

*Д-р техн. наук Л. Л. Брагіна, канд. техн. наук Ю. О. Соболю
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна)*

Термодинамічний аналіз процесів при нагріві в системі бронза — склопокриття

Вступ

На сьогодні розвиток економіки та промисловості сучасної України неможливий без удосконалення існуючих і створення нових ресурсо- й енергозберігаючих технологій для отримання якісних конкурентоспроможних продуктів. Це також стосується й виробництва кольорових металів та сплавів і, зокрема, виготовлення олов'яних бронз, які є одним з поширених конструкційних матеріалів завдяки своїм антикорозійним, антиерозійним, антифрикційним властивостям, високим показникам тепло- та електропровідності [1].

Наявність у вторинній сировині, що використовується як шихта при виробництві олов'яних бронз, забруднюючих розчинних і не розчинних в її розплаві оксидів та інших сполук значно знижує якість, технологічні, експлуатаційні показники і вихід самого металу [1; 2].

Окремі оксиди металів, зокрема, що входять до складу оксидної плівки, яка утворюється на поверхні олов'яних бронз, — CuO , Cu_2O , ZnO , PbO та SnO_2 , а також домішки (Al_2O_3 , FeO , MgO) добре розчиняються в склорозплавах і застосовуються при одержанні знепрозорених та кольорових стекол з іонним механізмом їх забарвлення [3]. Тому ця властивість склорозплавів може бути використана для очищення металевого розплаву від небажаних включень завдяки їх зв'язуванню у скломасі.

Експериментальна частина

У зв'язку з необхідністю рафінування вторинних бронз від тугоплавких оксидних сполук і засмічень розплавами захисних покриттів, метою даної роботи було проведення термодинамічної оцінки взаємодії оксидів компонентів олов'яних бронз та шкідливих домішок із основними оксидами типових промислових стекол, тобто SiO_2 , Na_2O та B_2O_3 , що можуть бути використані як основа для синтезу захисно-технологічних покриттів.

Попередньо були розглянуті діаграми стану [4; 5], у тому числі $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, в якій немає подвійних сполук, та всі зазначені оксиди у подвійних та потрійних системах.

З урахуванням раніше визначених концентрацій оксидів у пливці, що утворюється під час нагріву бронзової стружки до температур її розплавлення [6], з використанням методів рентгенівської дифрактометрії та даних міжнародного каталогу JCPDS були запропоновані основні можливі реакції між оксидами пливки та складовими силікатних стекл, що зведено до таблиці.

Таблиця

Основні реакції між оксидами пливки на бронзі та складовими силікатних стекл

№ реакції	Реакція
1	$2\text{ZnO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$
2	$\text{ZnO} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
3	$\text{PbO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$
4	$2\text{PbO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$
5	$4\text{PbO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$
6	$\text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
7	$\text{SnO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SnO}_2$
8	$\text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
9	$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
10	$\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
11	$2\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
12	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
13	$\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$
14	$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$
15	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
16	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + 4\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
17	$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{MgO} + 6\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_2$
18	$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{PbO} + 4\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO} \cdot 4\text{SiO}_2$

З використанням термодинамічних даних М. Х. Карапетянця і В. І. Бабушкіна [7; 8] та урахуванням поліморфних перетворень і температур плавлення були проведені розрахунки протікання реакцій силікатоутворення сполук за температурних умов виплавлення олов'яних бронз, оскільки саме ці системи

достатньо ґрунтовно вивчені і у наявності є всі необхідні значення показників. Графічне зображення результатів виконаних розрахунків для означених реакцій силікатування, тобто № 1, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 12, наведено на рисунку.

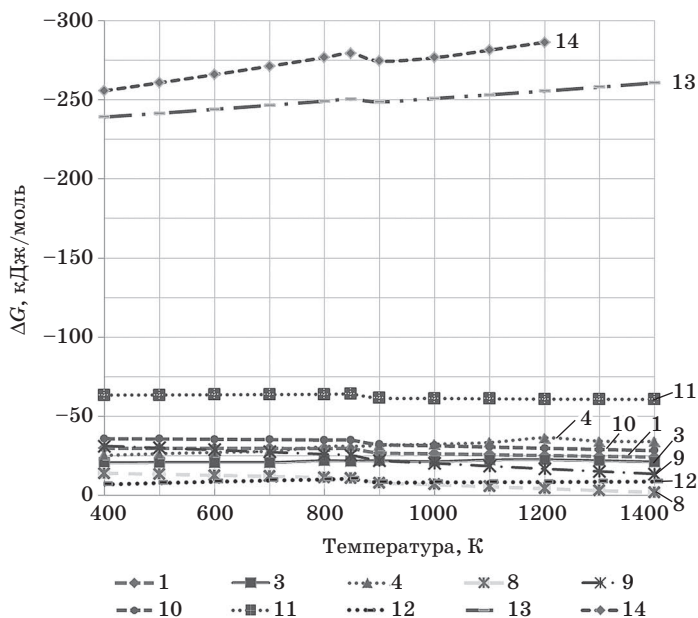


Рис. Залежність зміни енергії Гіббса від температури для реакцій

З ходу кривих видно, що в заданому температурному інтервалі 400—1400 К значення зміни вільної енергії Гіббса силікатування $\Delta G < 0$, тобто можливе протікання вказаних реакцій з утворенням $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Крім того, між оксидами стануму та силіцію не утворюються подвійні сполуки [4], але, за даними досліджень Штуккерта [9], SnO_2 може частково розчинятися у склорозплавах.

Наявність у системах $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ потрібних сполук $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO} \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, $5\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ [4] також свідчить на користь очищувальної та відшлакувальної здатності натрійборосилікатних стекел.

Слід підкреслити особливу роль оксиду B_2O_3 , який, маючи кислотний характер, взаємодіє з оксидами металів, зокрема купруму, і переводить їх в метаборати.

Присутність борного ангідриду у складі емалевих та скломастильних покриттів для захисту чорних металів від корозії та під час технологічних нагрівів і гарячої деформації заготовок додатково обумовлена його здатністю знижувати поверхневий натяг, поліпшувати еластичність емалей, а також розчиняти оксиди феруму [10].

Висновки

У роботі з термодинамічних позицій та з використанням подвійних та потрійних діаграм стану проаналізовано ймовірність утворення сполук між компонентами оксидної плівки вторинної бронзи та складовими звичайних промислових стекел за температурних умов плавлення олов'яних бронз. За результатами проведених розрахунків можна припустити, що застосування захисних склопокриттів на основі скломатеріалів у системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ сприятиме очищенню металевого розплаву за рахунок зв'язування шкідливих домішок бронзового сплаву у силікатні і боратні сполуки та наступному їх розчиненню у склорозплав. Це обумовить поліпшення експлуатаційних властивостей готових виробів.

Бібліографічний список

1. Пикунев М. В. Плавка металлов. Кристаллизация сплавов. Затверждение отливок / М. В. Пикунев. — М. : МИСИС, 1997. — 377 с.
2. Чурсин В. М. Плавка медных сплавов / В. М. Чурсин. — М. : Металлургия, 1982. — 152 с.
3. Яцишин Й. М. Технологія скла : [у 3 ч.] / Й. М. Яцишин. — Львів : Бескид Біт, 2008 — Ч. 1 : Фізика і хімія скла. — 2008. — 204 с.
4. Диаграммы состояния силикатных систем : справочник : в 4 вып. / Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В. [и др.]. — Л. : Наука, 1969. — Вып. 3: Тройные системы. — 1972. — 448 с.
5. Фізико-хімічні системи тугоплавких, неметалічних і силікатних матеріалів / А. С. Бережний, Я. М. Пітак, О. Д. Пономаренко [та ін.]. — К. : НМК ВО, 1992. — 172 с.
6. Брагина Л. Л. Исследование поведения оловянных бронз при их плавке из вторичного сырья / Л. Л. Брагина, Ю. О. Соболев, Н. П. Соболев [и др.] // Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ». — Х. : НТУ «ХПІ». — 2006. — № 12. — С. 134—137.
7. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьянц. — М. : Химия, 1975. — 583 с.
8. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. — М. : Стройиздат, 1986. — 408 с.
9. Петцольд А. Эмаль / А. Петцольд ; пер. с нем. М. В. Серебряковой ; под ред. В. В. Варгина. — М. : Гос. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1958. — 511 с.
10. Технология эмали и защитных покрытий : учеб. пособие / под ред. Брагиной Л. Л., Зубехина А. П. — Х. : НТУ «ХПІ» ; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. — 484 с.

Рецензент к. т. н. Дуніков О. В.