

УДК 621.791.92

DOI 10.47049/2226-1893-2023-4-124-139

**РОЗВИТОК ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ
ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СИНТЕЗУ, ЩО САМОПОШИРЮЄТЬСЯ,
ПРИ ВІДНОВЛЕННІ ЗНОШЕНИХ МЕХАНІЗМІВ**

Е.П. Богомолов

ст. викладач кафедри «Технологія матеріалів»
boginerged@gmail.com

Б.В. Смажило

ст. викладач кафедри «Технологія матеріалів»
boginerged@gmail.com

Одеський національний морський університет, Одеса, Україна

А.В. Опарін

професор, начальник відокремленого структурного підрозділу
«Фаховий коледж морського транспорту»
avoparin@ukr.net

Національний університет «Одеська морська академія», Одеса, Україна

***Анотація.** Проаналізовано дослідження, в яких висвітлено технологічні можливості генерації металу різноманітними методами. Оглянуто публікації фахових монографій та дисертацій в яких проведено дослідження в галузі зварювання, наплавлення, ливарне виробництво де акцентовано увагу в застосуванні термодинамічного синтезу що само поширюється, або, інакше кажучи, використання процесу екзотермічного високо-температурного синтезу (ЕВС) в процесах формування сплавів. Задіяні процеси, можуть зробити істотний внесок у рішення проблем, пов'язаних з енерго- та ресурсозбереженням. І, перш за все, необхідні відомості про дослідження в сфері розвитку екзотермічного наплавлення до теперішнього часу, щоб намітити перспективи для подальших досліджень та розробок. Екзотермічне наплавлення має переваги перед іншими способами, насамперед відсутністю джерела електричної енергії та застосуванням як компонентів термітної шихти, дешевих порошків первинного алюмінію та відходу металургійного виробництва – залізної окалини, а також високою швидкістю екзотермічної реакції – до двох тонн металу може наплавитися лише за 20 секунд. Однак тривалі підготовчі роботи та труднощі контролю самого процесу наплавлення суттєво обмежують сферу застосування екзотермічного наплавлення. Але в умовах, коли відсутнє електроживлення і технологічна оснастка, а відновити утворений дефект край необхідно для подальшої працездатності того чи іншого механізму, надзвичайно перспективним є процес утворення термітного металу методом екзотермічної реакції. Для того, щоб отримати бажаний продукт високої якості, необхідно глибоко знати процес ЕВС і вміти керувати ним. Для цього потрібно знати теорію процесів ЕВС, розуміти механізм їх протікання, вплив різних параметрів. Необхідно вміти підбирати оптимальні технологічні режими, користуватись прийомами регулювання швидкості, температури та повноти горіння, а також склад та структури продуктів горіння.*

Необхідно знати та правильно вибирати умови реалізації процесу ЕВС. Ми повинні знати види та особливості матеріалів, одержуваних методом ЕВС, вміти правильно визначати їх властивості, сертифікувати кінцеві ЕВС-продукти. Наявні, ми повинні правильно оцінити технічну та економічну ефективність конкретної технології, щоб прийняти правильне рішення для створення виробництва на основі цієї технології, яке було б рентабельним в умовах ринкової економіки.

***Ключові слова:** екзотермічна реакція, теплота, оксиди, термітна шихта, якість наплавлення.*

UDC 621.791.92

DOI 10.47049/2226-1893-2023-4-124-139

**DEVELOPMENT OF PRACTICAL APPLICATION
OF SELF-PROPAGATING THERMODYNAMIC SYNTHESIS
IN THE RESTORATION OF WORN MECHANISMS**

Eduard Bohomolov

Department of Material Technologies
boginerged@gmail.com

Bogdan Smazhilo

Department of Material Technologies
bogdan@gmail.com

Odesa National Maritime University, Odesa, Ukraine

Anatoly Oparin

Professor, Head of the structural unit
«Professional College of Maritime Transport»
avoparin@ukr.net

National university «Odesa maritime academy», Odesa, Ukraine

Abstract. *The study analyses the technological possibilities of generating metal using various methods. Publications of specialized monographs and dissertations in the field of welding, surfacing, foundry production are reviewed, focusing on the application of thermodynamic synthesis, which extends to the use of the exothermic high-temperature synthesis process (HTS) in alloy formation processes. The processes involved can make a significant contribution to solving problems related to energy and resource conservation. First of all, information about research in the field of exothermic surfacing up to the present time is necessary to outline prospects for further research and development. Exothermic surfacing has advantages over other methods, primarily the absence of a source of electrical energy and the use of cheap primary aluminum powder and metallurgical waste – iron scale as components of thermite mixture, as well as a high rate of exothermic reaction – up to two tons of metal can be welded in just 20 seconds. However, lengthy preparatory work and difficulties in controlling the surfacing process significantly limit the application of exothermic surfacing. But in conditions when there is*

no power supply and technological equipment, and it is necessary to restore the defect formed for the further performance of a particular mechanism, the process of thermite metal formation by the exothermic reaction method is extremely promising. In order to obtain a desired high-quality product, it is necessary to have a deep understanding of the process of self-propagating high-temperature synthesis (HTS) and be able to manage it. To achieve this, one must have knowledge of the theory of HTS processes; understand the mechanisms of their occurrence and the influence of various parameters. It is necessary to be able to select optimal technological modes, use methods of regulating speed, temperature, and completeness of combustion, as well as understand the composition and structure of combustion products. It is necessary to know and correctly select equipment for implementing the HTS process. We must know the types and peculiarities of materials obtained by the HTS method, be able to determine their properties correctly, and certify the final HTS products. Finally, we must accurately assess the technical and economic efficiency of a specific technology in order to make the right decision to create a production based on this technology that would be profitable under market conditions.

Keywords: *exothermic reaction; heat; oxides; thermite mixture; quality of deposition.*

Важливим питанням при застосуванні того чи іншого способу відновлення працездатності будь-якого механізму є використання експериментальних методик, які базуються на дослідах попередніх досліджень, що дозволить здешевити процес відновлення. Вирішення означеного питання обумовили авторів статті до обґрунтування теоретичних і практичних досліджень застосування термітного способу утворення металів з метою зменшення енергетичних і технологічних затрат, та коштовних матеріалів при відновленні зношеної поверхні деталі.

У техніці прийнято називати термітами порошкоподібні суміші металів з оксидами металів, при згорянні яких виділяється велика кількість тепла та досягається висока температура нагріву, що утворюється на основі взаємозаміщення розплавленого металу. Тип реакції, за якою відбувається виділення великої кількості теплоти, має назву екзотермічна.

Основне призначення термітів при їх розробці є виробництво металів за рахунок перебігу реакцій, внаслідок яких з оксидів виділяється необхідний метал.

У технічній літературі висвітлено застосування екзотермічного відтворення металів при:

а) виробництві великогабаритних деталей, що складаються з декількох елементів: колінчастих валів, рульових рам суден, приварювання лопотів до гребних валів суден тощо;

б) відновлення циліндрів пресів, поршневих штоків, колон ковальських пресів, роторних валів, валків, а також провідних реверсивних шестерень прокатних станів, всіляких станин-клітин прокатних станів, станин пресів і головних станин кувально-висадкових машин тощо;

в) утворенні на діючих газопроводах, для запобігання їх руйнування ґрунтовою корозією електродренажного захисту. Виконується зварювання сталевих

стрижнів, які підключаються до джерел постійного струму. Сталеві стрижні зварюють лише термітом.

д) зварюванні залізничних рейок методом проміжного лиття. Відомий винахід (GB, патент 1223977, опубл. 01.04.1971) алюмінотермітної реакційної суміші, що містить у стехіометричному співвідношенні оксиди заліза у вигляді промислових відходів металів у якості сталевого наповнювача. При цьому для скорочення часу реакції суміш містить оксид заліза та оксиди інших металів у вигляді пудри.

Для протікання екзотермічної реакції необхідно застосування металів з великою теплою утворення оксидів, наприклад алюмінію, титану, кремнію та ін. Джерелом кисню при проходженні екзотермічної реакції є оксиди металів з низькою теплою утворення, такі як оксиди заліза, марганцю та ін. Процес проходження екзотермічної реакції можливий при нагріванні термітної суміші до температури горіння. Реакція, що почалася, протікає швидко і проходить по всьому об'єму суміші, незалежно від точки її нагрівання.

На час згоряння термітної суміші впливає грануляція частинок, що взаємодіють, їх питома поверхня. Чим менше частинки, що становлять термітну суміш, тим швидше закінчується процес їхньої взаємодії, гранульована суміш може складатися з частинок до 1 мм. Протікання екзотермічної реакції можливе при певному співвідношенні складових суміші компонентів. В процесі згоряння термітної суміші виникає реакція відновлення металу з оксидів, а на швидкість процесу впливає не тільки грануляція компонентів і їх густина, а також тиск газової фази.

Зазвичай метало-термічні процеси мають високу швидкість протікання, тому можна припустити, що вони проходять в умовах, близьких до адіабатичних. Але в такому випадку всі компоненти шихти повинні бути однакової фракції і чисті, без шкідливих домішок. На практиці термічна реакція відбувається з викидом шлаків в результаті теплового удару, що може привести до непередбачених обставин. Складність синтезу металу з його оксидів полягає в тому, що екзотермічна реакція згоряння шихти (суміші) може утворити ударну хвилю розплавленого шлаку з тиском до 6 атм. при температурі до 3000 °С і розрізати захисну частину тигля-реактора, в якому відбувається екзотермічна реакція. Тому геометрія фронту горіння шихти повинна забезпечити безпеку процесу. Для виконання такого завдання, безпечного протікання реакції, використовуючи відновлення фторидів металів кальцієм або іншими відновниками шляхом взаємного погашення спрямованої енергії, можна запобігти виникненню реактивного розплавленого струменя шлаку, перпендикулярного фронту горіння.

Для виявлення джерела газової фази при згорянні залізо-алюмінієвого терміту і розробки методики запобіганню викидів металу при згорянні існують декілька досліджень російських авторів В.В. Яценко, А.П. Амосова і А.Р. Самборук. Автори роботи провели термодинамічне дослідження горіння термітної суміші, яка гранульована на базі піроксиліну. Головне питання стосується розбіжності температури згоряння сумішей на базі Fe_3O_4 , де вона вище ніж на базі Fe_2O_3 і FeO . Метою рішення для авторів стало дослідження впливу температури реакції і методики керування процесом, для зменшення реактивної енергії розплавленого

шлаку. Для визначення температури реакції при сталому значенні тиску використовують відношення

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad (1)$$

де Q_p – тепловий ефект реакції;

ΔH – зміна ентальпії системи;

C_p – ізобарна теплоємність продукту реакції;

T_1 і T_2 – відповідно початкова і кінцева температура продукту реакції.

Прийнявши $T_1 = 298,15$ К, провели розрахунок T_2 , яке й буде дорівнювати адіабатичній температурі реакції. Але тут не врахована кількість теплоти, яка витрачена на фазові переходи при плавленні і випаруванні. Також не врахована зміна теплоємностей продуктів реакції при зміні температури, тому температурну залежність ізобарної теплоємності речовини можна розрахувати за формулою

$$C_p = \sum_{\substack{j=-2, \\ j \neq -1}}^3 b_j T^j \quad (2)$$

де b_j – коефіцієнти, які визначають експериментально;

T – температура речовини, яка утворилася.

Розглянемо роботу доктора технічних наук Власова Анатолія Федоровича, котрий у своїй дисертації «*Развитие научных и технологических основ повышения эффективности применения экзотермических смесей при электродуговой сварке и электрошлаковых процессах*» [1] провів дослідження з використанням технології екзотермічного відновлення металу і отримав методику подальшого розвитку наукової основи застосування екзотермічної суміші як енергозберігаючого джерела в електродних покриттях і у флюсах при електрошлакових процесах. Ця методика дозволяє найбільш ефективно використовувати додаткове тепло (до 25 % від теплоти, що витрачається на плавлення електрода) і відновленого металу (20-25 % від маси окалини в покритті електродів), що виділяються при протіканні екзотермічної реакції і яке призвело до збільшення масової швидкості плавлення покриття електродів на 30-35 % і підвищення продуктивності ручного дугового зварювання в 1,3-1,7 рази. З використанням методу математичного моделювання запропоновані склади флюсів з екзотермічною сумішшю стосовно електрошлакового перепау сталей 35, 9ХФ, 60Х2СМФ і 9Х2МФ, що містять залізу окалину, алюмінієвий порошок і легуєчий елемент, які забезпечать: додаткове легування та збільшення виходу придатного металу на 2-10 % за рахунок відновленого металу та усунення часткових втрат застосованого електрода, та отримують метал, що відповідає хіміко-фізичним та механічним властивостям марочного материнського складу даної сталі.

Іншим прикладом з використанням СВС (саморозповсюджений високо-температурний синтез) технологій є розробка авторів проекту А.П. Мухачовв, Є.А. Харитонова (Дніпродзержинський державний технічний університет). У своїй роботі авторами проведено аналіз областей застосування рідкісноземельних металів (РЗМ) для отримання високоміцного чавуну та конструкційних сталей. Розроблено фізико-хімічні основи промислової технології та обладнання для отримання сплавів РЗМ на основі СВС-процесу методом позапічної металотермії [8].

Метою їх роботи є дослідження процесу одержання сплавів РЗМ із залізом, нікелем та алюмінієм методом СВС. Отримати високий питомий тепловий ефект екзотермічної реакції, який дозволив би повністю розплавити металічну ($T_{пл}$ 1300 К) і шлакову ($T_{пл}$ 1800 К) фази і перегріти систему мінімум на 300 °С для забезпечення достатнього часу відстоювання розплавлених сплаву та шлаку з метою їх повного розділення.

В ході відновлювальних плавок суміші фторидів РЗМ легкої групи (церій, лантан, неодим, празеодим) з фторидами алюмінію та нікелю було отримано компактні виливки потрібного сплаву РЗМ-Al-Ni з рівномірним розподілом компонентів. Сплав може бути використаний для отримання виробів із високоміцного чавуну.

Вага злитків коливалася в межах 10-11,5 кг, вага шлаку змінювалася в межах 25,0-27,0 кг. З використанням результатів експериментів було розроблено технологічну схему отримання багатокомпонентних сплавів РЗМ.

Аналізуючи публікації, де висвітлено застосування технології СВС, можна зробити висновок, що цей спосіб є перспективним і раціональним для застосування у виробництві судноремонту при виконанні робіт, пов'язаних з відновленням геометрії деталі в пошкодженій конструкції, а також зміцненням відновленої поверхні деталей машин і механізмів. Прикладом з відновлення дефектів виливки є наукова праця Кувшиникової Н.Н., яка сформулировала можливість усунення поверхневих дефектів сталевого лиття типу відкритих раковин, об'ємом $(10-25) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ шляхом екзотермічного наплавлення за допомогою термітної шихти, укладеною у форму, що встановлюється на поверхні оброблюваної деталі. Метою поставленого завдання була розробка технології екзотермічного заварювання малих дефектів та оснащення для його здійснення [4].

Принцип отримання термітного металу досить простий, мобільний і набагато дешевший, ніж при стандартних методах синтезу металу. Тому, застосування технології СВС для генерації металу зі складів термітних сумішей, що протікає без впровадження енергоємних технологій, дозволить нам економити витрати на електроенергію та дефіцитні матеріали. Склад термітних сумішей повинен бути підібраний таким чином, щоб кінцевий продукт синтезу був максимально близький за хімічним складом з материнським металом і мав ті ж механічні властивості, а можливо навіть перевершував їх.

Розглянувши склади термітних сумішей, це суміші, що застосовуються для легування металу, задіяних у тих чи інших процесах отримання сплавів, можна підібрати необхідний склад для безенергоємного отримання шару наплавленого металу з необхідними механічними та фізичними характеристиками.

Метод отримання заданого складу сплаву на поверхні дефектного металу складається з кількох етапів. По-перше, необхідно сформувати реактор з вогнетривкого матеріалу, де проходитиме реакція СВС відновлення металу. Межа реактора повинна повторювати поверхню деталі для запобігання протіканню розплаву для збереження необхідного обсягу синтезованого сплаву. Цього можна досягти, якщо застосувати напіврідку суміш, що герметизує, виготовлену з діатоміту шлакової вати, вермикуліту і вогнетривкої хромомагнетитової обмазки, здатної витримати температуру 2700 °С. Товщина стінок тігеля-реактора, повинна бути не менше 10 мм. Потім завантажують у реактор ущільнену термітну суміш відповідної кількості, і в газовому середовищі проводять локальне ініціювання процесу (запалювання), або застосовуються щільно запаковані стрижні, шашки чи таблетки. Все залежить від геометрії дефектної деталі та обсягу пошкоджень. Запал суміші призводить до екзотермічної реакції та мимовільного поширення хвилі горіння, що охоплює всю суміш, далі відбувається завершення реакції та охолодження синтезованого продукту горіння. Однією з переваг процесу СВС є ефект самоочищення – термодесорбція летючих домішок при температурі синтезу. Тому якість шару наплавленого сплаву, що вийшов, може бути чистішою, ніж материнський сплав.

Обґрунтуємо можливості застосування СВС наплавлення при ремонті дефектів у вигляді тріщин, дрібних отворів, геометричної невідповідності в деталях, виготовлених з ковкого ливарного чавуну, а також поверхневого зміцнення контактних пар деталей для поліпшення захисних, антифрикційних, стійких до стирання поверхонь та т.п. недоліків. Умови протікання дифузії елементів при екзотермічному зміцненні значно відрізняються від нагріву ТВЧ, тому необхідно дотримуватись оптимального співвідношення компонентів, визначених експериментальним шляхом. Необхідно буде визначати товщину шару та рівномірність розподілу дифузійно-активної речовини на поверхні деталі.

Також потрібно застосувати сполучну речовину, яка повинна забезпечувати гарний розподіл та міцне закріплення компонентів дифузійно-активної суміші на поверхні деталі. Компоненти повинні знаходитись у досить близькому контакті з поверхнею деталі для повноти здійснення реакції.

Забезпечити в процесі реакції утворення сплаву або інтерметалевої сполуки на поверхні дефекту з мінімальною пористістю і збільшеною густини.

Забезпечити безпечну та оптимальну швидкість горіння шихти, щоб не допустити її викиду внаслідок теплового удару.

Для вирішення цих завдань необхідно підібрати склад суміші, компоненти якої повинні мати дрібнодисперсну фракцію, а їх кількість і хімічний склад відповідати маркуванню металу деталі і виконати ряд розрахунків для визначення їх пайової кількості і необхідної температури реакції процесу.

Пошкодження поверхні, такі як тріщини, сколи чи абразивне стирання в деталях мають різну форму, глибину. Тому обсяг порожнини представляють додаткові складності для розрахунку розмірів форми реактора. Оскільки форма поверхневого дефекту може мати різний контур за розмірами, то в такому випадку внутрішня порожнина форми – тигеля, в якому синтезуватиметься розплав, що заповнить поверхню дефекту, необхідно робити циліндричною, а внутрішній розмір рівним діаметру кола, який межує з контуром дефекту. Висоту форми тигеля можна визначити за формулою

$$H = \frac{\rho_{Me}^2 \cdot V_{деф}}{\pi \cdot R^2 \cdot n \cdot \rho_c} \cdot 100, \text{ м}, \quad (3)$$

де R – радіус кола, описаного навколо контуру дефекта, м;

ρ_{Me}^2 – питома густина придатного металу, кг/м^3 ;

ρ_c – питома густина суміші термітної шихти, кг/м^3 ;

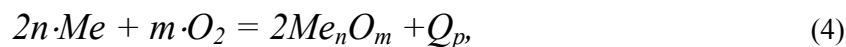
n – вихід металу із термітної суміші 0,6 n_{cm} , кг.

При поверхневому зміцненні екзотермічний склад повинен відповідати таким основним вимогам:

- повинен забезпечувати температуру нагрівання деталі від 600 до 1500 °С ;
- характер горіння суміші має бути плавним при найменшому газовиділенні, не повинен бути вибухонебезпечним;
- продукти екзотермічних реакцій не повинні бути щільними, щоб легко відокремлюватися від поверхні деталі, при цьому якість поверхні не повинна погіршуватися;
- процес екзотермічного зміцнення має тривати від 5 до 15 хв.;
- компоненти повинні бути недорогими та недефіцитними, підготовка їх до використання не повинна бути трудомісткою.

Основною перевагою такого методу є те, що підбираючи компоненти термітного складу – окислювачі, відновники, каталізатори або інгібітори та легуючі добавки, можна досягти того, що в результаті термохімічної реакції здійснюється утворення металу з необхідними характеристиками.

У загальному вигляді реакції екзотермічного процесу можуть бути виражені наступним рівнянням:



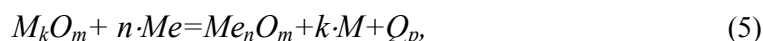
де Q_p – тепловий ефект екзотермічної реакції;

Me – активний метал;

m, n – кількість атомів.

Величина Q_p визначається як різниця тепломісткості вхідних та кінцевих продуктів реакції. Для переважної більшості металів величина Q_p позитивна, що відповідає екзотермічності реакції окислення та утворення стійкої хімічної сполуки.

Інтенсивні екзотермічні реакції можуть протікати не лише за рівнянням (4). У тих випадках, коли окислювач (O_2) знаходиться в поєднанні з іншим елементом (Me), екзотермічні реакції можуть бути описані наступним рівнянням:



де Me – активний метал;

M – неактивний метал;

m, n, k – кількість атомів.

Слід зазначити, що тепловий ефект реакції (5) у більшості випадків нижче за тепловий ефект реакції (4).

Для протікання реакції необхідно, щоб ізобарний потенціал оксиду активного металу, віднесений до одного молю O_2 , був значно більшим за ізобарний потенціал оксиду металу, що відновлюється. У цьому випадку тепловміст системи $M_k O_m + n Me$ у процесі реакції буде зменшуватися, відновлювально-окислювальний процес піде з виділенням тепла, викликаючи розігрів продуктів реакції.

Інтенсивне протікання метало-термічної реакції буде спостерігатися тільки в тому випадку, коли тепло, що виділяється, здатне значно підвищити температуру початку реакції і перевищити критичну температуру початку реакції. Так, реакція між порошком оксиду заліза та порошком Al дуже екзотермічна; теплота, що виділяється при цьому, цілком достатня, щоб надалі перевищити критичну температуру $600^\circ C$) та забезпечити нормальний перебіг реакції.

У разі застосування системи $SiO_2 + Al$ теплота утворення Al_2O_3 більше теплоти утворення SiO_2 , але оскільки теплота реакції цієї системи значно менше, ніж теплота реакції системи $Fe_2O_3 + Al$, нормальний перебіг реакції з відділенням металевого кремнію не спостерігається. Отже, оксид кремнію можна застосовувати як сповільнювану добавку в складі енерговиділення при термодифузійному зміцненні.

Для оцінки хімічного термічного складу, замість ізобарного потенціалу використовується тепловий ефект реакції, визначений як різниця тепломісткості вихідних та кінцевих продуктів реакції. Оскільки зміна ентропії, суттєвого впливу на процес не надає, тому для оцінки металотермічних процесів може бути використаний тепловий ефект реакції.

При підвищенні температури горіння металів та їх оксидів, що розглядаються, в останніх можуть відбуватися фазові перетворення, що супроводжуються зміною їх теплоємності і тепловими ефектами перетворень. Тому теплота утворення оксиду за різних температур буде змінюватися в різних системах залежно від властивостей компонентів.

Тому для того, щоб досягти певного результату, важливо виконати усі умови для протікання термодинамічних процесів реакції. І не слід сподіватися на отримання бажаного продукту високої якості, тому що процес екзотермічного високотемпературного синтезу (ЕВС) є дуже складним фізико-хімічним процесом, та його якісне протікання залежить від багатьох факторів: теплового ефекту реакції, складу та структури вихідної суміші порошків, розміру їх частинок, щільності, розміру та температури зразків, складу та тиску навколишнього газу та інше. Щоб отримати бажаний продукт високої якості, необхідно глибоко знати процес ЕВС і вміти керувати ним. Для цього потрібно знати теорію процесів ЕВС, розуміти механізм їх протікання, вплив різних параметрів. Необхідно вміти підбирати оптимальні технологічні режими, користуватись прийомами регулювання швидкості, температури та повноти горіння, а також складу та структури продуктів горіння. Необхідно знати та правильно вибирати устаткування реалізації процесу ЕВС. Ми повинні знати види та особливості матеріалів, одержуваних методом ЕВС, вміти правильно визначати їх властивості, атестувати кінцеві ЕВС-продукти. Нарешті, ми повинні правильно оцінити технічну та економічну ефективність конкретної технології, щоб прийняти правильне рішення для створення виробництва на основі цієї технології, яке було б рентабельним в умовах ринкової економіки.

У нашому випадку для відновлення пошкодженої поверхні деталі, яка виготовлена з ливарного ковкого чавуна, крім звичайної термітної суміші, потрібно додати присадку з значною кількістю кремнію. Високий склад кремнію в термітному металі впливає на утворення графіту у зонах переходу і забезпечує отримання міцного з'єднання. Зокрема із відновленого металу шляхом процесу ЕВС має виділятися розплав системи $\text{Cu} - \text{Ni}$ або системи $\text{Fe} - \text{Cu}$. Крім того, необхідно, щоб у розплаві була присутня деяка кількість Si для поліпшення процесу графітизації. Цього можна досягти, якщо термохімічна суміш міститиме в собі як окиснювачі CuO , Ni_2O , Fe_2O_3 , а в якості відновників такі речовини як Al , B , CaSi_2 . Такий склад дозволяє отримувати легкоплавкі шлаки, які залишаються рідкими після кристалізації основного металу, що підвищує щільність та чистоту наплавленого металу.

Особливу увагу слід звернути на вихід газового середовища під час термітної реакції (випаровування заліза в результаті його кипіння). Поряд з випаровуванням заліза при термітній реакції, можливе утворення газоподібних субоксидів та CO . Однак обсяги цих газів значно менше обсягу заліза, що випаровується. З виконаних розрахунків можуть бути розроблені заходи, створені задля зменшення обсягу газової фази і зменшення викидів при реакції термітного процесу. До них можна віднести: розведення вихідної суміші інертними добавками, зокрема порошком заліза; збільшення вмісту в окаліні FeO ; гранулювання суміші на основі нітрату целюлози. Під нітратом целюлози розуміється піроксиліновий порошок (піроксилін № 1 (13,0-13,5 азоту)) із загальною формулою $\text{C}_{24} \text{H}_{29} \text{O}_{42} \text{N}_{11}$.

Всі ці методи забезпечують зниження калорійності термітної суміші та, як наслідок, зниження кількості теплоти, що витрачається на випаровування заліза. Необхідна потужність термохімічної суміші може бути отримана з класичних уявлень зварювання-наплавлення розповсюдженим джерелом тепла, що найбільш повно відповідає випадку наплавлення на ділянці малих розмірів.

Відповідно до цих уявлень, необхідна потужність може бути визначена таким виразом:

$$Q = \frac{41,3 \cdot 10^{-3} \cdot v_{св} \cdot C \cdot S \cdot \gamma \cdot \eta}{1 - (5 \cdot 10^{-5} \cdot b / 2\alpha)}, \quad (6)$$

де $v_{св}$ – швидкість розповсюдження джерела тепла, м/с;
 C – теплоємність наплавляемого металу, Дж/кг К;
 γ – щільність наплавленого металу, кг/м³;
 b – коефіцієнт температуро віддачі деталі, с⁻¹, який дорівнює

$$b = \frac{2\alpha}{C \cdot \gamma \cdot S}, \quad (7)$$

де α – коефіцієнт тепловіддачі, Вт/м² К;
 S – площа перерізу наплавляємої деталі, мм²;
 η – к.к.д. термітного реактора визначаємо за вхідними роботи, як

$$\eta = \frac{\sqrt{\varepsilon_M}}{\sqrt{\varepsilon_M} + \sqrt{\varepsilon_m}}, \quad (8)$$

де ε_M і ε_m – відповідно коефіцієнти теплової активності матеріалу деталі та матеріалу, який синтезується в результаті термохімічної реакції у Дж/м²Кс^{0,5}.

Для визначення умов якісного формування наплавленого металу у сплаві з ковким ливарним чавуном необхідно врахувати температуру попереднього підігріву зони наплавлення. Використавши попередні дослідження по нагріву дефектного металу, за яким утворюється сплавлення (90-100 %) наплавленого металу з материнським, отримали температуру попереднього нагріву 600-700 °С. За цією температурою зменшується непровар у центральній частині дефекту і одночасно збільшується якість сплавлення. Однак цілком позбутися непровару і зниження пористості не вдається. За головну причину утворення непровару можна врахувати нерівномірність динамічного впливу на зону реакції газової фази, яка утворюється в процесі екзотермічної реакції і збільшення тиску газів в центрі дефекту. У такому разі слід рівномірно об'ємно вирізати дефект для запобігання утворення неоднакового тиску газової фази по всій ділянці відновлення.

Для умов зниження пористості наплавленого металу можна розрахувати мінімальний допустимий час, коли газові пори вийдуть на поверхню за межу зварної ванни. За основу визначення мінімального часу t_{min} приймаємо вираз Стокса, який визначає швидкість руху кульки у в'язкому середовищі

$$v = \frac{2R^2(\rho_{me} - \rho_n)}{9\eta} g . \quad (9)$$

Для $\rho_{me} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, $\rho_n = 0,00028 \text{ кг/м}^3$, $g = 9,8 \text{ м/с}^2$, $\eta = 0,0029 \text{ кг/м}\cdot\text{с}$.

Швидкість виходу пори на поверхню дорівнює $v = 4,82 \cdot R^2$.

Вираз для визначення сили опору середовища, в якому рухається кулька, вперше була отримана також Стоксом і має такий вигляд:

$$F = 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v , \quad (10)$$

де η – в'язкість рідини, в якій рухається кулька;

r – радіус кульки;

v – швидкість руху.

Радіус кульки (газова пора), яка рухається у в'язкому середовищі, має об'єм

$$V = 4/3 \pi r^3 . \quad (11)$$

На неї діє виштовхуючи сила Архімеда

$$F_A = \rho_p V g = 4/3 \pi r^3 \rho_p g . \quad (12)$$

Коефіцієнт в'язкості рідини, якщо виміряна швидкість усталеного руху кульки можна обчислити за виразом

$$\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 g}{v} (\rho_p - \rho_{II}) , \quad (13)$$

де r – радіус кульки;

v – швидкість рівномірного руху кульки в рідині;

ρ_p – густина рідкого синтезованого металу кг/м^3 ;

ρ_{II} – густина кульки (матеріалу пори) кг/м^3 .

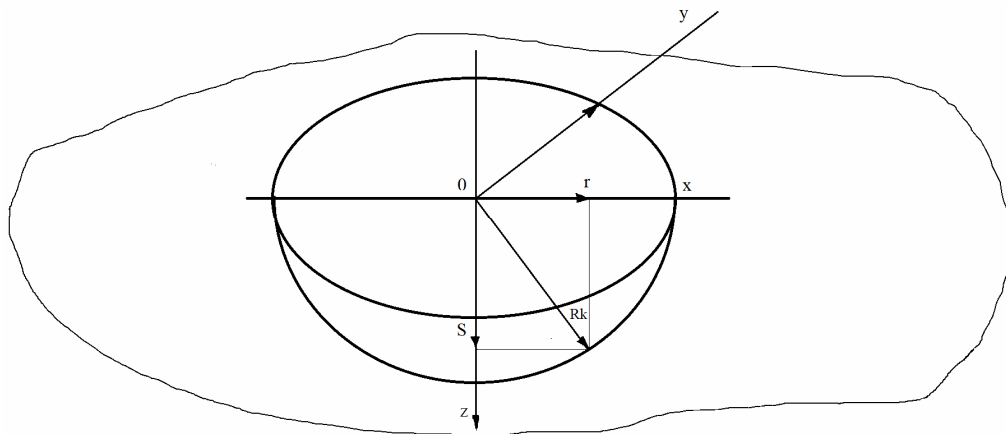


Рис. 1. Схема до розрахунку часу виходу кульки газової бульбашки

Відстань яку пройде газова пора визначимо, як

$$S_k = \sqrt{R_k^2 - r^2} = R_k \sqrt{1 - \left(\frac{r}{R_k}\right)^2}. \quad (14)$$

Мін час виходу кульки газової пори на поверхню розрахуємо, нехтуючи впливом різностей густини під впливом збільшення температур

$$t_{\min} = \frac{S_k}{v}. \quad (15)$$

Підставивши показники відстані S_k , та швидкості v , вираз набуде такий вигляд:

$$t_{\min} = \frac{R_k}{4,82 \times R^2} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{R_k}\right)^2}. \quad (16)$$

Поверхневий шар рідкого металу, який синтезувався після реакції відновлення, має температурне поле, яке складається з значень температури підігріву та температури джерела горіння термітної суміші. Час горіння шихти дуже малий (≤ 25 с), але якщо використовується закис заліза Fe_3O_4 , тепловий ефект якого складає приблизно 3345,2 кДж/моль, може збільшити час перебування металу в рідкому стані і підвищити технологічні характеристики металургійних процесів в режимі плавлення. Як можна підвищити час, за яким температурне поле від роз-

повсюдженого джерела буде впливати на час перебування металу в рідкому стані. Першочергово можна підігріти зону по всій площині дефекту, а за час підігріву t_n , потужне джерело тепла потужністю $Q_{ni\delta}$ утворить температурне поле

$$T_n = \frac{T_{ni\delta}}{\operatorname{erfc}\left(\frac{R_k}{\sqrt{4at}}\right)} \frac{\bar{E}_{\infty}}{\sqrt{4at}} \operatorname{erfc}\left(r \cdot \sqrt{\frac{t}{t_H}}\right) \cdot \left[\exp\left[-\left(r - \frac{z}{\sqrt{4at}}\right)^2\right] - \exp\left[-\left(r + \frac{z}{\sqrt{4at}}\right)^2\right] \right] dr \quad (17)$$

Температура рідкого сплаву $T_{cнл}$, яка розповсюджена у сфері радіуса R_k , у будь який час буде дорівнювати сумі температур підігріву та температури плавлення від розповсюдженого джерела екзотермічної реакції. За довідковими даними температура розплавленого термітного металу, який утворився при екзотермічній реакції $T_{m.m.}=2700$ °С. Далі температура буде зменшуватися і через деякий час досягне температури плавлення (для ковкого чавуна $T_{пл}=1250$ °С). Виконавши розрахунки часу перебування металу в рідкому стані відносно $T_{т.м.} > T_{пл}$, виявили, що в центральній частині зварної ванни $t_{pi\delta}=21,43$ с., а на її межі $t_{pi\delta}=9,27$ с., тоді як час виходу газової бульбашки $\varnothing 0,1$ мм складає 1,66 с й 0,11 с відповідно. Отже часу перебування синтезованого металу в рідкому стані достатньо, щоб практично всі газові бульбашки вийшли за межі поверхні зварної ванни. Але в складі синтезованого термітного металу є окремі пори $\varnothing 0,1 \dots 0,2$ мм, які утворилися завдяки нестабільному характеру процесу, завдяки перемішуючим бурхливим рідким металом, який може захоплювати газ.

Слід враховувати, що при стабільному перебігу процесу екзотермічної реакції наплавлений метал може бути вільним від газових пор. Робимо висновок, що технологічні умови по зниженню утворення газових пор повинні бути спрямовані на стабілізацію екзотермічної реакції.

Істотне збільшення продуктивності розплавлення досягається при введенні до складу шихти термітної суміші, феробору та феротитану (ПІ-2 та ПІ-3). Використання феробору та феротитану в термітній суміші дозволяє збільшувати кількість заліза в металі шва. Крім того, під час екзотермічної реакції залізо відновлюється з гематиту, що у поєднанні із залізом, яке переходить з феросплавів, забезпечує збільшення α_n (коефіцієнта наплавлення). Для збільшення якості синтезованого металу у термітну суміш необхідно ввести чавунну стружку і значну кількість кремнію (феросиліцій) і вуглецю, високий вміст кремнію у термітному металі сприяє утворенню графіту в зварній і перехідній зонах. Експериментально встановлено, що середній вихід металу до маси термітної суміші становить 50,5 %, спостерігається при використанні як вхідних компонентів термітних композицій окислювача і відновника з фракцією 0,2-1,5 мм, що мають середню насипну щільність 1500 кг/м³.

Хімічний склад синтезованого металу в якості відновника відповідає материнському складу, має мікроструктуру на феритній основі з розміром зерна меншим на 4-20 %, ніж у традиційному випадку. Глибина плавлення основного металу складала 0,5-0,8 мм і після повної кристалізації виявилось, що межа міцності термітного металу вища ніж материнського. На підвищення твердості впливають два фактори. Перший полягає в термодинамічному процесі протікання екзотермічної реакції, за якою відбувається відносно повільне охолодження під товстим шаром шлаку на поверхні, яке сприяє утворенню феритно-цементитної структури, що володіє більшою твердістю і міцністю. Другий фактор пов'язаний з наявністю великої кількості алюмінію в наплавленому металі в вигляді інтерметалевих вкраплень типу Fe_nAl_m , мікротвердість яких в два рази більша ніж мікротвердість феритної основи 947,8-1030 кгс/мм² проти 412-458 кгс/мм².

Таким чином наплавлення технологією СВС дефектів чавунних деталей забезпечує достатню міцність утвореного термітного металу і металу зони термічного впливу. При цьому СВС-технологія екзотермічного наплавлення забезпечує можливість виходу на поверхню зварювальної ванни бульбашок газу діаметром понад 0,02 мм. Пористість наплавленого металу не перевищує регламентних норм, що забезпечує його щільність у межах допуску на лиття. Технологічні заходи щодо зменшення пористості мають бути спрямовані на підвищення стабільності екзотермічної реакції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Власов А.Ф. Развитие научных и технологических основ повышения эффективности применения экзотермических смесей при электродуговой сварке и электрошлаковых процессах/Диссертация, С. 172-214.
2. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 568 с. [Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Powder technology of the self-propagating high-temperature synthesis of materials. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007. 568].
3. Яценко В.В., Амосов А.П., Самборук А.Р. Термодинамические исследования горения железо-алюминиевого термита // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия «Физико-математические науки». 2011. Выпуск 2(23). С. 123-128.
4. Кувшинова Н.Н. Технология устранения дефектов стального литья экзотермической наплавкой: Автореф. диссертации канд. техн. наук. Тольятти: ТолГУ, 2004. 17. [Kuvshinova N.N. Defect removal technology for exothermic welding of steel castings: Ph. D. (Techn.) Thesis. Togliatti: TolGU, 2004. 17].
5. Медвар Б.И. Электрошлаковая технология на пороге XXI века // Современное материаловедение XXI век. – Киев: Наук, думка, 1999, 656 с.

6. Костюк М.Д., Козак В.В. та ін. (2010), Будівництво та реконструкція залізничної мережі України для збільшення пропускної спроможності та запровадження швидкісного руху поїздів. К.: ІЕЗ ім. Є.О. Патона, 216 с.
7. Лебедев Б.В. Анализ возможности и целесообразности использования экзотермических смесей для разработки новых перспективных технологий восстановления сопряжений деталей СТС // Матеріали Міжнародної науково-методичної конференції «Сучасні проблеми суднової енергетики 2005». – Одеса: ОНМА. 2005, С. 53-54.
8. Мухачев А.П., Харитонова Е.А. Физико-химические основы СВС-процесса получения сплавов на основе редкоземельных металлов. Металлофизические новейшие технологии. / Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2017. Т. 39. № 10, С. 1395-1409.
9. Лебедев Б.В., Богомолов Э.П. Аналитическое определение количества теплоты, необходимого для сварки стальных конструкций на воздухе экзотермическими стержнями // Проблемы техники. – 2017, С. 21-29.
10. Богомолов Е.П. Підвищення ефективності ремонту та зміцнення дизельної газовипускної системи, застосувачи високо розповсюджуваний високотемпературний синтез отримання сплавів. IV Міжнародна науково-практична морська конференція кафедри суднових енергетичних установок та технічної експлуатації (СЕУ та ТЕ) Одеського національного морського університету (MPP&O-2022), С. 94-102.

Стаття надійшла до редакції 20.03.2023

Посилання на статтю: Богомолов Е.П., Смажило Б.В., Опарін А.В. Розвиток практичного застосування термодинамічного синтезу, що самопоширюється, при відновленні зношених механізмів // Вісник Одеського національного морського університету: Зб. наук. праць, 2023. № 4 (71). С. 124-139. DOI 10.47049/2226-1893-2023-4-124-139.

Article received 20.03.2023

Reference a journalartic: Bohomolov E., Smazhilo B., Oparin A. Development of practical application of self-propagating thermodynamic synthesis in the restoration of worn mechanisms // Herald of the Odesa national maritime university: Coll. scient. works, 2023. № 4 (71). P. 124-139. DOI 10.47049/2226-1893-2023-4-124-139.