

С. В. Сериков, Ф. П. Мадьякин, Р. Ш. Идиятуллин,
Н. В. Волошин, Р. Ф. Залаяев

РАЗРАБОТКА ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ ДЛЯ ТЕРМООБРАБОТКИ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Приведены результаты исследований по нагреву кольцевых сварных соединений на стальных трубах, где температурный градиент в зоне шва обеспечивался горением на поверхности трубы пиротехнических составов различного типа. Выполнена оценка характера горения составов и их теплоотдача. Показано, что уровень остаточных напряжений в трубе после пиротермической обработки сварного соединения может быть значительно уменьшен по сравнению с исходным состоянием.

В последние годы сложилось новое направление в технологических приложениях энергии взрыва — обработка сварных соединений в целях улучшения качества, повышения надежности и долговечности металлоконструкций (см., например, [1—4]). Наиболее широкое практическое использование на монтаже трубопроводов и аппаратов, работающих под давлением, находят различные виды термообработок: высокий отпуск, нормализация, термический отдых, аустенизация, стабилизирующий отжиг [5]. Процесс термообработки сварного соединения достаточно энергоемок и продолжителен (до нескольких часов) и состоит из трех последовательных этапов: нагрев сварного соединения, выдержка при заданной температуре, последующее охлаждение, как правило, на воздухе.

Цель настоящей работы — рассмотреть основные особенности при термической обработке кольцевых сварных соединений на трубах, где температурный градиент на обрабатываемой поверхности создается за счет горения пиротехнического состава в виде круглого шнура или плоской ленты. В отличие от взрывной обработки такая постановка задачи позволяет осуществить «температурный удар» на поверхности сварного соединения в широком временном интервале (от одной секунды до десятков минут). В мировой практике идея применения экзотермической смеси горючего и окислителя для предварительного подогрева кромок труб перед сваркой и снятия остаточных напряжений в околошовной зоне известна еще с 1966 г. Основным разработчиком этого метода является фирма «Экзомет» (США), выпускающая термические составы в виде гибких пластин и «ковриков», которые подгоняются под конкретные сварные соединения [6]. Несмотря на экономическую эффективность такого подхода (снижение затрат по термообработке до 25 % по сравнению с традиционными методами), в отечественной практике отсутствует опыт использования пиротехнических составов при монтаже напорных трубопроводов.

Выбор основных компонентов пиротехнических составов. Физика процесса термообработки металлических изделий подсказывает, что максимальный температурный градиент по толщине стенки изделия, включая сварные соединения, можно получить, если использовать пиротехнические смеси, выделяющие при горении значительное количество тепловой энергии. Наибольшую теплоту сгорания обеспечивают смеси высокоэнергетических горючих (бериллия, алюминия, магния, сплавов алюминия с магнием и др.) с неорганическими окислителями (нитраты, хлораты и перхлораты щелочных и щелочно-земельных металлов), а также термитные смеси, содержащие в качестве окислителей окислы металлов, например, оксиды железа, меди [7].

Учитывая тот факт, что эксплуатация составов планируется при монтаже трубопроводов в трассовых условиях, при выборе компонентов необходимо принимать во внимание их влияние на воспламеняемость пиротехнического состава в широком температурном диапазоне (от 225 до 320 К), а также достаточную химическую и физическую стойкость при длительном хранении. При выборе компонентов пиротехнических

смесей необходимо обратить внимание на состав продуктов сгорания: они не должны вызывать коррозию или ухудшать структурные свойства металла. Должны быть соблюдены также экологические нормы. Особые требования предъявляются к скорости горения, от которой существенно зависит время теплового воздействия и скорость нагрева металла трубы. В дальнейшем опыты показали, что эффективность действия пиротехнических составов определяется не только рецептурой, но и конструкцией изделий, изготовленных на их основе.

Пиротехнические составы состоят из окислителя, высококалорийного горючего и связующего. При решении сформулированной задачи выбор компонентов обуславливался конкретными требованиями по физико-химическим свойствам: для окислителей учитывали плотность, температуру плавления, температуру начала интенсивного разложения, теплоту реакции разложения, гигроскопичность, долю активного кислорода, продукты реакции разложения. Выполненный анализ свойств окислителей по комплексу энергетических характеристик, их опасности при переработке, стоимости и доступности, а также атмосферостойкости в полевых условиях (см., например, [8]), позволил выбрать для дальнейших практических исследований из ряда хлорсодержащих окислителей — перхлорат калия, из нитратов — нитрат натрия, а для термитных смесей — железную окалину.

При выборе металлического горючего учитывались нетоксичность продуктов горения, возможность вступления в реакцию при умеренных температурах со значительным выделением тепла, доступность и невысокая стоимость. Анализ показал, что наибольшую теплоту сгорания имеет бериллий, но использовать его нельзя из-за высокой токсичности и стоимости. По этой же причине нежелательно применять порошки титана и циркония. Кроме того эти компоненты, особенно циркониевый порошок, имеют невысокую по сравнению с другими металлами теплоту сгорания, а смеси циркония с окислителями весьма опасны в обращении из-за их высокой чувствительности к механическим и тепловым воздействиям. Из оставшихся высококалорийных металлических горючих предпочтение следует отдать магнию, алюминию, алюминиево-магниевому сплаву.

В качестве связующего по комплексу технологических, физико-механических и физико-химических свойств более предпочтителен каучук марки СКН-40Т. Введение каучука не менее 10 % в пиротехнические смеси позволяет перерабатывать их в длинномерные шнуровые изделия проходным прессованием. Синтетический бутадиен-нитрильный каучук СКН-40Т получают при сополимеризации бутадиена с нитрилом акриловой кислоты. Пластификация каучука позволяет кроме повышения его морозостойкости значительно улучшить реологические характеристики пиротехнических смесей на его основе, технологические свойства последних при переработке.

Оценка характера горения составов и их теплоотдачи. Определение теплот сгорания пиротехнических составов проводилось на основе закона Гесса [7]. По известным рецептуре состава, теплоте образования компонентов и продуктов горения вычисляется теплота горения состава. Теплота образования компонентов состава и полученных при их взаимодействии продуктов горения приведены в справочной литературе [9, 10].

Характер горения пиротехнических составов оценивали в лабораторных условиях. Сжигали образцы в вертикальной камере сгорания. Скорость горения шнуровых изделий определяли следующим образом. Образец длиной 20 мм располагался на металлической пластине, помещенной в камеру сгорания. Включалась вентиляция. Образец воспламенялся с торца раскаленной нихромовой проволокой, закрепленной на штанге. Время горения фиксировалось секундомером. Скорость горения определялась по формуле $v = h/\tau$, где h — высота образца; τ — время горения.

Для исключения распространения пламени по поверхности шнурового пиротехнического состава последний экранировался металлической фольгой с клейкой лентой. Опыты показали (табл. 1), что бронировка

Таблица 1

Характеристики высокоэнергетических шнуровых бесплаковых пиротехнических составов

Состав	v, мм/с		η, %	Q, кДж/кг	T _г , К	p, МПа
	с бронировкой	без бронировки				
ПКН 60-10	1,2	5,1	7,0	9330	3190	55
ПКН 58-12	1,2	5,2	7,0	—	—	47
ПКН 63-12	1,3	5,8	6,8	8450	3185	45
ПКН 70-12	1,1	5,0	7,2	7600	3322	40
ПКС 55-10	1,3	5,2	6,0	9130	2896	70
ПКС 57-10	1,2	4,9	6,3	9220	2986	70
ПКС 80-10	0,9	4,0	5,0	6660	2937	65
НСН 56-10	0,8	3,7	7,1	7740	2656	70
БСН 64-10	0,7	3,5	12,6	5960	2120	68

Примечание. η — КПД теплоотдачи, Q — теплота сгорания, T_г — температура горения, p — давление прессования (приведено давление проходного прессования состава через фильеру диаметром 15 мм).

существенно снижает скорость горения состава. При определении скорости горения плоских (ленточных) образцов последние брались шириной 30 и длиной 100 мм.

Теплоотдача составов определялась в калориметре Паушкина [7] по количеству тепла, отдаваемого одним граммом состава при его сгорании на плоской поверхности материала. Образец массой 20 г помещается в тигель калориметра, в который затем заливается 700 мл воды. Тигель с образцом выступает из воды на 2/3 своей высоты. По разнице температур воды до и после сжигания состава оценивается теплоотдача состава по формуле

$$q = \left(\sum_{i=1}^4 m_i c_i \right) \Delta T / m \quad (i = 1 \div 4), \quad (1)$$

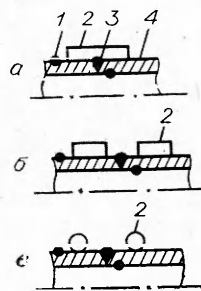
где m , c — масса и теплоемкость воды, чаши, подставки и тигля (индексы 1—4 соответственно); ΔT — разность температур воды до и после сжигания; m — масса состава.

После определения q , согласно (1), находится коэффициент полезного действия теплоотдачи состава $\eta = (q/Q) \cdot 100\%$, где Q — расчетная теплота сгорания. Результаты исследования для шнуровых образцов диаметром 15 мм представлены в табл. 1, а в табл. 2 приведены условные формулы бесплаковых смесей и расчетные составы продуктов сгорания. Расчет выполнен на ЭВМ по программе Астра-3 [8]. Из представленных данных видно, что теплоотдача высокоэнергетических составов в калориметре Паушкина составляет 5—13%. В продуктах сгорания составов типа ПК (см. табл. 2) практически не содержатся вещества, которые могли бы вызвать коррозию металла. Дальнейшие опыты подтвердили этот вывод.

В процессе разработки составов термитной группы на основе железной окалины (ЖСН18-15, ЖСН68-5, ТИ-5) и исследования характеристик

Рис. 1. Схемы расположения пиротехнических составов плоского и круглого сечений на поверхности трубы относительно сварного соединения.

1 — крепление термопар; 2 — пиротехнический состав; 3 — шов; 4 — труба.



Основные продукты сгорания высокоэнергетических шнуровых бесшлаковых пиротехнических составов

Состав	Условная формула (1 кг состава)	Основные продукты сгорания, моль/кг
ПРН 60-10	$C_{6,7}H_{8,9}N_{0,8}O_{17,3}K_{4,3}Al_{11,1}Cl_{4,3}$	$3 Al_2O_3, 0,3 HCl, 0,1 AlO, 2,2 H, 6,7 CO, 2,9 H_2, 1,1 Al_2O, 2,3 K, 2 KCl, 0,4 N_2, 0,8 Al, 1,7 AlCl$
ПРН 63-12	$C_8H_{10,7}N_{0,9}O_{18,2}K_{4,6}Al_{6,7}Cl_{4,6}$	$1,3 AlCl, 0,2 H_2O, 0,5 HCl, 0,5 Al, 2,4 H, 2,9 Al_2O_3, 3,5 H_2, 0,2 Cl, 8 CO, 0,1 AlO, 0,4 N_2, 2,4 KCl$
ПРН 70-12	$K_{5,1}Cl_{5,0}O_{20,2}Al_{6,7}C_{8,8}O_{10,7}N_{0,9}$	$0,4 N_2, 3,2 KCl, 7,5 CO, 1,1 H_2O, 0,8 HCl, 0,5 CO_2, 2,7 H, 3 Al_2O_3, 0,1 KOH, 2,1 H_2, 0,7 Cl, 0,1 AlO$
ПРС 55-10	$C_{6,7}H_{8,9}N_{0,8}O_{1,5}Cl_{3,9}K_{3,4}Al_{6,5}Mg_{7,2}$	$0,3 HCl, 6,7 CO, 0,4 AlCl, 0,2 H_2O, 1,1 H, 2,9 Al_2O_3, 2,6 KCl, 3,5 H_2, 0,4 N_2, 6,7 Mg, 0,3 MgCl$
ПРС 57-10	$K_{4,1}Cl_{4,1}O_{16,5}Al_{6,1}Mg_{6,8}C_{6,7}H_{8,9}N_{0,6}$	$0,5 H_2O, 0,5 HCl, 1,3 H, 3 H_2O, 0,1 Cl, 2,9 Al_2O_3, 0,4 N_2, 2,7 KCl, 0,5 MgO$
ПРС 80-10	$C_{0,7}H_{8,9}N_{0,8}O_{23,1}K_{5,8}Al_{1,9}Mg_{2,1}Cl_{8,0}$	$0,5 O, 1,8 O_2, 0,4 N_2, 3,2 CO, 3,4 Mg, 0,4 H, 0,4 H_2, 0,9 Al_2O_3, 2,9 H_2O, 3,5 CO_2, 2,9 HCl$

горения приготовленных из них плоских образцов были установлены следующие параметры: теплота сгорания — до 3500 кДж/кг, температура горения ~2300 К. Скорость горения приготовленных плоских образцов шириной 100 и толщиной 10 мм составила ~6 мм/с. При этом в составах термитного класса, например с индексом ТИ-5, в продуктах сгорания не содержатся корродирующие металл элементы и вещества. А главное, практически все продукты их сгорания остаются в виде хрупких шлаков, легко удаляемых с поверхности.

Методика исследования и результаты экспериментов. На рис. 1 показаны основные схемы расположения пиротехнических составов (ПС) на поверхности трубы относительно сварного шва для термической обработки околошовной зоны. При подогреве кромок труб перед сваркой шнуровые (диаметром 15 мм) и плоские (шириной 40 мм) ПС располагались на трубе по схемам *б*, *в* (см. рис. 1). На рис. 2 приведены фотографии труб 76×8 мм с расположением в зоне сварного соединения ПС плоского (*а*) и круглого (*б*) сечений перед воспламенением. Во всех случаях зафиксированные ПС поверхности трубы накрывались теплоизоляционным слоем, в основном, асбестовым одеялом. Воспламе-

нение осуществлялось контактным способом. Длина сваренных образцов выбиралась в диапазоне трех-пяти диаметров трубы.

Пиротермическая обработка околошовной зоны проводилась на трубах из Ст. 20 различного сортамента (57×10 , 76×8 , 159×9 , 168×18 , 219×11 , 318×20 , 377×19 мм). Контроль температурного поля нагрева околошовной зоны на поверхности (рис. 3) и внутри трубы осуществлялся гермопарами с выводом на самонипудную регистрирующую аппаратуру. Во всех случаях применялся состав ЖСН-68-5. На рис. 3, 1 показан ПС плоского сечения непосредственно на сварном соединении, на рис. 3, 2 два плоских кольца из ПС фиксировались на трубе перед вос-

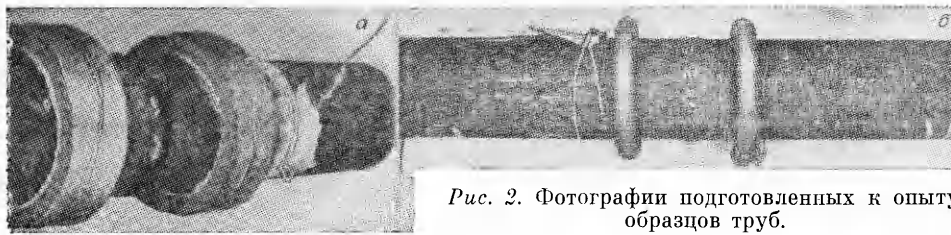


Рис. 2. Фотографии подготовленных к опыту образцов труб.

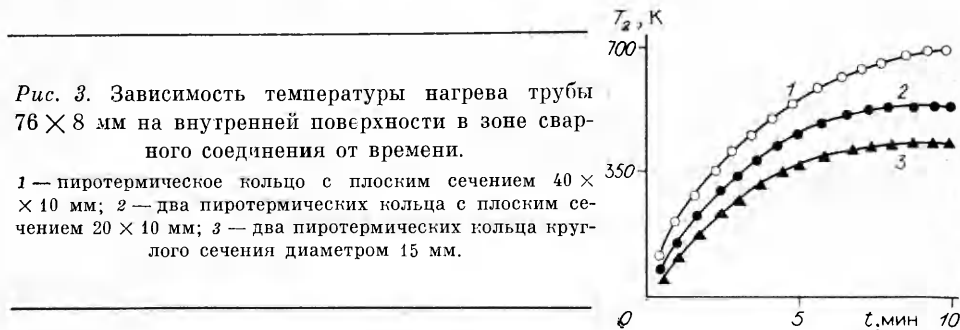


Рис. 3. Зависимость температуры нагрева трубы 76×8 мм на внутренней поверхности в зоне сварного соединения от времени.

1 — пиротермическое кольцо с плоским сечением 40×10 мм; 2 — два пиротермических кольца с плоским сечением 20×10 мм; 3 — два пиротермических кольца круглого сечения диаметром 15 мм.

пламенением на расстоянии 25 мм от оси шва. Кривая 3 отличается от предыдущих тем, что здесь применялся круглый шнур ПС и оба кольца, как и в предыдущем случае, располагались от шва на расстоянии 25 мм. Из рис. 3 видно, что температурный градиент более интенсивный в первом случае. В табл. 3 сведены опытные данные по пиротермической обработке сварных соединений труб составами термитного типа, где плоский ПС шириной 100 и толщиной 10 мм располагался в один или несколько слоев на шве по схеме рис. 1, а.

Металлографические исследования проводились на шлифах, вырезанных из сварных соединений труб 377×19 мм, которые имели сварной шов, околошовную зону и основной металл. Здесь сравнивались образцы исходного состояния материала шва непосредственно после сварки, а также после пиротехнической и термической обработки по принятому сегодня в трассовых условиях штатному режиму (нагрев в течение часа до 873 К, часовая выдержка при 873 К и охлаждение на воздухе со скоростью 573 К/ч). Исследования показали, что структура сварного соединения в обоих случаях идентична (феррит + перлит с видманштеттовой ориентацией). По сравнению с исходным образцом наблюдается заметное выравнивание структуры относительно величины зерна. Не-

Таблица 3

Опытные данные по пиротермической обработке сварных соединений составами термитного (шлакообразующего) типа

Состав	Масса ПС, кг	τ , с	T_2 , К	Количество слоев ПС	Размер трубы, мм
ЖСН18-15	0,38	55	850	1	57×10
	0,85	50	885	2	57×10
	0,85	65	865	2	57×10
ЖСН68-5	0,85	55	825	2	57×10
	0,85	57	860	2	57×10
	0,50	60	830	1	76×8
	0,95	65	870	2	76×8
ТИ-5	10,00	900	945	10	168×18
	10,00	900	960	8	219×11
	10,00	900	910	5	318×20

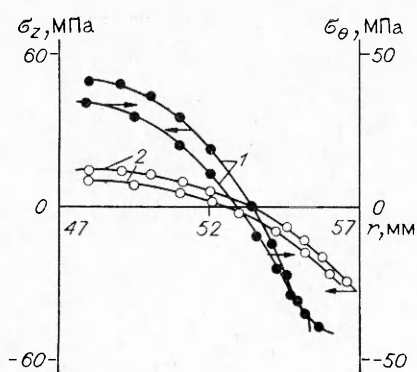


Рис. 4. Распределение уровня остаточных напряжений σ_z , σ_θ в зоне сварного соединения по толщине стенки трубы 57×10 мм. 1 — исходное состояние образца после сварки; 2 — после пиротермической обработки.

обходимо отметить, что, несмотря на высокий температурный градиент при горении ПС на поверхности трубы и его продолжительность во времени (более 60 с), расплавления верхнего слоя металла не наблюдалось.

Значительный объем исследований выполнен по оценке уровня остаточных напряжений в сварном соединении до и после пиротермической обработки. С этой целью разработан тензометрический стенд, с помощью которого количественная оценка остаточных напряжений в трубе в продольном σ_z и тангенциальном σ_θ направлениях осуществлялась разрушающим методом Закса [11]. На исследуемую поверхность трубы наклеивались тензодатчики типа 2ПКБ-10-200ГБ. Затем выполнялась послойная расточка трубы с внутренней поверхности. После каждой расточки (слой до 1 мм) фиксируются компоненты деформации исследуемого образца. На рис. 4 показаны распределения σ_z , σ_θ по толщине стенки трубы 57×10 мм в двух случаях: уровень остаточного напряжения в сварном соединении в исходном состоянии (кривые 1) и после обработки составом ЖСН 18-5, расположенным в два слоя шириной 100 и общей толщиной 20 мм на шве по схеме рис. 1, а (кривые 2). Другие эксперименты по пиротермической обработке сварных соединений труб 76×8 , 159×9 мм с применением ПС типа ПКН 70-12, ТИ-5 также показали существенное снижение уровня остаточных напряжений (в 2—3 раза). Применение ПС термитного типа (например, ТИ-5) позволяет увеличить время активной обработки до 15 мин, а образующиеся при этом шлаки снижают скорость охлаждения сварного соединения до 350 К/ч. Такой режим улучшает структуру металла сварного соединения.

Выполненные исследования показали перспективность применения пиротермических составов для термообработки сварных соединений, в частности, для снижения уровня остаточных напряжений в кольцевых швах трубопровода. При этом наиболее целесообразно применение ПС термитного типа плоского сечения (например, ТИ-5). В этом случае обеспечивается достаточно широкий диапазон во времени (до 15 мин) температурного воздействия на поверхность трубы за счет образования тепловыделяющего шлака в процессе активного горения ТИ-5. Отсюда малая скорость охлаждения и, как следствие, улучшение структуры околошовной зоны при термообработке.

В заключение авторы выражают благодарность Х. Х. Валееву, С. Н. Мякушкину, В. В. Яуфману за помощь в подготовке и проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерibas А. А. Физика упрочнения и сварки взрывом.— Новосибирск: Наука, 1980.
2. Петушков В. Г. Методы определения режимов обработки взрывом сварных соединений металлоконструкций // ФГВ.— 1988.— 24, № 1.
3. Петушков В. Г., Кудинов В. М. // Автомат. сварка.— 1985.— 7, № 1.
4. Эпштейн Г. Н. Строение металлов, деформированных взрывом.— М.: Металлургия, 1980.
5. Земзин В. Н., Шрон Р. З. Термическая обработка и свойства сварных соединений.— М.: Машиностроение, 1978.

6. **Корольков П. М.** Термическая обработка сварных соединений трубопроводов и аппаратов, работающих под давлением.— М.: Стройиздат, 1982.
7. **Шидловский А. А.** Основы пиротехники.— М.: Машиностроение, 1973.
8. **Метод, универсальный алгоритм и программа термодинамического расчета многокомпонентных гетерогенных систем/Под ред. Г. Б. Синярева.**— М.: МВТУ, 1982.
9. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник АН СССР/ Под ред. В. П. Глушко.**— М.: Химия, 1962.
10. **Казанская А. С., Скобло В. Н.** Расчеты химических равновесий.— М.: Высш. шк., 1974.
11. **Биргер И. А.** Остаточные напряжения.— М.: Машгиз, 1963.

г. Челябинск

Поступила в редакцию 13/IV 1990,
после доработки — 3/I 1990

УДК 536.46

А. Ю. Снегирев, В. А. Талалов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПИРОТЕХНИЧЕСКОЙ СМЕСИ

Рассматривается общий подход к восстановлению формально-кинетических параметров из экспериментов по воспламенению, зажиганию или горению конденсированных веществ, основанный на минимизации рассогласования экспериментальных и расчетных значений. Приводятся результаты определения кинетических констант пиротехнической смеси по данным о ее зажигании накаливаемой поверхностью постоянной температуры.

Проблема моделирования и расчета параметров реагирующей пиротехнической смеси встает при проектировании и оптимизации пироматричных устройств [1]. Отсутствие информации о кинетике процессов, протекающих при горении той или иной смеси, сдерживает использование сложных математических моделей, требующих большого количества эмпирических данных [2]. Ввиду сложности и разнообразия физико-химических явлений представляется неизбежным использование для их описания брутто-схем с некоторыми эффективными параметрами. В отдельных случаях этим параметрам можно поставить в соответствие характеристики реальных стадий процесса, управляющих воспламенением или горением состава.

Ниже с общих позиций рассматривается процедура восстановления формально-кинетических параметров из данных о пределе теплового взрыва, времени задержки воспламенения или зажигания, скорости безгазового горения, а также приводятся результаты определения кинетических констант пиротехнической смеси по данным о ее зажигании накаливаемой поверхностью постоянной температуры.

Общий подход к определению формально-кинетических параметров

Традиционный метод определения кинетических параметров реагирующих конденсированных веществ — спрямление экспериментальных данных в соответствующих координатах. Этот подход требует, во-первых, явного аналитического выражения для измеряемой величины и, во-вторых, чтобы существовала система координат, в которых указанное выражение дает прямую (или «почти прямую») линию. Явные выражения существуют и допускают спрямление далеко не всегда: в задачах воспламенения и зажигания — для реакций нулевого и первого порядка, в задачах горения — для тонких зон реакции, причем лишь в простейшей постановке. Малейшее усложнение физической модели приводит к тому, что аналитическое выражение для измеряемой величины найти не удается. Известные зависимости имеют приемлемую точность в ограниченном интервале параметров.