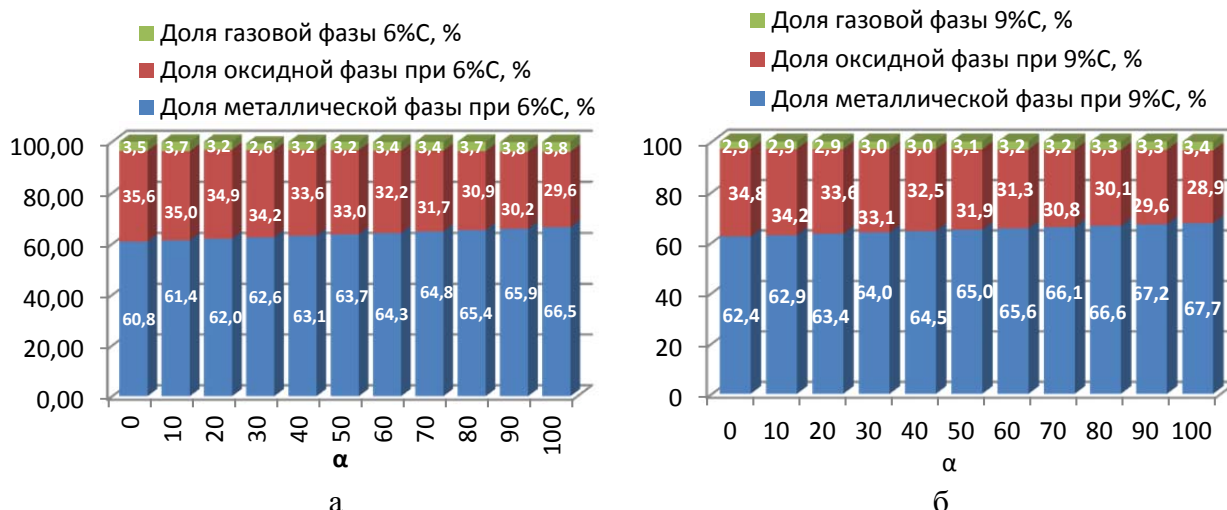


Рис. 2. Соотношение фаз для:  
а – шихты состава 1; б – шихты состава 2

Что касается оксидной фазы, то для шихты состава 1 с увеличением  $\alpha$  снижается доля оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) с 24 % до 15 %. Количество  $CaO$  и  $CaF_2$  практически не меняется и составляет около 3 % и 11,5 % соответственно.

В оксидной фазе для шихты 2 с увеличением  $\alpha$  (доли оксида меди) снижается доля оксида алюминия  $Al_2O_3$  с 9,7 % до 3 %. При этом  $Al_4CaO_7$  не меняется и составляет 13–14 %. Количество  $CaF_2$  практически не меняется и составляет около 11,5 % соответственно.

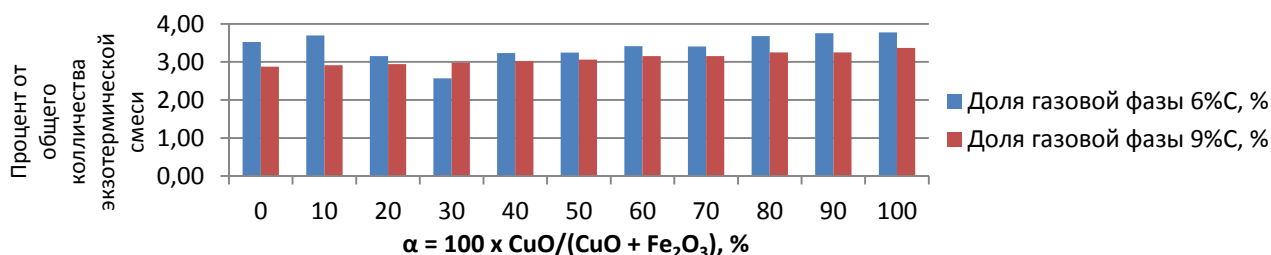


Рис. 3. Изменение доли газовой фазы от общей массы шихты с стехиометрической экзотермической смесью системы  $CuO-Fe_2O_3-Al$ , в зависимости от процентного содержания  $CuO$  от смеси  $CuO-Fe_2O_3$

Анализ гистограммы (рис. 3), построенной на основании проведенных расчетов в программе Thermo, показал, что для шихты, содержащей 6 % графита, наблюдается экстремальная точка для составов, содержащих 10 % и 30 %  $CuO$  от общей доли окислителей экзотермической смеси шихты порошковой проволоки. Для смеси с 9 % С (графита) наблюдается уменьшение доли газовой фазы. При этом ее содержание более ровное и монотонно возрастает в сторону увеличения содержания  $CuO$ . Последнее может быть вызвано частичным восстановлением графитом оксида меди.

Анализ продуктов реакции газовой фазы показывает, что большую часть составляет выделения  $CO$  (от 83 до 91 %) и, по-видимому, вызвано разложением мрамора  $CaCO_3$ . В меньшем количестве имеется соединения  $AlF$  (от 5 % до 12,5 %) и связано с взаимодействием плавикового шпата с алюминием. Кроме того, в газовой фазе в малых количества присутствуют соединения  $AlF$ ,  $CaF_2$ ,  $AlF_3$  (в таблице не приведены), а также  $Cu$  и  $Ca$  (менее 3 %). Однако объемы этих газов значительно меньше объема  $CO$  и соединений  $AlF$ .

Увеличение доли оксида двухвалентной меди ( $CuO$ ), выделившейся в результате реакции теплоты, достаточно, чтобы расплав продуктов достиг температуры кипения меди

$T_{\text{кип}}(\text{Cu}) = 2860 \text{ K}$ , и медь появляется в газовой фазе, тогда как компонента железа в газовой фазе не обнаруживается  $T_{\text{кип}}(\text{Fe}) = 3134 \text{ K}$ . Это означает, что избыток теплоты будет расходоваться на испарение меди. При использовании смесей с преобладанием оксида трехвалентного железа температура горения ниже температуры кипения меди и железа, в результате чего газобразная медь здесь не образуется. Количество меди в газовой фазе появляется и растет с увеличением доли  $\text{CuO}$ . При этом для шихты с большим содержанием графита его количество практически в 2 раза меньше. Т. о. необходимо увеличивать содержание графита в шихте.

## ВЫВОДЫ

Термодинамические расчеты сложной многокомпонентной экзотермической смеси  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  с комбинированным окислителем системы показали, что увеличение доли  $\text{CuO}$  ведет к увеличению металлической фазы и снижению оксидной для рассматриваемых случаев.

Термодинамические расчеты показали, что с увеличением количества графита (с 6 % до 9 %) в составе шихты порошковой проволоки ведет к существенному снижению адиабатической температуры горения экзотермической смеси с комбинированным окислителем, что обусловлено активацией продуктивности плавления наполнителя СПП.

Установлено влияние соотношения оксидов двухвалентной меди ( $\text{CuO}$ ) и трехвалентного железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при различном содержании графита на адиабатическую температуру горения термитных смесей.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перспективные направления разработки самозащитных порошковых проволок с экзотермическими смесями / Гринь А. Г., Трэмбач Б. А., Жариков С. В., Трэмбач И. А. // Зварювання та споріднені технології – сьогодні і майбутнє : Тези стенод. доп. / Міжнародна Асоціація Зварювання. – Київ, 2018. – С. 30–31.
2. Иоффе О. М. Влияние титано-термитной смеси, входящей в электродное покрытие, на повышение производительности сварки / И. С. Иоффе, О. М. Кузнецов, В. М. Питецкий // Сварочное производство. – 1980. – № 3. – С. 26–28.
3. Зареченский А. В. Особенности плавления порошковых лент с термитными смесями / А. В. Зареченский, Л. К. Лецинский, В. В. Чигарев // Сварочное производство. – 1985. – № 8. – С. 39–41.
4. Жариков С. В. Оптимизация режимов наплавки самозащитной порошковой проволокой с экзотермической смесью / С. В. Жариков, А. Г. Гринь, Л. В. Васильева // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. – Краматорськ : ДДМА, 2016. – № 2 (38). – С. 116–120.
5. Trembach B. Investigation of powder wire with the  $\text{CuO} / \text{Al}$  exothermic mixture / Bogdan Trembach, Aleksandr Grin, Sergey Zharikov, Ilya Trembach // Scientific Journal of TNTU. – Tern. : TNTU, 2018. – Vol 92. – No 4. – P. 13–23. – (Mechanics and materials science).
6. Зареченський Д. А. Применение экзотермической смеси в порошковых ленточных электродах / Д. А. Зареченский // Университетская наука-2016 : в 4 т. : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. (Мариуполь, 19–20 мая 2016 г.) / ПГТУ. – Мариуполь, 2016. – Т. 2. – С. 121–122.
7. Гринь А. Г. Совершенствование самозащитной порошковой проволоки для сварки меди со сталью / А. Г. Гринь, С. В. Жариков, Д. И. Залесный // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії.- Краматорськ : ДДМА, 2016. – № 2 (38). – С. 90–95.
8. Термодинамическая оценка процессов восстановления  $\text{WO}_3$  углеродом и кремнием / Бендре Ю. В., Горюшкин В. Ф., Крюков Р. Е., Козырев Н. А., Бащенко Л. П. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2018. – Том 61. – № 3. – С. 211–216.
9. Шидловский А. А. Основы пиротехники / А. А. Шидловский. – М. : Машиностроение, 1973. – 320 с.
10. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Синярев Г. В., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. – М. : Наука, 1982. – 264 с.
11. Яценко В. В. Термодинамические исследования горения железо-алюминиевого термита / В. В. Яценко, А. П. Амосов, А. Р. Самборук // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. – 2011. – № 2 (23). – С. 123–128.
12. Ватолин Н. А. Термодинамическое моделирование металлургических процессов / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М. : Металлургия, 1994. – 280 с.
13. Shiryayev A. Thermodynamics of SHS processes : An advanced approach // Int. J. of SHS, 1995, Vol. 4, № 4. – Pp. 351–362.