

УДК 621.791.75

Куций А. М., Волков Д. А.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА  
ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СМЕСИ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ  
ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ РЕМОНТНОЙ СВАРКИ**

На машиностроительных предприятиях с развитой инфраструктурой изготовления металлоконструкций проблема повышения производительности и качества дуговой сварки решается использованием автоматических и полуавтоматических методов сварки, связанных с использованием высокопроизводительного дорогостоящего оборудования. В качестве сварочных материалов применяются сплошные и порошковые проволоки, изготовленные, в большинстве случаев, за рубежом. Но для предприятий металлургической отрасли и организаций, занимающихся ремонтом деталей машин и металлоконструкций, вышедших из строя, такой подход экономически и технически нецелесообразен. Например, при заварке дефектов отливок и трещин станин металлообрабатывающих станков ручная дуговая сварка (РДС) покрытыми электродами остается наиболее эффективным способом ремонта. Недостатком РДС является низкая производительность процесса по сравнению с автоматизированными методами сварки [1]. 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 [2]. 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.

Целью данной работы являлось определение оптимальных элементов экзотермической смеси путем расчета термодинамических характеристик реакций взаимодействия.

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. На машиностроительных и металлургических заводах окалина является отходом кузнечно-прессового и прокатного производства. Исследования показали, что окалина, образовавшаяся при прокатке металла, практически состоит из 2-х слоёв – вюстита  $\text{FeO}$  (92–95%) и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (5–8%). Окалина кузнечно-прессового производства 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. 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 [3]. В связи с наличием в окалине оксидов железа с различными физико-химическими свойствами целесообразно определение наиболее благоприятного состава окалины с точки зрения применимости её в сварочных материалах.

Оценить возможность протекания химических реакций в условиях сварки и наплавки позволяет энергия Гиббса, являющаяся термодинамической функцией. 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 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 [4].

При взаимодействии алюминия с оксидами железа протекают следующие экзотермические реакции:



$$\Delta H_{298} = 880,9 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{298} = 852 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{298} = 3345,2 \text{ кДж/моль}$$

Изменение энтропии и энтальпии для реакции было рассчитано при стандартных условиях ( $T=298\text{K}$ ,  $P=105\text{Па}$ ) с использованием известных формул [5].

При термитной сварке стремятся к достижению более высоких температур, поэтому термитные смеси изготавливаются на основе оксида железа. Применительно же к дуговой сварке, особенно ручной, нежелателен перегрев электродного металла из-за образования крупнозернистой структуры и снижения его пластических свойств; поэтому, целесообразно применение в электродных покрытиях экзотермических смесей на основе оксида железа. Следовательно, наиболее перспективно использование окалины, полученной в прокатном производстве.

Изменение свободной энергии для реакций равно:

$$\text{реакция (1): } \Delta G_{298}^0 = -849 \text{ кДж/моль;}$$

$$\text{реакция (2): } \Delta G_{298}^0 = -842 \text{ кДж/моль;}$$

$$\text{реакция (3): } \Delta G_{298}^0 = -3487 \text{ кДж/моль.}$$

Отрицательное значение  $\Delta G$  говорит о том, что данная реакция экзотермична, то есть происходит выделение тепла.

Изменения энтальпии, энтропии и теплоемкости для каждого элемента реакции с учетом температуры можно найти по следующим формулам [5]:

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

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

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.

$$\Delta a = \sum_{n} \Delta a_{\text{прод}} - \sum_{n} \Delta a_{\text{исх.вещ.}}$$

$$\Delta b = \sum_{n} \Delta b_{\text{прод}} - \sum_{n} \Delta b_{\text{исх.вещ.}}$$

$$\Delta c = \sum_{n} \Delta c_{\text{прод}} - \sum_{n} \Delta c_{\text{исх.вещ.}}$$

Численные значения коэффициентов взяты из [6]. Изменение энтальпии и энтропии необходимо рассчитать также для всей реакции при различных температурах по формулам:

$$\Delta H_p^T = \sum_{n} n \Delta H_{T_{\text{прод}}}^0 - \sum_{n} n \Delta H_{T_{\text{исх.вещ.}}}^0$$

$$\Delta S_p^T = \sum_{n} n \Delta S_{T_{\text{прод}}}^0 - \sum_{n} n \Delta S_{T_{\text{исх.вещ.}}}^0$$

Зная эти значения, можно рассчитать изменение термодинамических параметров для реакций при различных температурах по вышеприведенным формулам.

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

$$q = \frac{\Delta H_T}{M_{\text{исх}}}$$

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

$M_{\text{исх}}$  – сумма молекулярных или атомных масс исходных веществ взятых в стехиометрических соотношениях

Результаты расчетов термичности чистых оксидов и окалины приведены на рис. 1, 2.

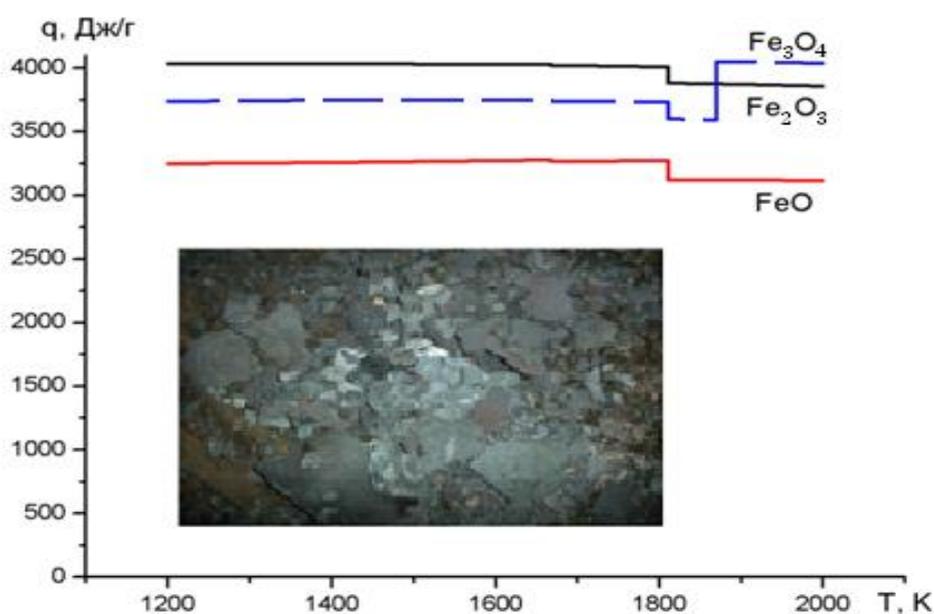


Рис. 1. Зависимость термичности чистых оксидов железа от температуры:  
 1 – реакция (1); 2 – реакция (2); 3 – реакция (3)

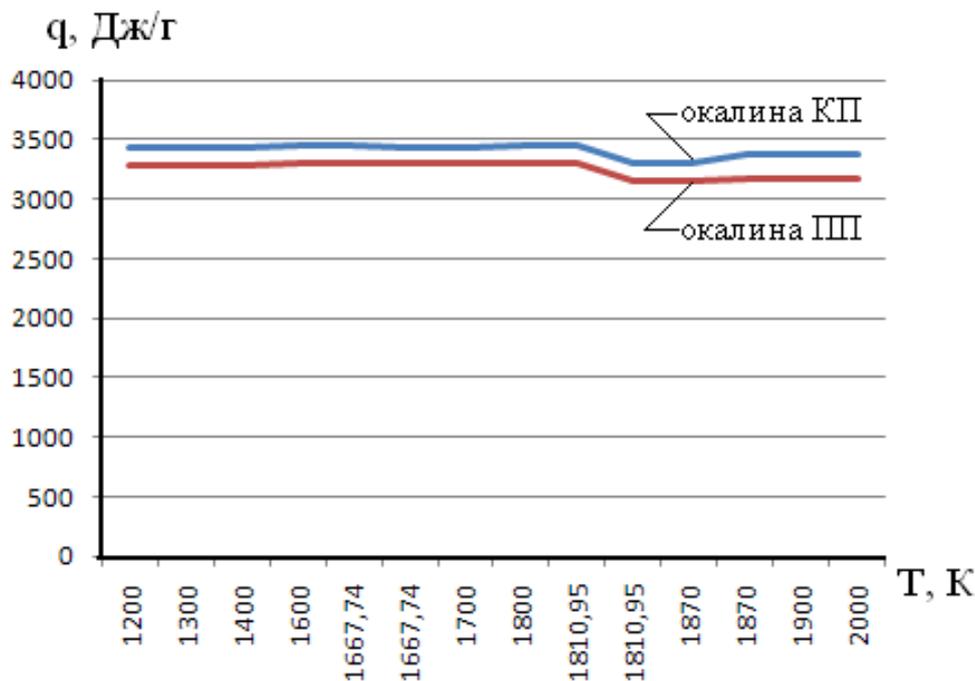


Рис. 2. Зависимость термичности окалины от температуры

### ВЫВОДЫ

Результаты расчетов термичности окалины и ее составляющих при протекании реакции взаимодействия с алюминиевым порошком показали, что при небольшой разнице при тепловыделении, при использовании прокатной окалины вместо окалины от кузнечно-прессового производства восстанавливается большее количество железа, что положительно сказывается не только на равномерности плавления электродного покрытия и стержня, но и на качестве наплавленного металла и позволяет выбрать в качестве основных компонентов для протекания экзотермической реакции окалину от прокатного производства и алюминиевый порошок.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Власов А. Ф. Тепловые характеристики электродов с экзотермической смесью в покрытии для наплавки инструментальных сталей / А. Ф. Власов, А. М. Куций // Сварочное производство в машиностроении: перспективы развития : тез. докл. II междунар. науч.-техн. конф. ДГМА. – Краматорск : ДГМА. – 2010. – С. 27–29. – ISBN 978-966-379-477-1.
3. Физико-химические свойства окалины как компонента экзотермической смеси / А. Ф. Власов, В. М. Карпенко, С. Г. Плис, А. И. Леценко, А. М. Куций // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії : зб. наук. праць ДДМА. – Краматорськ : ДДМА. – 2006. – №3(5). – С. 158–163. – ISSN 1993-8322.
4. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – М. : Химия, 1997. – 480 с.
5. Борнацкий И. И. Основы физической химии / И. И. Борнацкий. – Киев : Техніка, 1968. – 338 с.
6. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1977. – 340 с.