

Д. М. КУКУЙ, д-р техн. наук, Ю. Н. ФАСЕВИЧ (БНТУ)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СОСТАВОВ ЭФФЕКТИВНЫХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

В последние годы все более широкое применение в сталелитейных цехах находят экзотермические прибыли и вставки, использование которых позволяет повысить не только качество отливок, но и на 15–20 % выход годной продукции. В связи с этим весьма актуальной представляется проблема разработки теоретических основ выбора материалов, необходимых для эффективной работы прибылей.

Как показывает анализ литературных источников, основными требованиями к экзотермическим смесям являются:

- оптимальный уровень экзотермичности смеси для компенсации охлаждающего эффекта и обеспечение в ряде случаев дополнительного подвода теплоты к металлу;
- регламентированная температура горения смеси для предотвращения чрезмерных потерь теплоты излучением;
- низкие теплоемкость и теплопроводность смеси, что обеспечивает снижение тепловых потерь через зеркало металла в течение длительного периода кристаллизации отливки;
- низкая температура воспламенения и оптимальная скорость горения смеси;
- отсутствие вредных выделений при сгорании смеси;
- малый удельный расход смеси и низкие затраты на ее применение.

Эффективные составы экзотермических смесей обычно представляют собой многокомпонентные композиции, число составляющих которых может достигать 6–8 и более. К основным компонентам относятся горючие составляющие (алюминий и алюминий-содержащие материалы, железная окалина и др.), твердые окислители, наполнители (огнеупорные и теплоизоляционные материалы) и вещества, инициирующие и управляющие процессом горения [1].

Многокомпонентность смесей обусловлена целевой направленностью каждого из компонентов и только правильно выбранное их соотношение, точное соблюдение рецептурного состава в сочетании с постоянным текущим контролем качества исходного сырья и готовой смеси гарантируют эффективность применения смеси.

При разработке составов [2] смесей особое внимание следует уделять обеспечению их низкой теплоемкости и малой теплопроводности смеси. Необходимая экзотермичность достигается, в первую очередь, обеспечением высокого коэффициента использования и получением продуктов реакции, не требующих значительного расхода теплоты для их нагрева. Ниже рассмотрено влияние на эти показатели основных компонентов экзотермических смесей.

Количество теплоты, выделяющейся при сгорании экзотермической смеси, определяется, при прочих равных условиях, как количеством, так и видом горючего вещества в составе смеси. При значительном многообразии горючих компонентов наилучшим по показателям удельного тепловыделения, недефицитности и условиям применения следует считать алюминий. Наиболее распространенным видом такого материала является алюминиевый порошок или стружка. Использование алюминийсодержащих отходов (отсевы, шлаки, термообработанная фольга и т. п.) возможно в ограниченных количествах с заменой не более 30–50 % алюминиевого порошка при условии соблюдения требований по их фракционному составу и отсутствию нежелательных примесей (кремнезема и других компонентов).

Скорость горения экзотермической смеси оказывает большое влияние на эффективность ее использования. Прежде всего, это определяется тем, что при низких скоростях горения не предотвращается крайне нежелательное явление – отбор теплоты от жидкого металла в прибыли на нагрев смеси, так как выделение теплоты в последующие периоды не приводит к устранению нежелательных эффектов, возникающих в первые моменты после окончания разлива.

Промышленный опыт применения экзотермических смесей показывает, что для обеспечения саморазогрева смеси до температур,

равных или несколько превышающих температуру металла к моменту окончания процесса заливки, длительность горения смеси должна составлять около 4–8 мин, что соответствует линейной скорости горения около 12–18 мм/мин.

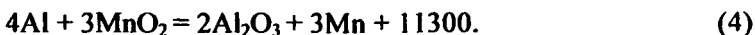
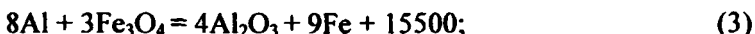
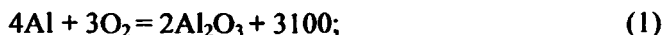
Известно [3], что на скорость горения смеси существенное влияние оказывает гранулометрический состав горючего компонента. Для получения количественных зависимостей применительно к составу экзотермической смеси проведена оценка влияния гранулометрического состава алюминиевого порошка на скорость ее горения. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Скорость горения смеси при различной фракции алюминиевого порошка

Фракция алюминиевого порошка, мм	Расчетная удельная поверхность, см ² /гр	Скорость горения смеси, мм/мин
0,050	1120	19,6
0,1–0,063	750	15,9
0,16–0,1	460	12,9
0,2–0,16	290	11,1

Видно, что, как правило, требуемые скорости горения смеси обеспечиваются при использовании алюминия стандартного гранулометрического состава. Замена алюминиевого порошка мелких фракций (0,050 мм и менее) гранулированным алюминием при вводе его в эквивалентных или даже увеличенных количествах оказывается неприемлемой, так как это приводит к ухудшению отдельных свойств и эффективности использования смеси. Основной причиной являются значительные размеры гранул (0,2–2 мм), в связи с чем согласно замерам их удельная поверхность, определяющая кинетику экзотермической реакции, примерно в 8–10 раз ниже, чем у алюминиевого порошка.

Тепловыделение экзотермической смеси зависит также и от количества и состава окислителя, так как тепловые эффекты окисления алюминия разными окислителями (кДж/кг его массы) отличаются весьма существенно [4, 5]:

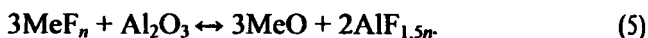


Исходя из экономических соображений и учитывая, что алюминий является наиболее дорогой составляющей, содержание последнего в смесях обычно не превышает 25–35 %. Стехиометрически необходимое для полного сгорания количество твердых окислителей в соответствии с уравнениями (2)–(4) должно превышать количество алюминия в смеси в 1,89 (для NaNO_3), 2,42 (для MnO_2) и в 3,22 (для Fe_3O_4) раза. Практически такое количество твердых окислителей в состав смеси не вводят: часть горючего компонента в экзотермических смесях должна сгорать за счет кислорода атмосферы. Максимальный тепловой эффект, естественно, достигается, если весь горючий компонент смеси сгорает за счет кислорода атмосферы, так как в этом случае не затрачивается теплота на физический нагрев твердого окислителя до температуры экзотермической реакции горения и освобождается теплота, затрачиваемая на восстановление окислителей. Реально наличие твердого окислителя (наиболее эффективным окислителем является натриевая селитра) должно быть сведено до минимума, необходимого для «зажигания» смеси в начале ее горения [6].

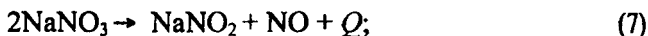
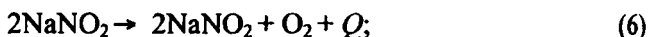
Важная роль в смесях принадлежит материалам, регулирующим основные параметры процесса горения (температуру начала загорания (воспламенения) и скорость горения). При высоких значениях температуры воспламенения увеличиваются затраты теплоты и времени на предварительный подогрев их до температуры воспламенения. Это весьма нежелательно для смесей на основе алюминия, так как повышение температуры в холодных ее слоях оказывает отрицательное влияние, способствуя увеличению толщины оксидной пленки, затрудняющей непосредственный контакт с окислителем. Температура воспламенения горючего компонента при прочих равных условиях зависит от величины упругости диссоциации кислорода окислителя. Упругость кислорода 1 ат для Fe_2O_3 достигается при температуре примерно 1450 °С, MnO_2 – 535 °С,

NaNO_3 – 380 °С, что предопределяет преимущество использования для этой цели селитры.

При выборе состава смесей следует учитывать, что наличие оксидных пленок на поверхности восстановителя затрудняет дальнейшее окисление и препятствует непосредственному взаимодействию реагентов. По данным [7], видно, что при наличии прочной защитной пленки на алюминии его взаимодействие с окислителем наступает при нарушении ее целостности, например в результате объемного расширения алюминия при нагреве и плавлении. Температура воспламенения составов при этом существенно превышает температуру плавления алюминия. Добавки фторсодержащих компонентов заметно снижают температуру воспламенения алюминия и в определенной степени повышают скорость горения смесей. Так как температура плавления этих флюсов значительно выше температуры воспламенения смеси, взаимодействие должно осуществляться через газовую фазу, поскольку вероятность протекания реакций обмена при 400–650 °С термодинамически мала:



Для оценки роли фторидов на механизм протекания экзотермических реакций необходимо иметь в виду следующее. Реакция горения таких смесей включает две стадии, которые протекают одновременно. Первая согласно [8] преобладает при относительно низких температурах, обуславливает начало реакции при воздействии внешней теплоты и протекает следующим образом:



Натрий сгорает сразу же, как только начинает контактировать с воздухом, при этом выделяется достаточное количество теплоты для того, чтобы повысить температуру до 700 °С и обеспечить возможность второй стадии реакции, характерной наличием взаимодействия между фтором и алюминием. Таким образом, во второй

стадии процесса горения экзотермической смеси в первую очередь образуется основная разновидность фтористого алюминия AlF , представляющая собой неустойчивый газ с высокой реакционной способностью, который реагирует с кислородом воздуха, образуя оксид алюминия и фтористый алюминий типа AlF_3 . Последний осаждается в порах горячей экзотермической смеси и вступает в дальнейшую реакцию. Это продолжается до тех пор, пока весь алюминий не окислится. Таким образом, весь процесс окисления алюминия протекает в газообразном состоянии и носит циклический характер, что объясняет необходимость относительно небольших количеств фторида для обеспечения окисления всего наличного алюминия. Температура, развивающаяся в процессе этой реакции, настолько высока, что протекают и другие реакции, включая образование значительного количества нитридов в результате взаимодействия фтористого алюминия с азотом воздуха:



В связи с тем, что в реакции участвует не только кислород, но и азот воздуха, она не склонна к затуханию даже при отсутствии в смеси необходимого по стехиометрии количества окислителя.

Важным свойством смесей, в значительной мере определяющим их влияние на протяженность усадочных дефектов, является формирование экзотермической вставки с требуемым уровнем теплоизолирующих свойств. В ряде случаев для снижения теплопроводности путем уменьшения его плотности в состав исходной смеси вводят теплоизолирующие добавки. Одним из вариантов повышения теплоизолирующих характеристик вставки является использование в составе смеси материалов, уменьшающих плотность (вспучивающихся) под воздействием теплоты жидкого металла или экзотермических реакций. Независимо от характера применяемых способов требование по обеспечению высоких теплоизоляционных свойств диктуется еще и тем, что применительно к эффективным экзотермическим смесям высота слоя засыпки (вставки) не может быть произвольно увеличена из-за необходимости обеспечения подвода кислорода воздуха для горения восстановителей.

Предотвращение склонности вставок из экзотермической смеси к расплавлению достигается использованием в качестве горючего

компонента алюминия, образующего при сгорании тугоплавкие оксиды Al_2O_3 ($T_{пл} > 2000$ °С), а также применением в качестве огнеупорных наполнителей технического глинозема, т. е. того же Al_2O_3 , чем предупреждается образование легкоплавких эвтектик, формирующихся при взаимодействии оксидов различного состава. Представляется существенно важным, что предупреждение образования эвтектик предотвращает также изоляцию ими частиц горючего компонента или окислителя и, следовательно, исключает блокирование непрерывного распространения фронта горения смеси. Так, при частичной замене глинозема на огнеупорные наполнители близкого гранулометрического состава, но с температурой плавления менее 1400 °С наблюдается уменьшение скорости горения смеси, а полная замена глинозема снижает среднюю скорость горения смеси до величин менее 4 мм/мин. Поскольку доля остальных составляющих смеси оставалась неизменной, отмеченное изменение можно объяснить только описанным выше механизмом.

Существенное влияние на эффективность смесей оказывает фракционный состав наполнителя. Так, установлено, что уменьшение размера частиц в экзотермической смеси с 0,3 до 0,05 мм приводит к снижению скорости горения с 19,6 до 12,3 мм/мин [3]. Отмеченное объясняется тем, что в первом случае размер частиц огнеупорного наполнителя практически на порядок выше, чем остальных компонентов, а во втором – фракционный состав всех составляющих смеси близок. В последнем варианте все составляющие контактируют друг с другом; в результате горения формируется легкоплавкая эвтектика. В связи с большими затратами теплоты на расплавление и вследствие того, что образовавшаяся эвтектика препятствует диффузии кислорода воздуха, скорость горения таких смесей достаточно низка. В первом же варианте частицы горючей смеси и окислителя в основном контактируют только между собой и лишь незначительная их часть находится в контакте с зернами наполнителя. Поэтому в результате взаимодействия преимущественно образуются нерасплавляющиеся частицы Al_2O_3 ; отдельные участки эвтектики формируются лишь в местах контакта с наполнителем. Благодаря этим особенностям такие смеси характеризуются повышенной скоростью горения.

При использовании смесей, не содержащих вспучивающихся компонентов, получение неразрушающей экзотермической вставки достигается вводом в состав смеси плавикового шпата и кварцевого

песка, которые способствуют скреплению частиц смеси в пористый неразрушающийся монолит.

В качестве вспучивающегося компонента в экзотермических смесях могут быть использованы, как указывалось выше, различные материалы, увеличивающиеся в объеме под воздействием газообразных составляющих, образующихся в них при термическом ударе, – вермикулярный графит, различные смолы и др.

Разрушение исходной структуры экзотермической вставки осуществляется газообразными составляющими, образующимися при термоударе, поэтому чем мощнее термоудар, тем интенсивнее образуются газообразные продукты внутри частиц графита и тем больше ее конечный объем. Повторный термоудар не приводит к дальнейшему увеличению объема, так как частица уже «разряжена», т. е. уже не содержит составляющих, способных перейти в газообразное состояние. Указанное справедливо и для других вспучивающихся компонентов.

В реальных условиях достижение необходимой интенсивности термоудара реализуется путем создания оптимальной скорости продвижения единого фронта горения смеси, обеспечивающей на фронте горения температуру около 1280 °С.

Установлено, что высокотемпературный вспучивающийся графит в смеси, содержащей 20 % металлического алюминия, реализует свои свойства при скоростях продвижения фронта горения 12–20 мм/мин. При скорости менее 8–12 мм/мин, что обычно, судя по малой степени использования алюминия (до 50 %), характерно для смесей с недостаточным количеством окислителей, графит вследствие недостаточной температуры вспучивается слабо, причем коэффициент расширения самого графита не превышает 2,0. При скорости горения более 20–30 мм/мин смесь эффективно вспучивается в процессе горения, но затем проседает, что, судя по полноте сгорания алюминия (более 95 %), свидетельствует об избытке окислителя. Последний интенсивно расходуется на окисление вспученного графита, благодаря огромной удельной поверхности графита – более 20 м²/г и благоприятным термическим условиям – достижению температуры в объеме смеси на уровне 1450–1550 °С, что значительно превышает температурный порог интенсивного окисления вспученного графита (700–900 °С).

В свою очередь содержание вспучивающегося графита в смеси влияет на скорость ее горения. В частности, при повышенном его со-

держании в результате интенсивного вспучивания на границе фронта горения смеси образуется прослойка, отделяющая фронт горения смеси от слоя смеси, не вступившей в реакцию. В указанной прослойке вспучившийся графит занимает большую часть объема. При этом он разделяет частицы горючего компонента и интенсификаторы горения и тем самым замедляет скорость реакции их взаимодействия.

С учетом результатов теоретических обобщений применения так называемых экзотермических прибылей, в которых слой прибыльной части изготавливается из экзотермической смеси, жидкая сталь дольше сохраняет перегрев над температурой солидуса. В результате этого в системе прибыль—отливка достигается идеальные условия для питания. Будучи перспективными рабочими материалами, применяемыми в технологических процессах питания отливок, экзотермические смеси дают экономический эффект, состоящий из экономии жидкой стали и повышения выхода годного литья. Кроме того, следует учитывать также и возможность увеличения выпуска отливок без повышения мощности плавильных установок.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабайцев, И. В.* Анализ соответствия составов экзотермических смесей требованиям взрывной и экологической безопасности / И. В. Бабайцев, Н. А. Смирнова, О. В. Проколова // *Металлург.* – 2005. – № 1. – С. 25–27
2. *Harvey, R. L.* Hot-Topping the continuing technology / R. L. Harvey, D. I. Bloodworth, I. C. Alexander // *Foseco Steel mills International Ltd (a subsidiary of Foseco International Ltd) Reprinted from Steel Times.* – April 2001.
3. *Бакуменко, С. П.* Снижение отходов стального слитка / С. П. Бакуменко, Б. Б. Гуляев, Э. В. Верховцев. – М., 1967. – 218 с.
4. *Дульнев, Г. Н.* Теплопроводность смесей и композиционных материалов: справочная книга / Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк. – Л.: Энергия, 1974.
5. Современное состояние теплофизических исследований в области смесей и растворов. – М., 1976. – 60 с. (Госстандарт СССР, ГСССД, ВНИИКИ. Серия – Государственная служба стандартных справочных данных) / Ю. А. Солдатенко, В. В. Алгунис, С. Д. Лабинов, Г. С. Дорогинская.
6. *Wajszel, D.* Badanie własności termicznych materialow u. zywnanych do rzadzenia procesem krzepniecia cieklych metali / D. Wajszel, B. Hutera // *Zeszyty naukowe AGH.* – Krakow, 1995. – № 397. – S. 59–67.
7. *Есаулов, В. С.* Влияние компонентов экзотермических смесей на температуру их воспламенения / В. С. Есаулов, Г. Ф. Коновалов // *Изв. вузов. Черная металлургия.* – 1994. – № 12. – С. 38–41.
8. *Applied Science in the Casting of metals.* Oxford "Pergamo Press" // *Foseco International Ltd Birmingham, 1990.* – 532 p.