

Synthesis of thermite steel 35L

Yurij Zhiguts, Victor Talabirchuk

Department of machine-building technology, GHNU the «Uzhgorod national university», Ukraine, Uzhgorod, Pidgirna Str., 46, E-mail: yuzhiguts@gmail.com

Nowadays the improvement of properties of materials is arrived mainly by the development of traditional technologies of production. Their high power-intensive, the necessity of combination of several technical stages lead to search other ways of giving new properties of materials.

One of such perspective ways is the usage, offered in this papers, of the method which is theoretically developed and experimentally well-grounded, the method of production of steels with the usage of high-exothermic reactions.

The method of conducting of thermite synthesis consists in the following. From the weekend of powder-like materials – ingredients of chemical reaction arrange a metallothermic charge. The components of charge after interfusion and weighing take a place in metallothermic reactor and anneal, that results in the synthesis of necessary alloy.

As a result of leadthrough of the experimental thermite melting with mass of charge 150-600 g were got the shaped bars. For them set chemical composition, mechanical and technological properties. A size of free shrinkage volumetrically for thermite carbon steel was within the limits of 1,8-2,3%. Separate research found out the change of mechanical properties of thermite steel 35L at a temperature to 400°C.

The conducted work allowed to determine the composition of charge for the synthesis of thermite steel 35L, to develop the method of preparation of metallothermic mixture and synthesis of alloy.

Keywords – thermit, thermite processes, metallothermic, steel 35L, charge, mechanical properties.

Синтез термітної сталі 35Л

Юрій Жигуц, Віктор Талабірчук

Кафедра технології машинобудування, ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Україна, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46, E-mail: yuzhiguts@gmail.com

На сьогодні покращення властивостей матеріалів досягають, переважно, використанням традиційних технологій отримання та наступною термічною, хіміко-термічною та іншими способами обробки. Але їх висока енергоємність, потреба у дотриманні екологічних вимог привели до необхідності застосування матеріалів, що синтезуються за допомогою термітних процесів.

Дослідження сталі 35Л показало, що термітний матеріал має високі механічні властивості. Виявлено особливості хімічного складу термітної сталі, фізичні властивості та температури критичних точок. Окремим дослідженням виявлено зміну механічних властивостей термітної сталі 35Л при температурі до 400°С.

Проведена робота дозволила встановити склад шихти для синтезу термітної сталі 35Л, розробити методіку приготування металотермічної суміші і синтезу сплаву. Враховуючи переваги термітного процесу вказано перспективний напрямок продовження дослідження для проведення металотермічного зварювання термітним методом.

Ключові слова – терміт, термітні процеси, металотермія, сталь 35Л, шихта, механічні властивості.

I. Вступ

Термітні реакції відомі вже понад століття і використовуються для виготовлення феросплавів і розігріву екзотермічних ливарних додатків в технологіях ливарного виробництва [1-6]. Використання термітних реакцій для синтезу матеріалу, відкриває широкі можливості отримання литих чорних сплавів будь-якого хімічного складу і структури.

II. Мета та постановка задачі дослідження

На сьогодні покращення властивостей матеріалів досягають, переважно, використанням традиційних технологій отримання та наступною термічною, хіміко-термічною та іншими способами обробки. Але їх висока енергоємність, необхідність поєднання декількох технологічних етапів, дотримання екологічних вимог приводять до потреби пошуку інших шляхів надання необхідних властивостей матеріалам та синтезу нових матеріалів, інколи, з унікальними властивостями, які дають змогу уникнути наведених недоліків. Одним із таких перспективних шляхів пошуку відповідних до службового призначення матеріалів може бути використання, запропонованого у даній роботі, теоретично розробленого і експериментально обґрунтованого способу отримання сталей із застосуванням сильноекзотермічних реакцій. Особливо гостро ця проблема відчувається в Україні і пов'язана з дефіцитом багатьох легувальних елементів.

III. Аналіз методу вирішення задачі

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 проведення синтезу триває у залежності від маси і об'єму металотермітної шихти від декількох десятків секунд до декількох хвилин) [2-6]. Крім перерахованого, звертає на себе увагу і можливість використання при компоновці шихти відходів металообробного і термічного виробництва (залізної окалини, млива алюмінієвої стружки, млива графітових недопалених електродів, відсіву пилу легованої сталі з фільтрів у ливарних цехах та ін.).

Сталь типу 35Л використовується для катків, тяглових елементів, кронштейнів, вилок, картерів, циліндрів, обойм турбін, балансирів, маховиків, станин прокатних верстатів і металорізальних верстатів та інших деталей, що працюють при середніх і значних динамічних навантаженнях. Її широке застосування обумовлено, крім іншого і задовільною зварюваністю.

Таким чином при виготовленні і для ремонту фасонних деталей з сталі 35Л є всі можливості використовувати термітні методи, які останнім часом знаходять все більше розповсюдження.

IV. Вихідні матеріали і методика приготування екзотермічної суміші

При компованні металотермічної шихти були використані такі матеріали: хром металевий ГОСТ 5905-79; ферохром ФХ65-7А ГОСТ 47570-79; силікокальцій С40Л10 ГОСТ 4762-71; алюміній для розкислення і алюмінотермії А-897 ГОСТ 295-79; силікомарганець СМн26 ГОСТ 4756-77; феросиліцій ФС65Ал3,5 ГОСТ 1415-78; порошок алюмінієвий ПА-3–ПА-6 ГОСТ 6058-73; феромарганець ФМн70 ГОСТ 4761-80; сажа ацетиленова (технічний вуглець ТУ 14-7-24-80); порошок титановий хімічний ПТХ-1, ПТХ-2 ТУ 48-10-78-83; порошок титановий для екзотермічних брикетів ТПС-1 ТУ 48-10-78-84; порошок хрому ПХ-1, ПХ-2 ТУ 14-1-14-77-75; залізна окалина (ковальського і прокатного виробництва) 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.

Для визначення маси металевого зливка і виходу металу з шихти були проведені мікроплавлення у металотермічному реакторі діаметром 80 мм з різним процентним співвідношенням компонентів у суміші [7, 8]. Ініціювання процесу горіння проводилося спеціальним титановим запалом виготовленим з порошку титанового хімічного ПТХ-2 ТУ 48-10-78-83.

Порошкова шихта просувувалася при температурі 150–180⁰С (що дозволяє зменшити окислювання інгредієнтів шихти), змішувалася і ущільнювалася, а після цього розміщувалася у металотермічному тиглі. Для покращення шлаковідділення у шихту при отриманні залізвуглецевих сплавів додавався польовий шпат (CaF₂).

Для компоунування шихти використовувалися порошкові інгредієнти порошок алюмінію марок ПА-4–ПА-6 ГОСТ 6058-73, просіяне мливо алюмінієвої стружки та ін.

Для проведення досліджень [9-11] використовувалися порошкові інгредієнти металотермічних шихт, частка з яких виготовлялася з відходів ливарного, ковальського та металорізального виробництва (залізна окалина, просіяне мливо графітових електродів, мливо алюмінієвої стружки та ін.). Шихта попередньо розраховувалася за стехіометричним співвідношенням компонентів реакції [9, 12], а у наступному враховувалося засвоєння окремих компонентів реакції за допомогою відповідних коефіцієнтів. Одночасно проводився термодинамічний розрахунок, що дозволяв встановити адіабатичну температуру реакції, яка повинна бути вище температури плавлення глиноземистих шлаків (приблизно 2400⁰С).

Для регулювання температури горіння у склад шихти вводилися інертні домішки. При вмісті у суміші менше розрахункової кількості інертних домішок адіабатична температура горіння підвищується вище необхідної, що приводить до випалювання легуючих елементів і, відповідно, до зниження їх вмісту нижче нижньої границі регламентованої стандартом. При вмісті ж у суміші понад нормованої кількості інертних домішок адіабатична температура горіння знижується нижче допустимої, що приводить до нестабільного горіння і неможливості відокремлення шлаку від рідкого сплаву.

Методика проведення термітного синтезу достатньо проста. З вихідних порошкових матеріалів – інгредієнтів хімічної реакції компонують металотермічну шихту. Залізна окалина проходить попереднє просушування, а при потребі і прожарювання 350–400⁰С. Компоненти шихти з герметичних контейнерів після перемішування і зважування розміщуються у металотермічному реакторі [7, 8].

V. Теоретичні дослідження

Після встановлення складу шихти за стехіометричними коефіцієнтами хімічної реакції та корекції її коефіцієнтами засвоєння компонентів шихти проводився розрахунок адіабатичної температури горіння металотермічної реакції (T_a) та теплового ефекту реакції (Q_p) [11]. При проведенні розрахунків з встановлення адіабатичної температури горіння шихти за існуючими методиками не враховувалася сублімація алюмінію, що дає похибку встановлення T_a та Q_p. Однак не зважаючи на це, температури реагування суміші повинні бути із врахуванням тепловідводу достатні для плавлення складових реакцій і її продуктів (T_{пл(FeO)} = 1640K; T_{пл(Fe₂O₃)} = 1810K; T_(Al) = 830K; T_{пл(Fe)} = 1800K; T_(Al₂O₃) = 2320K).

Основний критерій отримання зливків – T_a повинен для всіх реакцій бути вище температури плавлення продуктів реакції (T_{пл}). Розрахунок T_a зрозуміло не враховує тепловтрати у процесі горіння, а також повноту перетворення реагентів у продукти реакції.

Враховуючи умову розрахунку, що все тепло витрачається на нагрівання шихти, тобто ентальпії вихідних і кінцевих продуктів однакові, знаходимо:

$$\sum_{i=1}^m (H(T_a) - H(T_o))_i = Q, \quad (1)$$

де T_o – початкова температура шихти; Q – тепловий ефект реакції; m – кількість продуктів реакції.

У складніших рівняннях при утворенні більше ніж трьох продуктів реакції T_a встановлюється за наступною формулою:

$$T_a = \frac{Q - \sum H_i(T_{nli}) - \sum L_i + \sum C_{ip} \cdot T_{nli}}{\sum C_{pидк}}, \quad (2)$$

де C_i та L_i – теплоємність і теплоти плавлення продуктів реакції відповідно; γ – частка рідкої фази у продукті горіння.

Зрозуміло, що, з причин відсутності повної таблиці даних залежностей C від T при високих температурах [11], проводилася екстраполяція значень у відповідності із запропонованими висновками:

$$C_{m\theta(T_{nli})} = 7n \cdot k \text{ (Дж/моль} \cdot \text{град)}, \quad (3)$$

де k – перехідний коефіцієнт від кал до Дж; $C_{m\theta(T_{nli})}$ – теплоємність продукту при температурі плавлення; n – число атомів у молекулі утвореного продукту.

При спрощеній схемі розрахунку T_a визначалося без врахування точних значень теплоємностей, а тепловий ефект встановлювався при середній температурі (наприклад, 2500 К). Зміною ж теплового ефекту, коли продукти реакції знаходяться у рідкому стані, можна знехтувати.

Ця методика була покладена у основу програм для розрахунку T_a і Q_p для спеціальних легованих сталей та інших сплавів [10].

Після процесу синтезу відділяли метал від шлаку, оцінюючи структуру шлаку, і проводили контрольне зважування та встановлення величини виходу металу з шихти, досліджувався синтезований зливоч.

Зазначимо, що у змодельованій задачі термодинамічна модель втрати тепла враховує макрокінетичною теорією горіння при якій

$$T_a = T_{nli} + \frac{Q - L - \Delta H(T_{nli})}{C_{pидк}}, \quad (4)$$

де Q та L – відповідно теплота утворення і теплота продукту; Q – тепловий ефект реакції; $\Delta H(T_{nli})$ – різниця ентальпій вихідних і кінцевих продуктів; $C_{pидк}$ – теплоємність рідкого продукту незалежно від температури.

Помилку, пов'язану із екстраполяцією, оцінюють в декілька сотень градусів.

IV. Експериментальні дослідження

В результаті проведення експериментальних термітних плавлень з масою шихти 150-600 г були отримані фасонні зливки, що піддали наступному ретельному дослідженню. Встановлювались хімічний склад, механічні та технологічні властивості синтезованих сплавів.

Встановлено, що величина вільної усадки для термітної вуглецевої сталі знаходилася у межах 1,8-2,3% у залежності від конфігурації і маси виливків.

Результати порівняльного аналізу хімічного складу термітної і промислової сталі (табл. 1) показали незначне зменшення вмісту важковідновлюваних елементів – Mn і Ni, що викликано послідовною поетапною взаємодією оксидів шихти з алюмінієм.

Таблиця 1

Хімічний склад термітної сталі 35Л для виливків

Марка сталі	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni
Сталь 35Л	0,32-0,40	0,50-0,90	0,20-0,42	0,045	0,04	≤0,30	≤0,30
Термітна сталь 35Л	0,38	0,50	0,23	0,040	0,035	0,15	0,15

Механічні властивості термітної сталі 35Л (табл. 2) у середньому на 9-12 % кращі ніж промислові аналоги, що, очевидно, пов'язано із дорозкисленням сплаву алюмінієм з металотермічної шихти.

Таблиця 2

Механічні властивості термітної сталі 35Л

Товщина стінки, мм	δ_r	δ_b	δ	ψ	a_H , МДж	НВ
	МПа		%			
До 100	28	50	15	25	3,5	137-166
Більше 100	40	60	10	20	4,0	179-269

У продовження дослідження властивостей термітної сталі 35Л встановлено частку фізичних властивостей при високих температурах, температури критичних точок термітної сталі 35Л (табл. 3) та механічні властивості при високих температурах (табл. 4).

Таблиця 3

Фізичні властивості і температури критичних точок термітної сталі 35Л

Коефіцієнт лінійного розширення $\times 10^6$ мм/мм-град. при температурі $^{\circ}\text{C}$						Температура критичних точок			
20-100	20-200	20-300	20-400	20-500	20-600	A_{C1}	A_{C3}	A_{23}	A_{23}
11,1	11,9	12,6	13,4	14,4	15,6	730	802	799	620

Таблиця 4

Механічні властивості термітної сталі 35Л при високих температурах

Температура випробування, $^{\circ}\text{C}$	δ_r	δ_b	δ	ψ
	МПа		%	
20	35,5	52,6	32,7	52,3
100	84,6	92,5	100,2	100,3
200	77,6	91,9	92,9	100,2
300	71,2	98,2	100,3	79,6
400	62,5	82,3	100,3	100,8

Ці дослідження пов'язані із потребою виявлення зміни властивостей при термічній обробці, при проведенні зварювання і встановлення властивостей матеріалу зони термічного впливу, а також і для виявлення можливостей розширення галузей застосування даної сталі.

Дослідження зварюваності вказаних марок термічних сталей дозволить значно розширити діапазон деталей виготовлених з термітного сплаву.

Висновки

1. Встановлено склад шихти для синтезу термітної сталі 35Л та розроблено методика компонування металотермічної суміші.

2. Досліджено хімічний склад, механічні властивості та деякі технологічні властивості термітної сталі 35Л. Показано, що механічні властивості вказаної марки термітної сталі кращі, ніж у промислового аналога.

3. Встановлено температури критичних точок та фізичні і механічні властивості термітної сталі 35Л при високих температурах.

4. Вказано перспективні напрямки продовження дослідження для проведення металотермічного зварювання термітним методом сталі 35Л.

Література

- [1] Жигуц Ю.Ю. Сплави, синтезовані металотермією і СВС-процесами (монографія)/ Жигуц Ю.Ю. – Ужгород: Гражда, – 2008. – 276 с.
- [2] Zhiguts Yu. Special thermite cast irons/ Zhiguts Yu., Kurytnik I.// Archives of foundry engineering. Polish Academy of Sciences. – 2008. – N2. – Vol. 8. – P. 162-166.
- [3] Zhiguts Yu. Špeciálna termitova liatina/ Zhiguts Yu. // Výrobné inžinierstvo. Košice. – 2007. – r. 6. – N 2. – S. 45-48.
- [4] Жигуц Ю. Ресурсозберігаюча технологія термітного зварювання сталевих деталей / Жигуц Ю., Лазар В. // Вісник ТДТУ. – 2009. – Том 14. – № 4. – С. 94-98.
- [5] Жигуц Ю.Ю. Использование термитных высоколегированных сталей для питания отливок / Жигуц Ю.Ю. //Металлургия машиностроения. – М.: – 2007. – № 5. – С. 5-9.
- [6] Жигуц Ю.Ю. Использование термитных высоколегированных сталей для питания отливок / Жигуц Ю.Ю.// Литейное производство. – № 5. – 2007. – С. 5-7.
- [7] Патент України на корисну модель № 20045 МПК: 7B22C9/08 Металотермічний реактор/ Ю.Ю.Жигуц, Ю.Ю.Скиба, В.І.Похмурський, І.І.Крайняй. Опубл. 17.10.2005. – Бюл. №10.
- [8] Патент України на корисну модель № 9847 МПК: B22 C9/00 Металотермічний реактор/ Ю.Ю.Жигуц, Ю.Ю.Скиба, І.І.Крайняй. Опубл. 15.01.2007. – Бюл. №1.
- [9] Жигуц Ю.Ю. Синтез матеріалів металотермією та СВС-процесами / Жигуц Ю.Ю. // Вісті Академії інженерних наук України. – К.: АІН України. – Нац. техн. ун-тет України „КПІ”. – 2007. – №2 (32). – С. 32-39.
- [10] Zhiguts Yu. Special thermite cast irons/ Zhiguts Yu., Kurytnik I.// Archives of foundry engineering. Polish Academy of Sciences. —2008. N 2. – Vol. 8. – P. 162-166.
- [11] Жигуц Ю. Методика розрахунку складу екзотермічних шихт на основі термомічного аналізу/ Жигуц Ю., Широков В.// Машинознавство. – Львів. – 2005. – №4. – С. 48-50.
- [12] Жигуц Ю.Ю. О некоторых особенностях легированных термитных сталей / Жигуц Ю.Ю. // Строительство, материаловедение, машиностроение // Сб. науч. трудов. Вып. 10. – Дн-ск.: – GAUDEAMUS. – 2000. – С. 134–138.