

УДК 620.22: 669.017

Жигуц Ю. Ю.

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ТЕРМІТНИХ СУДНОБУДІВНИХ СТАЛЕЙ

Металотермічні процеси почали досліджувати і використовувати вже з позаминулого століття. У 1855 році французький хімік Анрі Етьєн Сент-Клер Девіль – автор першого промислового способу отримання алюмінію, запропонував використання металотермічних реакцій, а в 1901 році опубліковано Петровим І. В. [1] одну з перших робіт, де проведено дослідження алюмінотермічного процесу, що використовувався для плавлення маловуглецевої сталі. З кінця 70-х років ХХ століття роботи цього напрямку набувають нового розвитку завдяки широкому застосуванню порошкових алюмінієвих матеріалів.

У промисловості термітні реакції використовують для виготовлення феросплавів, розігріву екзотермічних ливарних додатків в технологіях ливарного виробництва [2]. Використання ж термітних реакцій для синтезу, відкриває широкі можливості отримання литих сплавів будь-якого хімічного складу і структури.

Встановлення наукових основ формування структурного стану і фазового складу термітних сплавів та пошук оптимальних структур для литих сплавів суднобудівного призначення стає нагальною потребою для розвитку ремонтного виробництва, відновлювальних технологій та ін.

На сьогодні покращення властивостей матеріалів досягають, переважно, використанням традиційних технологій виготовлення та наступною термічною, хіміко-термічною та іншими способами обробки. Але їх висока енергоємність, необхідність поєднання декількох технологічних етапів, дотримання екологічних вимог призводять до потреби пошуку інших шляхів надання необхідних властивостей матеріалам та синтезу нових матеріалів, інколи, з унікальними властивостями, які дають змогу уникнути наведених недоліків [2–5].

Аналіз літературних даних показав, що металотермічні методи дозволяють покращувати технологічні та службові властивості матеріалів, розширити їх функціональне призначення за рахунок створення матеріалів із прогнозованою структурою. На користь термітних сплавів свідчать і переваги термітних процесів, а саме, їх автономність, відсутність потреби у джерелах електроенергії, простота і дешевизна технологічного обладнання, висока продуктивність процесу (час синтезу триває у залежності від маси і об'єму металотермітної шихти від декількох десятків секунд до декількох хвилин) [2–7]. Крім перерахованого, звертає на себе увагу і можливість використання при компонуванні шихти відходів металообробного та термічного виробництв (залізної окалини, млива алюмінієвої стружки, млива графітових недопалених електродів, відсіву пилу легованої сталі з фільтрів у ливарних цехах та ін.).

Таким чином, одним з перспективних шляхів пошуку відповідних до службового призначення матеріалів може бути використання, запропонованого у даній роботі, теоретично розробленого і експериментально обґрунтованого способу отримання суднобудівних сталей із застосуванням сильноекзотермічних реакцій.

Зараз розроблено і широко використовують конструкції металотермічних реакторів (в тому числі засновані на гіроскопічному принципі), які можна використовувати при дотриманні високих стандартів до безпеки праці на рухомих залізничних платформах ремонтних поїздів, у майстернях плавальних баз, в умовах річкових та морських суден при бортовій і кільовій хитавиці [6].

Метою роботи є використання термітних методів синтезу матеріалів, які останнім часом знаходять все більшого розповсюдження при виготовленні та ремонті фасонних деталей з суднобудівних сталей марок 08ГДНФЛ, 13ХНАФТЛ та 12ДН1МФЛ.

Механізм алюмінотермічної взаємодії компонентів реакції головним чином описаний у роботах [2, 7]. Хімічний склад шихти встановлювали у три етапи [7]. На першому – проводили розрахунок складу у відповідності до стехіометричного співвідношення компонентів

реакції відновлення заліза і окислення алюмінію. На другому етапі встановлювали вміст у шихті лігатури, необхідної для отримання хімічного складу термітних суднобудівних сталей, аналогів промисловим маркам 08ГДНФЛ, 13ХНАФТЛ та 12ДН1МФЛ. Третій етап компонування шихти полягав у врахуванні коефіцієнтів засвоєння компонентів шихти, які виявлені експериментальним шляхом [2, 3, 5]. Здешевлювали собівартість виготовлення шихти, замінюючи алюмінієвий порошок на мливу алюмінієвої стружки.

Залізна окалина проходила попереднє просушування при 150–200 °С, а при потребі і прожарювання при 350–400 °С. Компоненти шихти з герметичних контейнерів після перемішування і зважування розміщували у металотермічному реакторі. Маса шихти 250–300 г. Ініціювання процесу горіння проводили спеціальним титановим запалом, виготовленим з порошку титанового хімічного ПТХ-1. Після плавлення відділяли метал від шлаку, оцінювали структуру сплаву і проводили контрольне зважування. Синтезований зливочок піддавали дослідженню за хімічним складом, механічними, технологічними властивостями, встановлювали мікроструктуру.

Матеріали для компонування металотермічної суміші: ферохром ФХ65-7А ГОСТ 47570-79; феросиліцій ФС65Ал3,5 ГОСТ 1415-78; порошок алюмінієвий ПА-3–ПА-6 ГОСТ 6058-73; феромарганець ФМн70 ГОСТ 4761-80; феротитан ФТи30А ГОСТ 4761-80; порошок титановий хімічний ПТХ-1 ТУ 48-10-78-83; залізна окалина (ковальського і прокатного виробництв) з середнім хімічним складом (% за масою): 0,05 С; 0,10–0,35 Si; 0,10–0,35 Mn; 0,01–0,03 S; 0,01–0,03 P; 40–50 Fe₂O₃; 50–60 FeO та ін.

Методика термохімічних розрахунків та теоретичні дослідження.

Після встановлення складу шихти за стехіометричними коефіцієнтами хімічної реакції та корекції її коефіцієнтами засвоєння, виконували розрахунок її адіабатичної температури горіння (T_a) [7]. У розрахунках не враховували сублимацію алюмінію, що дає несуттєву похибку встановлення T_a та теплового ефекту реакції (Q_p). Головна умова розрахунку – T_a повинна бути вище температури плавлення ($T_{пл}$) продуктів реакції ($T_{пл(Fe)} = 1800K$; $T_{пл(Al)} = 830K$; $T_{пл(Al_2O_3)} = 2320K$). Якщо вказана умова не витримується, то це призводить до «тління» металотермічної суміші, не розділення сплаву і шлаку та значної кількості «корольків» у шлаку. Розрахунок T_a зрозуміло не враховує тепловтрати у процесі горіння, а також повноту перетворення реагентів у продукти реакції. Ще одна умова адіабатичного розрахунку – все тепло витрачається на нагрівання шихти, тобто ентальпії вихідних і кінцевих продуктів однакові. Зрозуміло, з причин відсутності повної таблиці даних залежностей теплоємностей (C) від T при високих температурах, проводили екстраполяцію значень у відповідності із залежністю:

$$C_{те(T_{пл})} = 7 n \cdot k, \quad (\text{Дж/моль} \cdot \text{град}), \quad (1)$$

де k – перехідний коефіцієнт від кал до Дж;

$C_{те(T_{пл})}$ – теплоємність продукту при температурі плавлення;

n – число атомів у молекулі утвореного продукту.

При спрощеній схемі розрахунку T_a визначали без врахування точних значень теплоємностей, а тепловий ефект встановлювали при середній температурі (наприклад, 2500 К). Зміною ж теплового ефекту, коли продукти реакції знаходяться у рідкому стані, можна знехтувати. Для лінійної залежності теплоємності від температури для $T_{рідк} < T < T_{пл}$:

$$C(T) = C^* + \frac{C_{пл} - C^*}{T_{пл} - T^*} (T - T^*), \quad (2)$$

де C^* – експериментальне значення теплоємності при $T = T^*$;
 T^* – найбільша температура у експерименті при визначенні $C(T)$.

При встановлених значеннях ентальпій продукту горіння T_a розраховували за формулою:

$$T_a = T_{пл} + \frac{Q - L - \Delta H(T_{пл})}{C_{рідк}}. \quad (3)$$

Помилку, пов'язану із екстраполяцією, оцінювали у сто градусів.

Результати порівняльного аналізу хімічного складу термітних суднобудівних і промислових сталей (табл. 1) показали незначне зменшення вмісту важковідновлюваних елементів Мо і W, що викликано послідовною поетапною взаємодією оксидів з алюмінієм у шихті.

Таблиця 1

Хімічний склад суднобудівних сталей

Марка промислової сталі і термітного аналогу	Склад елементів, %								
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo, Ti, W, B
				не більше					
08ГЦФНЛ	0,10	0,6-1,0	0,15-0,40	0,035	0,035	≤ 0,3	1,15-1,5	0,8-1,2	0,10 V
Термітна 08ГДНФЛ	0,10	0,7	0,25	0,030	0,30	0,3	1,45	1,1	0,10 V
13ХНАФТЛ	≤ 0,16	0,4-0,9	0,30-0,42	0,030	0,030	0,15-0,40	1,2-1,6	0,65-0,9	0,04-0,10 Ti, 0,06-0,12 V
Термітна 13ХНАФТЛ	0,12	0,5	0,41	0,030	0,030	0,35	1,4	0,70	0,05 Ti, 0,11 V
12ДН1МФЛ	0,10-0,15	0,30-0,55	0,20-0,42	0,035	0,035	≤ 0,30	1,8-2,2	1,2-1,5	0,08-0,15 V
Термітна 12ДН1МФЛ	0,11	0,41	0,35	0,030	0,030	0,30	1,9	1,3	0,11 V

Аналіз результатів дослідження механічних властивостей термітних суднобудівних сталей (табл. 2) демонструє, що вони у середньому на 7–9 % кращі, ніж промислові аналоги. Очевидно це пов'язано із дорозкисленням сплаву алюмінієм, який входить у склад металотермічної шихти.

Таблиця 2

Механічні властивості термітної сталі

№ п/п	Марка термітного аналога сталі	Температура, °С		δ _т	δ _в	δ	ψ	а _н , МПа
		гартування	відпуску	МПа		%		
1	08ГДНФЛ	930-970	590-650	350	450	18	18	50
2	13ХНДФТЛ	900-920	530-560	400	500	18	30	50
3	12ДН1МФЛ	880-910	520-630	650	800	12	20	20

Після синтезу термітних сталей 08ГДНФЛ, 13ХНАФТЛ та 12ДН1МФЛ досліджували мікроструктуру та технологічні властивості, які вказані у табл. 3.

Структура сталей при охолодженні після аустенізації у оливi з 1100 °С – легований аустенiт, а при охолодженні разом з металотермічним реактором – легований аустенiт + легований ферит + карбiди. Додаткове легування сталей нiкелем призводить до стабiлiзацiї аустенiту, зменшує їх схильність до наклепування і збільшує зносостійкість в умовах агресивного середовища.

Таблиця 4

Рідкотекучість термітних суднобудівних сталей 30X10Г10

№ з/п	Температура рідкої сталі, °С	Показник рідкотекучості, мм		
		08ГДНФЛ	13ХНАФТЛ	12ДН1МФЛ
1	1430	285	–	–
2	1450	350	–	310
3	1500	420	300	390
4	1550	660	570	620

Дослідження технологічних властивостей термітних суднобудівних сталей показали, що при отриманні фасонних виливків значення вільної усадки знаходилося у межах 1,8–2,1 %. Встановлено, що суттєвим недоліком термітних сталей є їх невелика рідкотекучість у всьому діапазоні температур заливки.

Перші досліди показали, що ці термітні сталі мають задовільну зварюваність. Термітне зварювання і наплавлення необхідно проводити з врахуванням випалювання легуючих елементів у зоні зварювання. У зв'язку з підвищенням схильності термітної сталі до наклепування її механічна обробка ускладнена.

Останнє особливо суттєво починає проявлятися при збільшеному вмісті вуглецю, сірки або фосфору. Для підвищення стійкості футерівки і формувальних матеріалів потрібно при проведенні металотермічного синтезу використовувати лужне середовище, що одночасно дозволяє запобігти знеуглецьовуванню, зменшенню вмісту марганцю і збільшенню кременію. Все це обмежує геометричну форму і товщини стінок виливків з суднобудівних термітних сталей. Але одночасно виявлено, що при малих температурах заливки всі вказані марки термітних сталей мало схильні до утворення гарячих тріщин. При великих температурах заливки найменшу схильність до утворення тріщин має сталь 08ГДНФЛ.

Більш глибоке дослідження зварюваності вказаних марок термітних сталей дозволить значно розширити діапазон деталей виготовлених з термітного сплаву.

ВИСНОВКИ

Встановлено склади шихт для синтезу термітних суднобудівних сталей марок 08ГДНФЛ, 13ХНАФТЛ та 12ДН1МФЛ та розроблено методику приготування металотермічної суміші. Досліджено хімічний склад, механічні властивості та деякі технологічні властивості термітних суднобудівних сталей. Показано, що механічні властивості термітних сталей кращі, ніж у промислових аналогів. Вказано перспективні напрямки продовження дослідження для проведення металотермічного зварювання суднобудівних сталей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Золковер М. З. Фасонное литье из термитной стали / М. З. Золковер, А. С. Гридунов, С. О. Бильницкий-Бируля. – М. : Дориздат, 1950. – 48 с.
2. Жигуц Ю. Ю. Сплавы, синтезовани металотермією і СВС-процесами : монографія / Ю. Ю. Жигуц. – Ужгород : Гражда, 2008. – 276 с.
3. Жигуц Ю. Ю. Технологія виробства термітного високопрочного чугуна / Ю. Ю. Жигуц // Прогресивні технології і системи машинобудування : Міжнар. зб. наук. праць. – Донецьк : Донецький нац. техн. ун-тет. – 2012. – Вип. 1, 2 (43). – С. 142–147.
4. Zhiguts Yu. Grey and white special thermit cast iron / Yu. Zhiguts, J. Luthko // Механіка і фізика руйнування будівельних матеріалів та конструкцій : зб. наук. праць. – Львів, 2012. – Випуск 9. Каменяр. – С. 222–232.
5. Zhiguts Yu. Special thermit cast irons / Yu. Zhiguts, I. Kurytnik // Archives of foundry engineering. Polish Academy of Sciences. – 2008. – N 2. – Vol. 8. – P. 162–166.
6. Пат. № 9847, МПК В22 С9/00. Металотермічний реактор / Жигуц Ю. Ю., Скиба Ю. Ю., Крайній І. І. ; заявник та патентовласник Ужгородський національний університет. – № u200503319 ; заявл. 11.04.2005 ; опубл. 15.01.2007, Бюл. № 1.
7. Жигуц Ю. Методика розрахунку складу екзотермічних шихт на основі термохімічного аналізу / Ю. Жигуц, В. Широков // Машинознавство. – Львів, 2005. – № 4. – С. 48–50.

Стаття надійшла до редакції 18.12.2012 р.