

УДК 621.791.75

**Кассов В. Д., Агравал П. Г., Куций А. М.****ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАВЛЕНИЯ  
ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ РЕМОНТА ЛИТЕЙНЫХ ДЕФЕКТОВ**

Некоторые дефекты отливок поддаются исправлению. Это позволяет сократить процент брака в литейных цехах. Основными способами исправления дефектов отливок являются: наплавка расплавом, газовая сварка, пайка, дуговая электросварка, пропитка или покрытие дефектных мест специальными составами, а также декоративные способы исправления. Дефекты в стальных, чугуновых отливках, а также в отливках из цветных металлов и сплавов исправляются дуговой электросваркой. Благодаря простоте и высокому качеству этот метод нашел самое широкое распространение в литейных цехах [1]. Значение термодинамических расчётов при сварке состоит в том, что они позволяют установить и рассчитать тепловой баланс и оптимальные условия для проведения химических и металлургических процессов в наплавленном металле [2].

Одним из путей повышения производительности электродов для дуговой электросварки является использование эффекта экзотермических реакций путём введения в состав используемых материалов экзотермических смесей в виде соответствующих окислителей (окалины, гематита, марганцевой руды и др.) и раскислителей (ферротитана, ферросилиция, алюминиевого порошка и др.), при нагреве и плавлении которых протекает экзотермический процесс [3].

Целью данной работы являлось определение оптимальных элементов экзотермической смеси путем расчета термодинамических характеристик при плавлении электрода.

Основной составляющей экзотермических смесей, применяемых в сварочном и металлургическом производстве, является окалина, которая обычно составляет 70–80 массовых процентов экзотермической смеси и от её физико – химических свойств зависит в конечном счете качество металла шва или наплавленного металла. Недостатком окалины кузнечно-прессового производства является то, что она состоит из смеси 3-х оксидов железа, соотношение между которыми зависит в основном от условий её получения: от технологического процессаковки, марки проковываемой стали, температуры и времени образования [4]. Введение ильменита в состав электродного покрытия взамен окалины позволит избежать данных недостатков. При реакции взаимодействия ильменита и алюминиевого порошка, как основных компонентов покрытия, необходимо рассчитать основные термодинамические характеристики.

Тепловой эффект химической реакции и энергия Гиббса являются основными термодинамическими характеристиками, необходимыми для оценки тепловых балансов и предвидения направления химических реакций в капле на торце электродов и в ванне расплавленного металла. Химические реакции сопровождаются изменением в распределении энергии между реагирующими веществами, входящими в состав электродной проволоки, покрытия на электродах, флюсов и окружающей средой. Об этом свидетельствует выделение или поглощение тепла. Система обычно становится более устойчивой, когда её теплосодержание уменьшается; реакция будет протекать в направлении уменьшения теплосодержания. Отрицательное значение теплового эффекта реакции соответствует выделению тепла в процессе реакции. В ряде случаев экзотермические реакции, раз начавшись, не требуют внешнего подвода энергии.

Энергия Гиббса является термодинамической функцией, которая позволяет оценить возможность протекания химических реакций в условиях сварки и наплавки. Любая реакция или процесс сопровождается изменением энергии Гиббса системы, величина которой – мера

способности реакции к развитию её при рассматриваемых условиях. Изменение энергии Гиббса чаще всего вычисляют для оценки возможности химической реакции: равновесие химической реакции смещается в сторону уменьшения энергии Гиббса. Если изменение энергии Гиббса равно нулю, то реагирующие вещества находятся в состоянии равновесия с продуктами реакции. Положительное значение изменения энергии Гиббса свидетельствует о том, что реакция протекает в направлении, обратном выбранному, следовательно, данный процесс термодинамически невозможен при данных условиях.

Изменение свободной энергии во время процесса связано с изменением теплосодержания и энтропии:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T,$$

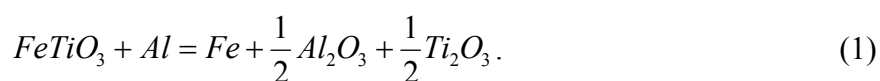
где  $\Delta G_T$  – изменение свободной энергии реакции при температуре  $T$ , кДж/моль;

$\Delta H_T$  – изменение энтальпии реакции при температуре  $T$ , кДж/моль;

$\Delta S_T$  – изменение энтропии реакции при температуре  $T$ , кДж/(моль·К).

Изменение энергии Гиббса для данного процесса можно определить, используя ее величины образования каждого из соединений, участвующих в реакции. Такой расчет подобен вычислению энтальпии реакции, если исходить из энтальпий образования веществ. Для простых элементов изменение энергии Гиббса образования принято считать равным нулю. Энергия Гиббса не зависит от пути развития данного процесса. Зная начальное и конечное состояние сложного процесса, представляется возможным оценить изменение свободной энергии, происходящее в системе.

Реакция, протекающей при взаимодействии ильменита с алюминием имеет вид:



При взаимодействии окалина и алюминия реакции имеют вид:



Значение энтальпии и энтропии рассчитывается по формуле:

$$\Delta H = \sum(n\Delta H_{\text{продуктов}}) - \sum(n\Delta H_{\text{реагентов}});$$

$$\Delta S = \sum(n\Delta S_{\text{продуктов}}) - \sum(n\Delta S_{\text{реагентов}}).$$

Значения энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  можно взять из [5].

Для начала рассчитаем значения для реакции при стандартных условиях ( $T = 298$  К,  $P = 10^5$  Па).

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= (\Delta H_{298Fe}^0 + \frac{1}{2} \Delta H_{298Al_2O_3}^0 + \frac{1}{2} \Delta H_{298Ti_2O_3}^0) - (\Delta H_{298FeTiO_3}^0 + \Delta H_{298Al}^0) = \\ &= (0 + \frac{1}{2}(-1675,5) + \frac{1}{2} \cdot 1518,4) - (1236,6 + 0) = -360,5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= (\Delta S_{298Fe}^0 + \frac{1}{2} \Delta S_{298Al_2O_3}^0 + \frac{1}{2} \Delta S_{298Ti_2O_3}^0) - (\Delta S_{298FeTiO_3}^0 + \Delta S_{298Al}^0) = \\ &= (27,78 + \frac{1}{2}(50,92) + \frac{1}{2} \cdot 78,79) - (105,86 + 28,33) = -41,56 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.} \end{aligned}$$

Изменение свободной энергии равно:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -348 \text{ кДж/моль.}$$

Отрицательное значение  $\Delta G_{298}^0$  говорит о том, что данная реакция экзотермична, то есть происходит выделение тепла. Изменения энтальпии, энтропии и теплоемкости для каждого элемента реакции можно найти по следующим формулам:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298p}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT;$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298p}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT,$$

где  $\Delta C_p(T) = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2$  – изменение теплоемкости элемента реакции, Дж/К;  $\Delta a, \Delta b, \Delta c$  – коэффициенты, передающие зависимость теплоемкости от температуры:

$$\Delta a = \sum_1^n \Delta a_{\text{продуктов}} - \sum_1^n \Delta a_{\text{реагентов}};$$

$$\Delta b = \sum_1^n \Delta b_{\text{продуктов}} - \sum_1^n \Delta b_{\text{реагентов}};$$

$$\Delta c = \sum_1^n \Delta c_{\text{продуктов}} - \sum_1^n \Delta c_{\text{реагентов}}.$$

Численные значения коэффициентов взяты из [5]. Изменение энтальпии и энтропии необходимо рассчитать также для всей реакции при различных температурах по формулам:

$$\Delta H_p^T = \sum_1^n n \Delta H_{T_{\text{продуктов}}}^0 - \sum_1^n n \Delta H_{T_{\text{реагентов}}}^0 ;$$

$$\Delta S_p^T = \sum_1^n n \Delta S_{T_{\text{продуктов}}}^0 - \sum_1^n n \Delta S_{T_{\text{реагентов}}}^0 .$$

Зная эти значения, рассчитаем изменение термодинамических параметров для реакции (1) при различных температурах по вышеприведенным формулам. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения термодинамических характеристик для реакции (1)

Температура, К	$\Delta H_T^0$ , кДж/моль	$\Delta S_T^0$ , Дж/моль·К	$\Delta C_p(T)$ , Дж/К	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль
933,5	-1449	262	178	-1774
1184,8	-1452	306	180	-1815
1667,5	-1365	368	182	-1979
1811	-1325	390	189	-2033
2300	-1179	461	192	-2240
2500	-1076	504	220	-2339
3000	-967	545	225	-2601

Характеристикой тепловыделения в металлургических процессах служит количество тепла, выделяемого единицей массы реагирующей смеси. Эта характеристика называется термичностью смеси и определяется по формуле:

$$q = \frac{\Delta H_T}{M_{исх}},$$

где  $\Delta H_T$  – стандартное значение энтальпии металлургического восстановления при температуре  $T$ ;

$M_{исх}$  – сумма молекулярных или атомных масс исходных веществ взятых в стехеометрических соотношениях.

Рассчитаем термичность на примере реакции (2) при температуре  $T = 298$  К. В случае если термичность реакции  $q < 2300$  Дж/г энергии не хватает для плавления веществ.

$$q = \frac{\Delta H_{298}}{M_{(3m(FeO)+2m(Al))}} = \frac{558567}{89,83} = 6217,8 \text{ Дж/г.}$$

Результаты по расчетам термичности при различных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчета термичности реакций при температуре  $T$ 

Температура, К	Термичность реакции $q$ , Дж/г			
	Реакция (1)	Реакция (2)	Реакция (3)	Реакция (4)
933,5	5721,7	7316,1	6342,8	8390,5
1184,8	5467,8	7053,0	6091,9	8129,8
1667,5	5018,4	6584,2	5637,4	7642,1
1811	4728,2	6301,9	5394,2	7417,2
2300	4231,4	5780,6	4901,9	6600,0
2500	3552,3	4967,3	4059,3	6026,1
3000	2939,2	4301,7	3441,0	5408,0

## ВЫВОДЫ

Анализ данных показывает, что максимальное количество тепла выделяется при реакции взаимодействия ильменита с алюминиевым порошком, что наиболее положительно влияет на равномерность плавления электродного покрытия при ремонте дефектов литья.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Можарин В. П. Литейное производство. В 2-х томах. Т. 1 / В. П. Можарин. – Томск : Томский политехн. ун-т, 2010. – 408 с.
2. Кассов В. Д. Методологический подход к практическим расчетам в термодинамике сварочных процессов / В. Д. Кассов, П. Г. Гавриш, А. М. Куций // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії : зб. наук. праць. – Краматорськ : ДДМА, 2010. – № 2 (19). – С. 122–128.
3. Чигарев В. В. Особенности плавления порошковых лент с экзотермическими смесями в наполнителе / В. В. Чигарев, Д. А. Зареченский, А. Г. Белик // Автоматическая сварка. – 2007. – № 2. – С. 53–55.
4. Власов А. Ф. Технологические характеристики плавления электродов с экзотермической смесью в покрытии для наплавки инструментальных сталей / А. Ф. Власов, А. М. Куций // Сварочное производство. – 2011. – № 4. – С. 10–15.
5. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – М. : Химия, 1997. – 480 с.

Статья поступила в редакцию 10.11.2011 г.