

Технология, оборудование, САПР и экология литейного производства

It is determined that derivative-graphic analysis gives possibility to investigate efficiency of exothermal reactions in the process of profitable feeding of castings.

Д. М. КУКУЙ, Ю. Н. ФАСЕВИЧ, БИГУ,
В. В. ШЕВЧУК, ИОиНХ НАН Беларуси, А. И. ТУРОК, РУП «МТЗ»

УДК 621.743.074:544.332–971.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПРОЦЕССАХ ПРИБЫЛЬНОГО ПИТАНИЯ ОТЛИВОК

В технологическом процессе изготовления особенно стальных отливок достаточно широко применяются экзотермические прибыли, в основе работы которых лежат реакции металлотермического типа, реагентами в которых являются способные к экзотермическому взаимодействию смеси порошков металлов с оксидами. Эти компоненты, входящие в экзотермические составы, также применяются в сталеплавильном и литейном производствах в качестве шлакообразующих или различных утепляющих составов. В работе приводится ряд экспериментальных данных, показывающих практическую возможность использования дериватографического анализа для оценки эффективности взаимодействия различных компонентов экзотермических смесей и обеспечения, тем самым, результативной работы литейной прибыли.

Как показывают расчеты, только в том случае, когда термодинамический потенциал металлотермической реакции при определенной температуре является отрицательной величиной, возможна целенаправленная работа экзотермической прибыли [3].

Изучение температурных зависимостей изобарного потенциала возможных реакций с участием твердых оксидов с учетом ряда технологических факторов (температура плавления твердых оксидов, скорость теплопередачи от экзотермической смеси к расплаву и др.), которые влияют на распространение начальных стадий металлотермических реакций, дает возможность синтезировать оптимальные составы и объяснить механизм распространения фронта экзотермических реакций. Как показывает теоретический анализ и производственный опыт, наибольший интерес

представляют алюминотермические смеси с оксидами ванадия, хрома, молибдена и железа.

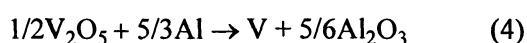
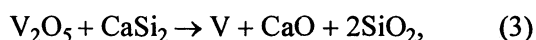
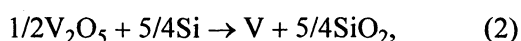
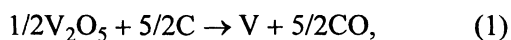
Оксиды металлов, применяемые в алюминотермических смесях, имея высокую реакционную способность, также вступают во взаимодействие с такими восстановителями, как углерод, кремний и силикокальций. Термодинамические расчеты указывают на возможность протекания данных реакций во всем интервале температур. Так, наиболее эффективным восстановителем молибдена из его оксида является комплексный восстановитель, состоящий из силикокальция и углерода, далее следуют соответственно в порядке снижения восстановительной способности силикокальций, кремний и углерод. На оксид ванадия наиболее высокую восстановительную способность оказывает силикокальций. Этими же материалами может быть восстановлен хром из оксида Cr_2O_3 . Что касается железа, то во всем интервале температур его восстановление из оксида могут обеспечить только алюминий, кремний и силикокальций. В результате исследования взаимодействия оксидов железа с алюминием установлено, что в связи с высоким тепловым эффектом реакции и низкой температурой плавления образующего соединения взаимодействие компонентов в экзотермической смеси протекает с заметной скоростью при температурах, значительно меньших, чем температура плавления восстанавливаемого оксида [1, 2].

В процессе протекания реакций между компонентами экзотермической смеси наиболее важным фактором является установление начальных температур, при которых наблюдаются тепловые эффекты. Для установления этих температурных

интервалов экзотермических добавок ($V_2O_5 + Al$), ($MoO_3 + Al$), ($Cr_2O_3 + Al$), ($Fe_2O_3 + Al$) и повышения эффективности воздействия экзотермической смеси, содержащей в качестве компонентов силикокальций и кремний, были проведены дериватографические исследования.

С целью исследования процесса протекания реакций между компонентами экзотермической смеси, а также установления температурных интервалов их наиболее вероятного проявления проводили определения температурных параметров окисления, входящих в состав экзотермической смеси в предвоспламенительный период и в процессе самовоспламенения. В основу разработанной методики был положен равномерный нагрев образца со скоростью $20^\circ/\text{мин}$ и регистрация экзотермических эффектов и изменения его массы при протекании химических реакций в дериватографе системы Паулик–Эрдей.

Смеси ($CaSi_2 + C + MoO_3 + Al$), ($CaSi_2 + C + Cr_2O_3 + Al$), ($CaSi_2 + C + Fe_2O_3 + Al$) и ($CaSi_2 + C + V_2O_5 + Al$) нагревали до температуры 1700 К. В смесях в процессе нагрева до температуры 700 К наблюдается плавное повышение энтальпии. При температурах 700–753 К энтальпия системы с ванадиевой экзотермической смесью практически не изменяется. Это можно объяснить полиморфным превращением входящего в состав силикокальция, что сопровождается поглощением энергии. При дальнейшем нагревании наблюдается плавное повышение энтальпии до температуры 780 К. При увеличении температуры от 950 до 1100 К наблюдается небольшой экзоэффект. Кроме того, начиная с температуры 960 К, соответствующей максимальному значению энтальпии, имеет место увеличение массы, что объясняется интенсификацией процессов, которые могут протекать по уравнениям:



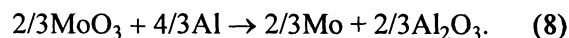
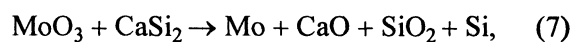
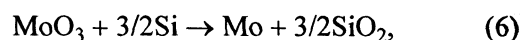
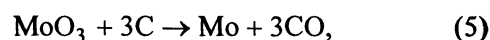
Данные реакции повышают энтальпию систем, а также дают прирост массы (см. таблицу). Протекание окислительных процессов уменьшает содержание силикокальция в реакционной смеси, в результате чего равновесие реакций смещается влево, приток тепла снижается, что и приводит к уменьшению энтальпии системы в интервале температур 1030–1293 К.

Дальнейшее повышение температуры способствует возрастанию энтальпии с максимальным

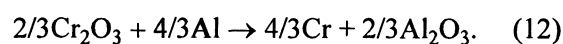
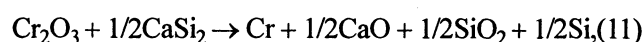
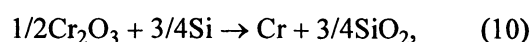
экзотермическим эффектом при температуре 1150 К. Увеличение температуры в данном температурном интервале объясняется смещением равновесия реакции вправо за счет перехода силикокальция в жидкое состояние, повышающее термодинамическую возможность протекания реакций.

Для интервала температур 1380–1536 К характерно наличие эндотермического эффекта с экстремальным значением при температуре 1510 К. Объясняется это процессами плавления и испарения чистых оксидов.

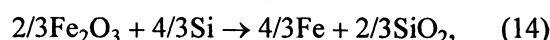
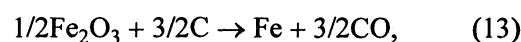
Аналогичные процессы протекают и при нагреве молибденовой композиции. Однако энтальпия во всем исследуемом интервале температур имеет более высокие значения. Поэтому использование такой экзотермической смеси дает возможность увеличить скорость и температуру на границе контакта «расплав – экзотермическая вставка». В момент реакции происходит резкое повышение температуры смеси, которая поддерживается в течение всего периода протекания реакций:



При анализе хромовой экзотермической смеси также наблюдается увеличение энтальпии во всем исследуемом интервале температур, что способствует повышению скорости протекания реакций между компонентами экзотермической смеси:

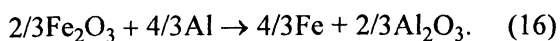
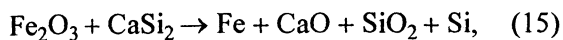


На этапах взаимодействия оксида железа с алюминием ($Fe_2O_3 + Al$) отмечается незначительный экзотермический эффект при температуре нагрева смеси 810–860 К и далее эндотермический эффект, соответствующий температуре плавления алюминия. При дальнейшем повышении температуры нагрева появляется экзотермический эффект, начало которого для смесей алюминия с оксидами железа колеблется от 1070 до 1190 К, причем все эти экзотермические эффекты одновременно сопровождаются и увеличением массы исходной смеси:



Дериватографические данные
экзотермических соединений

Состав реакционной смеси	Температура экзотермического эффекта, К	Изменение массы, %
$n \cdot V_2O_5 + Al + n \cdot Al_2O_3$	826	-0,75
	940	+2,3
	1150	+12
$n \cdot Cr_2O_3 + n \cdot Al$	850	+0,7
	1090	+6,0
$n \cdot MoO_3 + n \cdot Al + Al_2O_3$	830	+0,3
	1118	+0,6
	1176	+3,1
	1280	-7,0
$n \cdot Fe_2O_3 + n \cdot Al + Al_2O_3$	850	+0,1
	1170	+1,75
	1265	+0,1



Полученные данные для исследуемых компонентов смесей согласуются с результатами практических опытов, где были определены температурные точки экзотермических эффектов. Для составов ($Cr_2O_3 + Al$) и ($V_2O_5 + Al$) наиболее интенсивные экзотермические эффекты отмечаются

при температурах 840–1150 К, т. е. практически сразу после перехода алюминия в жидкое состояние, что интенсифицирует алюминотермическую реакцию. Для составов ($Fe_2O_3 + Al$) и ($MoO_3 + Al$) максимальный экзотермический эффект наблюдается при температурах 1265–1280 К. Данные результаты объясняются различными температурами плавления оксидов V_2O_5 , MoO_3 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 . Металлотермические реакции оксидов, имеющих значительно более низкие температуры плавления при взаимодействии с алюминием, начинают протекать наиболее интенсивно при относительно низких температурах, при которых все компоненты реакционной смеси находятся в жидком состоянии. И, наоборот, оксидам с большей температурой плавления соответствует и более высокая температура возгорания алюминотермической смеси.

Таким образом, дериватографический анализ дает возможность достаточно объективно судить об эффективности работы того или иного состава экзотермических смесей и определять наиболее рациональные области их применения в процессах изготовления отливок.

Литература

1. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф. Алюмотермия. М.: Metallurgia, 1978.
2. Самсонов Г. В., Подергин В. А. Металлотермические процессы в химии и металлургии // Металлотермические процессы в химии и металлургии. Новосибирск: Наука, 1971.
3. Дубровин А. С., Русаков Л. Н., Плинер Ю. Л. Миграция алюминия и смачивание в процессе алюмотермического восстановления // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. 1964. № 2.