

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

**Соболь Юлія Олегівна**



УДК 666.291: 621.745

**СКЛОПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  ДЛЯ  
ЗАХИСТУ ОЛОВ'ЯНИХ БРОНЗ ПРИ ПЛАВЛЕННІ**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2011

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Брагіна Людмила Лазарівна,**  
Національний технічний університет  
"Харківський політехнічний інститут",  
професор кафедри технології кераміки, вогнетривів,  
скла та емалей

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Білий Яків Іванович,**  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний  
університет», м. Дніпропетровськ,  
професор кафедри хімічної технології кераміки та скла

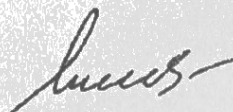
кандидат технічних наук  
**Криворучко Павло Петрович,**  
ВАТ «Український науково-дослідний інститут вогне-  
тривів ім. А.С. Бережного», м. Харків,  
завідувач лабораторії корундових, хромоксидних та  
легковагих вогнетривів

Захист відбудеться «9» червня 2011 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий «5» травня 2011 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** В умовах сьогодення розвиток економіки та промисловості сучасної України неможливий без вдосконалення існуючих і створення перспективних ресурсо- й енергозберігаючих технологій для одержання якісних конкурентоспроможних продуктів. Це відноситься й до виробництва кольорових металів та сплавів і, зокрема, до виготовлення олов'яних бронз, які є одним з широко розповсюджених конструкційних матеріалів завдяки своїм унікальним антикорозійним, антиерозійним, антифрикційним властивостям, високій тепло- та електропровідності. Однак при виплавці бронз мають місце великі втрати на угар та зі шлаками, які в залежності від способу плавлення та вихідної сировини можуть досягати 5 – 12 %.

Дефіцит в Україні міді як основи сплаву та легувальних домішок, що застосовуються для виготовлення бронз, призводить до необхідності використання в якості складових шихти засміченої стружки і брухту, що значно ускладнює технологію отримання якісних відливок.

Серед відомих способів захисту бронз від окиснення та рафінування їх розплавів найбільш простим, недорогим та ефективним є використання флюсів та покривів на основі кріоліту, деревного вугілля, бури, плавикового шпату, соди, хлоридів та іншого. Однак і вони не забезпечують достатнього захисту бронз від окиснення та їх якості або містять токсичні й дефіцитні компоненти, а також є агресивними по відношенню до вогнетривких футерівок плавильних печей.

Тому розробка складів покриттів на основі нетоксичних і недефіцитних скломатеріалів для надійного захисту олов'яних бронз при плавленні з вторинної сировини в широкому температурному діапазоні, не агресивних до вогнетривких пічних футерівок, та технології їх одержання є актуальним науково-технічним завданням, яке визначає напрямок дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП». Здобувач як виконавець проводила дослідження в рамках держбюджетної теми МОН України «Фізико-хімічні основи синтезу оксидних стекел з регульованим газопроникненням для розробки хімічно стійких покриттів нового покоління» (ДР № 0103U001531) та госпдоговірної теми «Розробка та випробування склопокриттів для захисту олов'яних бронз при плавленні» (ДП «Завод ім. В.О. Малишева», м. Харків).

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розробка складів, технології одержання та застосування склопокриттів на основі недефіцитної вітчизняної сировини, які надійно захищатимуть та рафінуватимуть розплав олов'яних бронз при їх плавленні з вторинної сировини, інертних по відношенню до футерівки плавильної печі і екологічно безпечних.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- встановлення особливостей окиснення олов'яної бронзи в температурному інтервалі нагріву при плавленні та формулювання вимог до захисно-технологічних склопокриттів;
- обрання вихідної системи для синтезу модельних стекел як основи захисно-технологічних покриттів та визначення оптимальної області складів цих стекел за фізико-хімічними властивостями;

- одержання на основі модельних стекол склокомпозицій з використанням вітчизняних промислових напівпродуктів й відходів скляного виробництва, визначення їх основних властивостей та оптимізування складу склопокриття;
- встановлення механізму формування розробленого склопокриття в температурному інтервалі плавлення бронз;
- визначення зв'язку між захисною дією склопокриття, його хімічним та фазовим складом і товщиною шару склорозплаву;
- встановлення характеру та інтенсивності взаємодії склопокриттів з шамотними та кварцитовими вогнетривами печей, що використовуються при плавленні бронз;
- розробки технології одержання та використання розробленого покриття і проведення дослідно-промислових випробувань при плавленні олов'яних бронз.

*Об'єкт дослідження:* фізико-хімічні процеси, що протікають при формуванні склопокриттів для захисту бронз при плавленні.

*Предмет дослідження:* механізм формування, захисні властивості та технологічні параметри одержання захисно-технологічних покриттів на основі склоутворюючої системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

*Методи дослідження.* Обробку одержаних даних та оптимізацію складу склопокриття здійснено з залученням методів математичного планування експерименту та програмних пакетів MathCAD і Statistica. Вивчення структури, хімічного, фазового складів олов'яної бронзи, покриттів й вогнетривів проводили з використанням комплексу сучасних фізичних та фізико-хімічних методів: рентгенодифракційного, рентгенофлуоресцентного, диференціально-термічного, металографічного, електронно-мікроскопічного, петрографічного. Для визначення стійкості вогнетривів до покриттів застосовано статичний та динамічний методи.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у розробці принципів одержання склопокриттів для захисту від окиснення та рафінування розплавів олов'яних бронз при їх виплавці з вторинної сировини, які передбачають формування суцільного газонепроникного шару за рахунок послідовного плавлення вихідних склоутворюючих компонентів в широкому температурному інтервалі служби. При цьому *вперше*:

– встановлено закономірності окиснення олов'яної бронзи  $\text{BrO5Ц5C5}$  в інтервалі 20 – 1000 °С, які полягають у монотонному зростанні інтенсивності цього процесу з 675 °С до 950 °С, що супроводжується утворенням оксидної плівки складу, мол. %: 47  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 27  $\text{ZnO}$ , 24  $\text{CuO}$ ; 1,5  $\alpha\text{-PbO}$ ; 0,5  $\text{SnO}_2$ ;

– сформульовано та науково обґрунтовано комплекс вимог до типу, складу та властивостей покриттів для захисту і рафінування розплавів олов'яних бронз при плавленні із вторинної сировини, який передбачає певні значення фізико-хімічних та теплофізичних характеристик компонентів склопокриття для забезпечення його ефективності в широкому температурному інтервалі служби;

– на основі результатів термодинамічних розрахунків та дослідження модельних стекол у вихідній системі  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  встановлено область перспективних складів для синтезу захисно-рафінувальних склопокриттів у трикутнику  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , що стало підґрунтям для вибору наступних промислових аналогів: силікат-брили (СГ), склобою (СБ) та бури (Б), як компонентів таких покриттів;

– запропоновано та експериментально підтверджено принцип досягнення необхідних суцільності та газонепроникності захисного склопокриття в псевдо-потрійній системі СГ – СБ – Б шляхом регулювання його в'язкості в межах  $10^{6,1} - 10^{3,64}$  Па·с за рахунок послідовної кристалізації натрійсилікатних та натрійборосилікатних сполук з їх наступним розплавленням в температурному інтервалі формування та служби;

– встановлено характер взаємодії з алюмосилікатними (шамотними) й кварцвміщуючими (кварцитовими) вогнетривами захисно-рафінувальних склопокриттів в псевдопотрійній системі СГ – СБ – Б в залежності від їх складу, а також співвідношення склакомпонентів, яке забезпечило зменшення роз'їдання футерівок плавильних печей у 5 – 6 разів у порівнянні з відомими ефективними сольовими флюсами.

**Практичне значення отриманих результатів** для кольорової металургії та машинобудування полягає у розробці складу та технології одержання склопокриттів з недефіцитних вітчизняних промислових напівпродуктів й відходів скляного виробництва для безперервного захисту і рафінування бронз при плавленні з вторинної сировини. При плавленні бронз синтезоване склопокриття СП19 (патент України на корисну модель № 22889) в 5 разів зменшує втрати на окиснення, тобто у 1,5 – 3 рази є більш ефективним у порівнянні з відомими аналогами та забезпечує хімічний склад одержаних бронзових виробів відповідно до ДОСТ 613-97.

Розроблене склопокриття СП19 пройшло дослідно-промислово перевірку на ЗАТ «Харківський дослідний ливарний завод» та на ДП «Завод ім. Малишева». Економічна ефективність застосування покриття при періодичному способі плавлення складає 420 грн/тону бронзи (ДП «Завод ім. Малишева»), а при безперервному – 300 грн./тону готової продукції (ЗАТ «Харківський дослідний ливарний завод») тільки за рахунок зниження втрат бронз при плавленні. Завдяки використанню недефіцитної й недорогої сировини, зменшенню зносу вогнетривів та подовженню кампанії плавильних печей запропоновані склопокриття та технологія їх одержання і застосування забезпечать суттєве ресурсоенергозбереження при виплавці олов'яних бронз та підвищать екологічну безпеку виробництва за рахунок використання нешкідливих компонентів.

Результати дисертаційної роботи впроваджені у навчальному процесі кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» в курсі «Ресурсоенергозбереження в технологіях ТНСМ».

**Особистий внесок здобувача.** Положення і результати дисертації, що виносяться на захист, розроблені здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування планів і програм експериментів, безпосередня участь у їх виконанні та інтерпретації результатів досліджень, зокрема, у вивченні особливостей окиснення олов'яних бронз при плавленні, формулюванні вимог до захисних склопокриттів, виборі системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  як основи для синтезу модельних стекел, дослідженні властивостей та проведенні оптимізації склопокриття, обранні сировини для одержання склакомпозиції, оцінюванні ступеня захисної дії склопокриття відносно олов'яних бронз та взаємодії з вогнетривами печі, проведенні дослідно-промислових випробувань. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення результатів виконувались здобувачем спільно з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Загальні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: II, III, IV Міжнародних науково-технічних конференціях «Хімія і сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2005, 2007, 2009 рр.); Міжнародних науково-технічних конференціях «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (м. Харків, 2005 – 2008 рр.); Українській науково-технічній конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Дніпропетровськ, 2006 р.); VII – IX Міжнародних конференціях «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов» (м. Харків, 2006 – 2008 рр.); I, II Всеукраїнській та I, III Міжнародній науково-практичних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2006 – 2008, 2010 рр.); I Університетській науково-практичній студентській конференції магістрантів НТУ «ХП» (м. Харків, 2007 р.); VI Міжнародній науковій конференції аспірантів і студентів (м. Донецьк, 2007); XVII Українській конференції з неорганічної хімії (м. Львів, 2008 р.); II Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2008 р.); Міжнародній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» (м. Харків, 2009 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (м. Мінськ, Білорусь, 2009 р.); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» ( м. Харків, 2010 р.).

**Публікації.** Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано у 33 наукових працях, серед них: 9 статей в фахових наукових виданнях ВАК, 1 патент України на корисну модель.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, додатків, списку літератури. Загальний обсяг дисертації становить 163 сторінки, з них 47 рисунків по тексту; 4 рисунка на 4 сторінках; 21 таблиця по тексту; 2 таблиці на 2 сторінках; 4 додатки на 10 сторінках; список використаних літературних джерел з 183 найменувань на 21 сторінці.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету дослідження, визначено шляхи її досягнення, викладено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** наведено особливості складів, структури, властивостей та технології одержання олов'яних бронз. Висвітлено проблеми, що виникають на відповідальному етапі їх виробництва – плавленні, особливо з вторинної сировини, внаслідок чого зростають втрати матеріалів та знижується якість і експлуатаційні характеристики готових виробів. Проведено критичний аналіз науково-технічної і патентної літератури щодо технологічних способів захисту і рафінування розплавів олов'яних бронз та відмічено простоту й ефективність застосування флюсів (захисних покриттів) різного складу. Порівняння характеристик відомих флюсів дало змогу виділити у окрему групу захисні покриття на основі склоутворюючих компонентів як найбільш перспективні.

У **другому розділі** обґрунтовано вибір методик й приладів, наведено опис розрахункових методів досліджень, а також надано характеристику сировинних матеріалів, що використано в роботі.

Інтервал плавкості та крайовий кут змочування визначали за методиками ПРДТУ (НПІ), розтікання – за спеціальною методикою. В'язкість, ТКЛР, поверхневий натяг, густину розраховували за методиками й формулами В.І. Галеуса і І.А. Маховської та А.А. Аппена, теплоємність та теплопровідність – за даними В.Н. Зиміна. Фазовий склад склопокриттів, вміст оксидів в плівці, яка утворюється на поверхні бронзи при нагріванні, визначали за рентгенодифракційними спектрами (РДА); дослідження морфології поверхні та поперечного перерізу композицій проводили з використанням растрового електронного (REMMA-103M) SEM та металографічного МИМ-5 мікроскопів; захисну дію склопокриттів та вивчення процесів, які мають місце в олов'яній бронзі, склопокриттях та композиції бронзи зі склопокриттям при нагріванні до температури плавлення бронзи, здійснювали на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» за допомогою диференціально-термічного аналізу (ДТА) на дериватографі ОД-103М. Стійкість футерівок плавильних печей визначали за статичною та динамічною методиками. Відповідність хімічного складу бронзових відливок, що одержані після плавлення під шаром склопокриття, визначали за даними рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) на спектрометрі «СПРУТ». Обчислювання результатів та їх обробку здійснено з залученням методів математичного планування експериментів та комп'ютерних програмних пакетів MathCAD й Statistica.

У **третьому розділі** наведено температурно-часові криві плавлення бронз в реальних умовах виробництва та результати дослідження особливостей окиснення найбільш поширеної в техніці олов'яної бронзи БрО5Ц5С5.

За даними ТГ термограми (рис. 1) встановлено, що при нагріві бронзи до 600 °С практично не спостерігається зміна маси зразка, в інтервалі 600 – 1000 °С має місце різке зростання цього параметра з 0,1 % до 4,5 %.

Найбільша інтенсивність процесу окиснення бронзи відбувається при 675 – 950 °С, характер зміни маси зразка за цих умов ( $\Delta m$ ) може бути описано виразом:

$$y = 0,0121 \cdot t - 7,5545.$$

Виконаний розрахунок вільної енергії Гіббса оксидів компонентів, які входять до складу вказаної бронзи, за температур від стандартної до 1273 К дозволив спрогнозувати склад плівки на поверхні бронзи та послідовність утворення оксидів:



Це підтверджено результатами рентгенодифракційного аналізу: на поверхні олов'яної бронзи БрО5Ц5С5 при її плавленні утворюється плівка, до складу якої входять:  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\alpha\text{-PbO}$  та  $\text{SnO}_2$  (рис. 2).

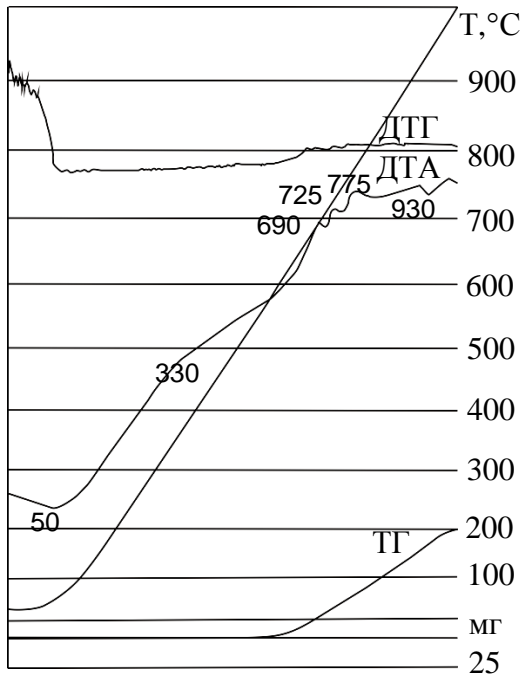


Рис. 1. Термограма олов'яної бронзи БрО5Ц5С5

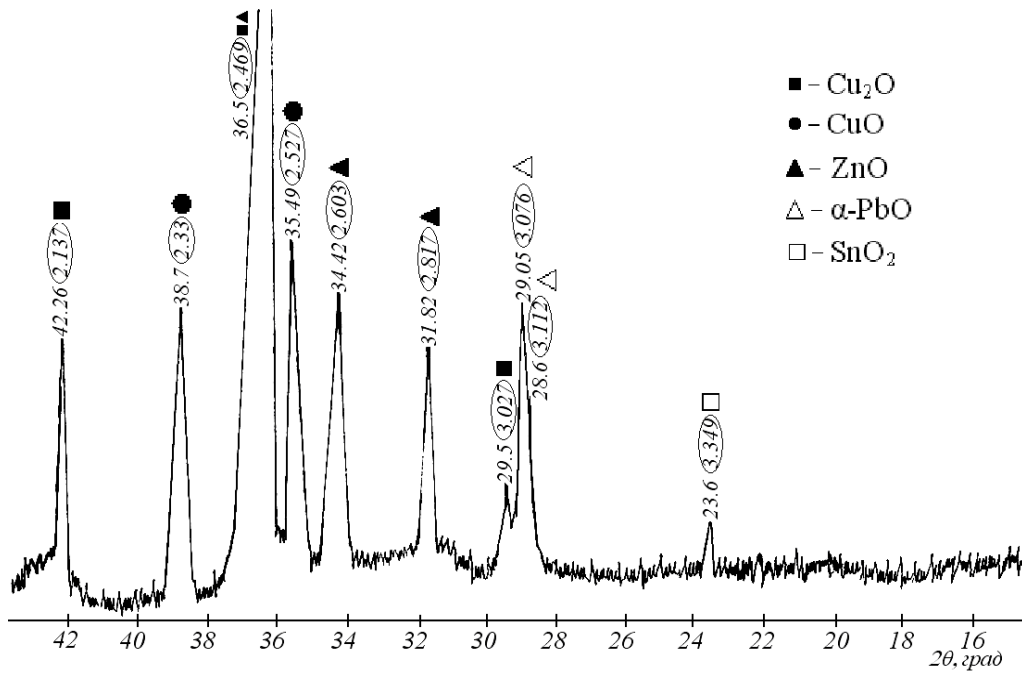


Рис. 2. Дифрактограма плівки, що утворюється на поверхні олов'яної бронзи при плавленні

Порівняння інтегральної інтенсивності основних дифракційних ліній від кристалічних фаз з урахуванням відбивної здатності від площин, які властиві кристалічним ґраткам цих фаз, дозволило оцінити об'ємний вміст кожної з них.

Для ідентифікації фаз використані дані міжнародного каталогу JCPDS.

Визначено, що домінуючими оксидами в плівці є, мол. %:  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 47;  $\text{ZnO}$  – 27 та  $\text{CuO}$  – 24, решта – супутні компоненти ( $\alpha\text{-PbO}$  та  $\text{SnO}_2$ ), вміст котрих не перевищує 2 мол. %.

З урахуванням реальних температурно-часових режимів плавки на заводах, результатів досліджень науковців та експериментальних даних стосовно факторів, що впливають на якість плавлення бронз, сформульовано вимоги до склопокриттів (табл. 1).

Таблиця 1

Комплекс властивостей та межі їх значень для склопокриттів

№	Показник	Значення
1	Температурний інтервал служби, °C	675 – 1150
2	Динамічна в'язкість $\eta$ , Па·с при $t = 975 - 1050$ °C	$10^3 - 10^4$
3	Розтікання $d_{1000}$ , мм	30 – 35
4	Крайовий кут змочування $\theta_{1000}$ , град	$\leq 20$
5	Поверхневий натяг $\sigma$ , мН/м	260 – 290
6	Теплоємність $C_p$ , кДж/кг·°C	$\leq 1,15$
7	Коефіцієнт теплопровідності $\lambda$ , Вт/м·°C	$\leq 2,0$
8	Густина $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\leq 2500$

Введено також додаткові умови стосовно того, що покриття повинні виготовлятися без використання вартісних сировинних матеріалів та бути екологічно безпечними під час їх застосування.



**Четвертий розділ** присвячено розробці складу захисного склопокриття. Враховуючи необхідність рафінування вторинних бронз силікатними розплавами захисних покриттів від тугоплавких оксидних сполук й засмічень та проведені термодинамічні розрахунки, в якості вихідної обрано систему  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  і області *A*, *B*, *B* складів з температурами плавлення, які відповідають початку інтенсивного окиснення бронзи БрО5Ц5С5. За результатами розрахунків фізико-хімічних та теплофізичних властивостей стекел було обрано області складів перспективних модельних стекел *B* з вмістом компонентів, мас. %:  $\text{Na}_2\text{O} - 24 - 28$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 - 3 - 13$ ;  $\text{SiO}_2 - 60 - 68$  (рис. 3), що входить до трикутника, в вершинах якого знаходяться сполуки  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  та  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ , котрі за складом відповідають промисловим продуктам – бури, розчинному склу (силікат-брили) і основі тарних та листових стекел.

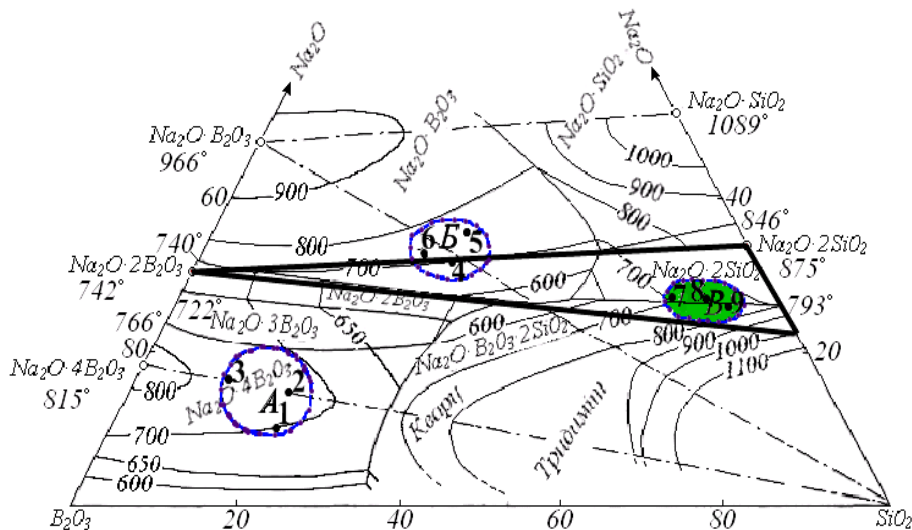


Рис. 3. Система  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ : *A*, *B*, *B* – області складів модельних стекел




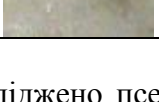
Головна ідея роботи полягає у забезпеченні широкого температурного інтервалу служби, або термомобільності, склопокриття для безперервного захисту олов'яних бронз протягом всього терміну їх плавлення за рахунок використання склакомпонентів з різними значеннями плавкісних показників.

З урахуванням цього, хімічного складу модельних стекел області *B* системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  і сполук, що її обмежують, та готових вітчизняних промислових напівпродуктів й відходів скляного виробництва для отримання склакомпозицій були обрані наступні матеріали: готове розчинне натрієво-силікатне скло –  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ , або силікат-брила (СГ), і бура (Б) як легкоплавкі складові та бій тарного скла (СБ) як тугоплавкий компонент.

За результатами досліджень плавкісних характеристик розчинних стекел з силікатними модулями 2,37; 2,73; 2,92; 3,44 (табл. 2) обрано силікат-брилу № 3 з модулем  $M = 2,92$ , що обумовлено її широким інтервалом плавкості  $\Delta t = 300^\circ\text{C}$ , достатніми значеннями розтікання  $d_{1000} = 30$  мм та крайового кута змочування  $\theta_{1000} = 26$  град.

У зразках силікат-брил з більшим вмістом  $\text{Na}_2\text{O}$  (№ 1, 2) після нагріву спостерігалася значна кількість газової фази з розміром пухирів до 5 мм (див. макроструктуру, табл. 2) за рахунок дегідратації адсорбованої вологи, що може призвести до порушення суцільності покриву на поверхні бронзи.

Плавкісні характеристики силікат-брил

№ складу, модуль	$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$\theta_{1000},$ град	$d_{1000},$ мм	Макроструктура зразків, $\times 9$
1 $M = 2,37$	490	750	260	34	27	
2 $M = 2,73$	495	780	285	30	28	
3 $M = 2,92$	485	785	300	26	30	
4 $M = 3,44$	590	830	240	38	24	

Для оптимізації складу захисного склопокриття побудовано та досліджено псевдопотрійну діаграму СГ – СБ – Б, на якій наведені фізико-хімічні (в'язкість, поверхневий натяг, крайовий кут змочування, розтікання), теплофізичні показники (ТКЛР, теплоємність, теплопровідність) та густина для 25 складів.

З використанням симплекс-гратчастого методу планування отримано графічну інтерпретацію залежності наведених властивостей від складу (рис. 4).

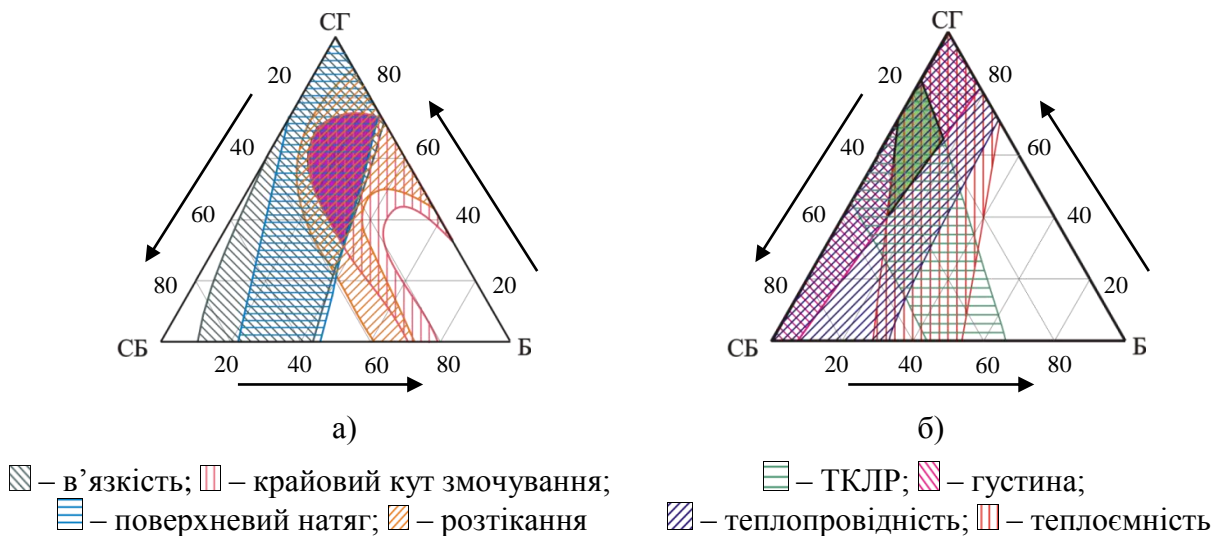


Рис. 4. Ізолії залежності фізико-хімічних (а) та теплофізичних (б) властивостей від складу склопокриття

За комплексом властивостей оптимізовано склад захисного склопокриття СП19 (рис. 5), який характеризується наступними значеннями: в'язкості  $\eta_{1000} = 10^{3,64}$  Па·с; поверхневого натягу  $\sigma_{1000} = 269,3$  мН/м; крайового кута змочування  $\theta = 10$  град; розтікання  $d_{1000} = 35$  мм; теплоємності  $C_{p1000} = 1,112$  кДж/кг· $^\circ\text{C}$ ; теплопровідності  $\lambda_{1000} = 1,898$  Вт/м· $^\circ\text{C}$ ; густини  $\rho = 2478$  кг/м $^3$ .

Завдяки встановленому співвідношенню вихідних склоутворюючих компонентів з різними значеннями  $\Delta t$  розроблене склопокриття СП19 утворює суцільний шар з винятково широким інтервалом плавлення  $\Delta t = 360$   $^\circ\text{C}$  (рис. 6). Це підтверджено характером кривої ДТА (рис. 7) з перегинами при відповідних температурах.

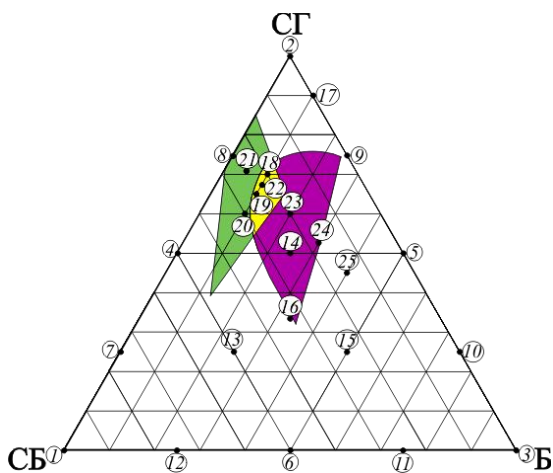


Рис. 5. Область оптимальних значень фізико-хімічних та теплофізичних властивостей

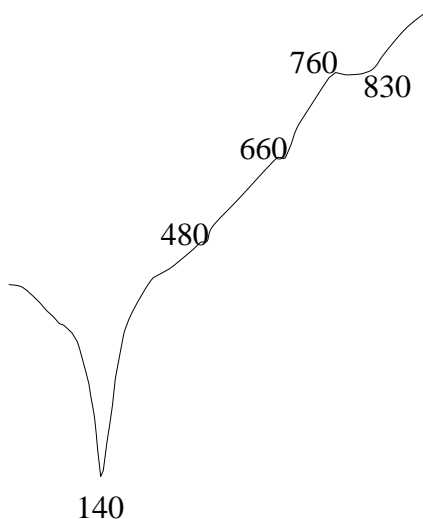


Рис. 7. Крива ДТА СП19

тя СП19 при інтенсивному окисненні олов'яної бронзи ( $t > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) належить бурі та склобою (рис. 8, криві 4, 5), найменший – силікат-брилі (крива 3).

Останнє пояснюється наявністю пор і газових включень, тобто нерівномірною мікроструктурою цього матеріалу після нагрівання (рис. 9, а).

Пошаровий рентгенодифракційний аналіз склопокриття СП19 після плавлення олов'яної бронзи з вторинної сировини в лабораторних

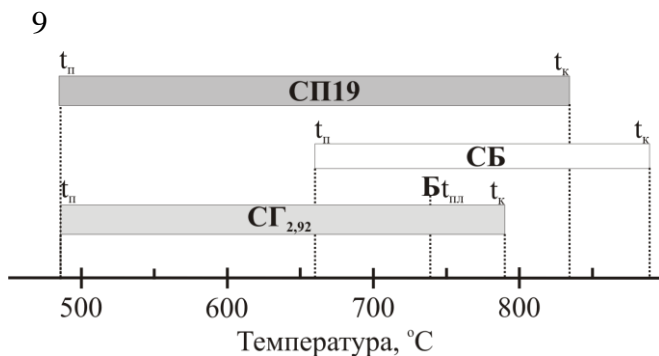


Рис. 6. Діаграма плавкості покриття СП19 та його компонентів

На термограмі покриття СП19 виявлено екзоефекти з максимумами при  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що за даними РДА свідчить про відповідну послідовну кристалізацію з наступним розплавленням  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (дисилікат натрію) і  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  (рідмерджнерит).

П'ятий розділ містить результати визначення захисної дії розробленого склопокриття СП19 і стійкості вогнетривких футерівок печей до його розплаву.

Термогравіметричними дослідженнями встановлено (рис. 8, криві 1, 6), що покриття СП19 у 5 разів зменшує втрати олов'яної бронзи при нагріві до  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  завдяки формуванню щільної мікроструктури, про що свідчить мікрорізок (рис. 9, б), отриманий за допомогою скануючого електронного мікроскопа (REMMA – 103M) SEM.

Виявлено експериментально, що найбільший внесок у захисну дію склопокрит-

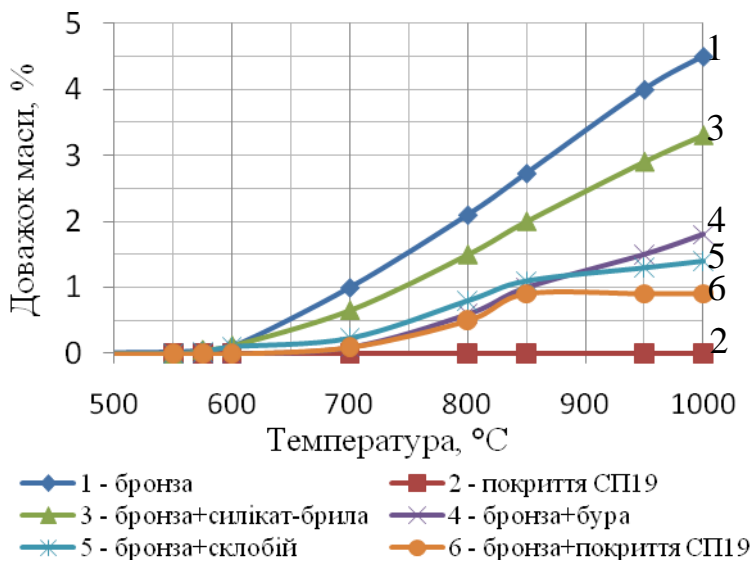


Рис. 8. Термогравіметричні криві

умовах на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» показав наявність  $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$  (вілеміт) у контактному шарі, окрім купрум, цинк, станум та плюмбум оксидів, що посилював екрануючу дію покриття проти дифузії окиснювальних агентів.

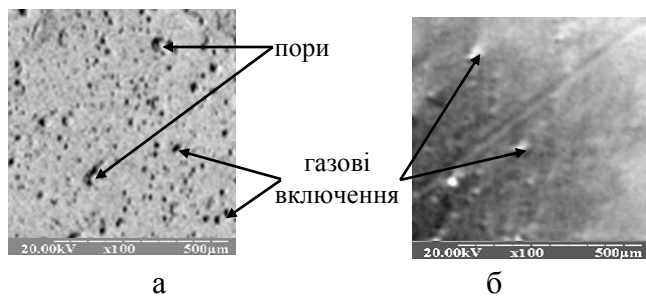


Рис. 9. Мікроснімки поверхні покриття з силікат-брили (а), СП19 (б)

яке зазвичай обумовлює додаткові витрати на їх підсихтування.

Відсутність кристалічної фази в покритті СП19 вже на відстані 5 мм від контакту з поверхнею бронзи визначає можливість його використання при товщині у 4 – 5 разів менш, ніж покриттів, що застосовуються у практиці одержання бронз на даний час.

При дослідженні корозійної дії склорозплаву на футерівки плавильних печей було проведено розрахунки коефіцієнту основності  $K_{\text{осн}}$  покриття СП19 і його компонентів. Вивчення взаємодії склопокриття СП19 та, для порівняння, бури (відомого флюсу) і силікат-брили з кварцитовими та шамотними вогнетривами статичним та динамічним методами показало, що його розплав практично не руйнував вказані вогнетриви. Розплав силікат-брили чинив деяку корозійну дію, а розплав бури був надзвичайно агресивним до них, що проявилось у повному їх руйнуванні вже при температурі  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Швидкість роз'їдання зразків вогнетривів за динамічним методом складала:  $11,5\cdot 10^{-6}\text{ г/см}^2\cdot\text{с}$  у випадку бури (зразок практично повністю зруйнувався),  $3,5\cdot 10^{-6}\text{ г/см}^2\cdot\text{с}$  – в розплаві силікат-брили і лише  $1,8\cdot 10^{-6}\text{ г/см}^2\cdot\text{с}$  в склорозплаві СП19. Дані петрографічних досліджень окремих зон футерівок підтвердили ці результати.

Таким чином, склопокриття СП19 з коефіцієнтом основності  $K_{\text{осн}} = 3,63$  як практично нейтральне до вказаних вогнетривів має значні переваги перед відомими флюсами і у разі використання при плавленні олов'яних бронз в промислових умовах сприятиме суттєвому подовженню експлуатаційної кампанії печей.

Характер розподілу аморфної і кристалічної фаз у покритті СП19 на різних відстанях від поверхні бронзи (рис. 10) наочно ілюструє його здатність розчиняти оксидні та інші забруднення, що підтверджується також чистою поверхнею одержаних зливків. Зменшення вмісту кристалічної фази від 48,3 % (на границі з розплавом бронзи) до 0 % (на відстані 5 мм) вказує на те, що покриття перешкоджає випаровуванню з бронзи металів, головним чином цинку,

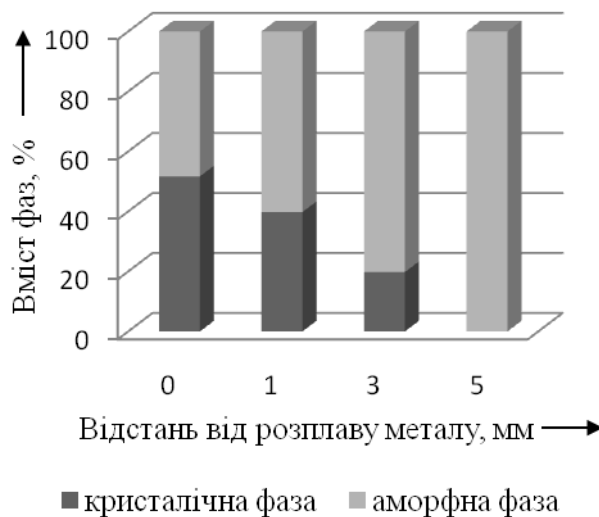


Рис. 10. Пошаровий вміст фаз у склопокритті після плавлення бронзи

У шостому розділі наведено розроблену технологічну схему одержання склопокриття СП19 та плавлення олов'яних бронз під його шаром (рис. 11), яка передбачає підготовку сировини (силікат-брили, склобою та бури), одержання шихти та її використання як захисно-технологічного покриття без його попереднього сплавлення.

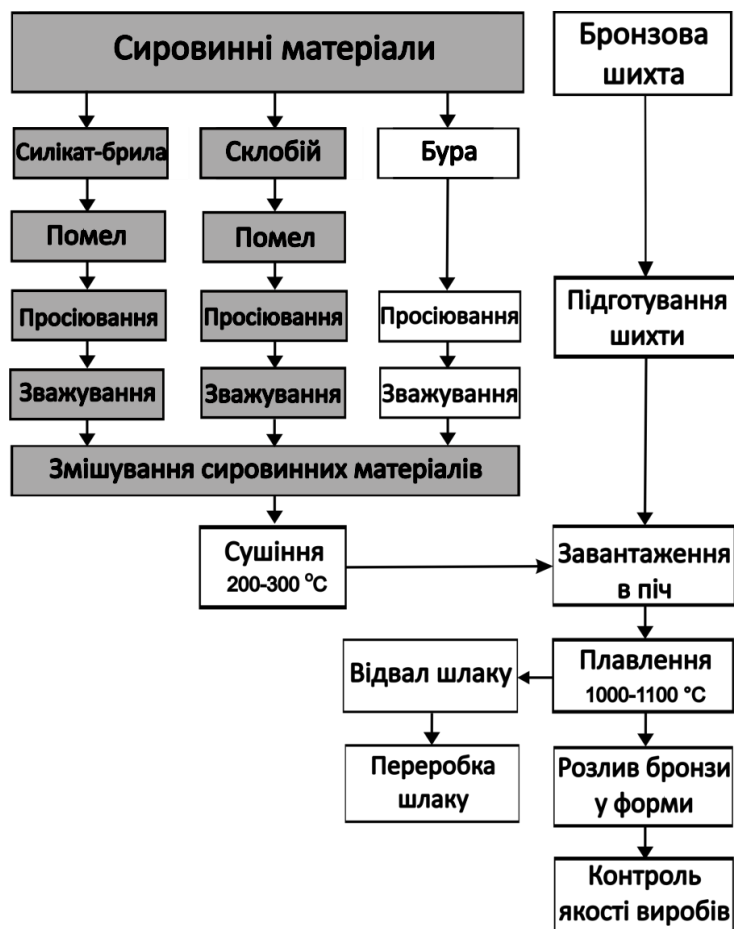


Рис. 11. Технологічна схема виробництва олов'яних бронз з використанням склопокриття СП19

дію та не взаємодівав з футерівкою печей.

Розрахунки показали, що економічний ефект від використання склопокриття СП19 при безперервному (ЗАТ «Харківський дослідний ливарний завод») та періодичному (ДП «Завод ім. Малишева») способах виробництва бронз може скласти відповідно 300 грн. і більш 420 грн. на тону готової продукції. Розроблене склопокриття рекомендоване для промислового застосування.

Порівняння техніко-економічних показників використання покриття СП19 з імпортним і традиційним флюсами підтверджує його конкурентоспроможність (табл. 2).

У додатках наведено акти дослідно-промислових випробувань результатів дисертаційної роботи, деклараційний патент України і проект технологічної інструкції на виготовлення та використання склопокриття СП19.

На ЗАТ «Харківський дослідний ливарний завод» та ДП «Завод ім. Малишева» здійснені дослідно-промислові випробування плавлення олов'яних бронз  $\text{BrO5Ц5C5}$ ,  $\text{BrO3Ц12C5}$ ,  $\text{BrO3Ц7C5H1}$  зі вторинної сировини під шаром склопокриття СП19.

Проведені випробування показали значні економічні та екологічні переваги покриття СП19 у порівнянні з покривними флюсами, що застосовуються на цих заводах. Використання покриття СП19 дозволяє одержувати бронзові зливки, що за хімічним складом, як показав рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА), та механічними властивостями відповідають технічним вимогам ДОСТ 613-97 та ДОСТ 24301-93, мають чисту, блискучу поверхню, рівномірну дрібнокристалічну структуру завдяки утворенню покриттям розплаву, який захищав бронзи від окиснення, чинив на них рафінувальну

Техніко-економічні показники захисно-рафінувальних покриттів  
для виробництва бронз

№	Показник	Назва покриття		
		Бура	Екораф-26, Росія	СП19
1	Температура плавлення покриття, °С	741	720	640
2	Витрати покриття, % від маси металеві шихти	2,5	1,2	2,0
3	Швидкість роз'їдання шамотної футерівки, $10^6 \cdot \text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$	11,5	–	1,8
4	Вихід готової продукції, %	92	98,2	98,5
5	Вартість покриття, євро/т	850	540	150

## ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи на основі теоретичних та експериментальних досліджень вирішено науково-практичну задачу, спрямовану на розробку складу, технології та застосування термомобільних, екологічно безпечних, інертних до вогнетривів склопокриттів на базі недефіцитних вітчизняних сировинних матеріалів для захисту та рафінування розплавів олов'яних бронз при їх плавленні з вторинної сировини. Основні висновки роботи:

1. Встановлено закономірності і температурний діапазон 675 – 950 °С значної інтенсивності окиснення найбільш поширеної олов'яної бронзи  $\text{BrO5Ц5C5}$  при безперервному та періодичному способах плавлення. В результаті цього процесу утворюється оксидна плівка складу, мол. %: 47  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 27  $\text{ZnO}$ , 24  $\text{CuO}$ , 1,5  $\alpha\text{-PbO}$ ; 0,5  $\text{SnO}_2$ . З урахуванням цього сформульовано вимоги до склопокриттів, що передбачають певні значення їх фізико-хімічних та теплофізичних властивостей для забезпечення необхідної захисної та рафінувальної дії при плавленні бронз із вторинної сировини.

2. З урахуванням висунутих припущень щодо рафінувальної здатності силікатних скло-розплавів та термодинамічних розрахунків обрано вихідну систему  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  з областю прийнятних за в'язкістю, поверхневим натягом, густиною, теплопровідністю складів стекел, мас. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 24 – 29;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 3 – 13;  $\text{SiO}_2$  – 59 – 69, що знаходяться у трикутнику з вершинами  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ , тобто сполук, які за складом відповідають промисловим продуктам – бурі (Б), розчинному склу (СГ) і основі натрійкальційсилікатних тарних та листових стекел (СБ).

3. З використанням симплекс-гратчастого методу планування визначено область перспективних композицій в псевдопотрійній системі СГ – СБ – Б, яку обмежено, мас. %: СГ 55 – 75; СБ 16 – 31; Б 8 – 15, що за значеннями фізико-хімічних (в'язкості, поверхневого натягу, змочувальної здатності, розтікання) й теплофізичних (теплоємності, теплопровідності, ТКЛР) властивостей та густини відповідають сформульованим вимогам, і обрано оптимальний склад СП19.

4. Встановлено механізм формування склопокриття СП19, який полягає у послідовному плавленні компонентів, які його складають, з наступними кристалізацією та розплавленням нових фаз:  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (дисилікат натрію) і  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  (рідмерджерит), що дає змогу регулювання в'язкості склорозплаву для забезпечення його суцільності та мінімальної газопроникності.

5. Досліджено захисну дію розробленого склопокриття при температурах окиснення та плавлення олов'яних бронз і встановлено зниження втрат олов'яної бронзи БрО5Ц5С5 за рахунок окиснення у 5 разів, тобто 1,5 – 3 рази більше, ніж при використанні відомих покривів, що пов'язано з формуванням щільної мікроструктури та переходом і розчиненням тугоплавких оксидних сполук з бронзи до склорозплаву з утворенням проміжного шару – продукту їх взаємодії. За характером розподілу аморфної та кристалічної фаз у покритті після плавлення бронзи під ним підтверджено його рафінувальну дію. В результаті встановленого співвідношення фаз у склопокритті на різних відстанях від поверхні олов'яної бронзи визначено, що вже при товщині 5 мм склопокриття може слугувати надійним бар'єром проти дифузії окиснювальних агентів з атмосфери печі та запобігати втратам легувальних домішок сплаву внаслідок їх випаровування.

6. Встановлено характер взаємодії з алюмосилікатними (шамотними) й кварцвміщуючими (кварцитовими) вогнетривами захисно-рафінувальних склопокриттів в псевдопотрійній системі СГ – СБ – Б в залежності від їх складу, а також співвідношення склакомпонентів, яке забезпечило зменшення швидкості роз'їдання футерівок плавильних печей у 5 – 6 разів у порівнянні з відомими ефективними сольовими флюсами.

7. Розроблено технологічну схему одержання і застосування покриття СП19 та проведено дослідно-промислові випробування на ЗАТ «Харківський дослідний ливарний завод» та ДП «Завод ім. Малишева», що показали ефективність, економічні й екологічні переваги при використанні покриття СП19, у порівнянні з відомими покриттями, для отримання якісних бронзових зливків та подовження кампанії плавильних печей. Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі при викладанні спеціальних дисциплін кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Соболев Ю.О. Влияние защитных стеклопокрытий на качество выплавляемых бронз / Л.Л. Брагина, Н.П. Соболев, Г.К. Воронов, Ю.О. Соболев // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2005. – № 6. – С. 78 – 80.

*Здобувачем досліджено вплив склофлюсів на якість бронз.*

2. Соболев Ю.О. Влияние реологических свойств стеклофлюсов на качество выплавляемых бронз / Л.Л. Брагина, Н.П. Соболев, Г.К. Воронов, Ю.О. Соболев // Вісник Національного технічного університету «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2005. – № 25. – С. 55 – 58.

*Здобувачем визначена роль реологічних властивостей при формуванні флюсів.*

3. Соболев Ю.О. Роль вязкости силикатных расплавов в формировании защитных стеклопокрытий при плавке бронз / Л.Л. Брагина, Н.П. Соболев, Г.К. Воронов, Ю.О. Соболев // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2005. – № 105. – С. 158 – 161.

*Здобувачем показана провідна роль в'язкості при одержанні якісного склопокриття.*

4. Соболев Ю.О. Исследование поведения оловянных бронз при их плавке из вторичного сырья / Л.Л. Брагина, Ю.О. Соболев, Н.П. Соболев, Г.К. Воронов, Л.В. Руденко // Вісник

Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – № 12. – С. 134 – 137.

*Здобувачем розглянуто особливості плавлення бронз з вторинної сировини.*

5. Соболев Ю.О. Особенности диффузионных процессов в стеклопокрытиях для защиты расплавов бронз / Л.Л. Брагина, Н.П. Соболев, Ю.О. Соболев // Зб. наук. праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2006. – № 106. – С. 182 – 185.

*Здобувачем вказано на можливий механізм дифузії кисню крізь захисні покриття.*

6. Соболев Ю.О. Стійкість кварцитових та шамотних футерівок індукційних печей до дії розплавлених склофлюсів / Л.Л. Брагіна, Ю.О. Соболев, Л.В. Разумна // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2007. – № 107. – С. 196 – 199.

*Здобувачем проаналізовані результати досліджень дії склофлюсів на футерівки плавильних печей.*

7. Соболев Ю.О. Роль стеклофлюса при удалении оксидной пленки с поверхности бронз / Ю.О. Соболев, Л.Л. Брагина, Г.К. Воронов // Вісник Наці-онального технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2008. – № 33. – С. 154 – 157.

*Здобувачем доведено активну роль склофлюсу на видалення оксидної плівки з розплаву бронз.*

8. Соболев Ю.О. Применение термодинамики для оценки влияния стеклопокрытий на кинетику окисления оловянной бронзы / Ю.О. Соболев, Л.Л. Брагина // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2008. – № 108. – С. 147 – 151.

*Здобувачем теоретично передбачено склад плівки на поверхні бронз при плавленні.*

9. Соболев Ю.О. Окислення олов'яних бронз та встановлення вимог до склопокриттів для їх захисту / Ю.О. Соболев // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – № 10. – С. 175 – 178.

*Здобувачем сформульовані вимоги до захисних склопокриттів.*

10. Пат. 22889 Україна, МПК С 22 С 1/02, С 23 D 5/00. Покривний склофлюс для захисту олов'яних бронз при плавленні / Л.Л. Брагіна, Н.П. Соболев, Ю.О. Соболев, Г.К. Воронов, Я.О. Покроєва; заявник та власник Національний технічний університет «ХПІ». – № u 2006 14056; заявл. 29.12.2006, опубл. 25.04.2007, Бюл. № 5.

*Здобувачем обґрунтовано співвідношення компонентів у складі покривного склофлюсу.*

11. Соболев Ю.О. Синтез стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  для покрытий, защищающих бронзу при выплавке / Л.Л. Брагина, Ю.О. Соболев // Стекло и керамика. – 2009. – № 6. – С. 31 – 33.

*Здобувачем обґрунтовано вибір вихідної склосистеми для синтезу склопокриття.*

12. Соболев Ю.О. Использование силикатных стекол при индукционной плавке бронз / Г.К. Воронов, Ю.О. Соболев // Хімія і сучасні технології : II міжнар. наук.-техн. конф. студе-



нтів і аспірантів та молодих вчених, 26–28 квітня 2005 р.: тези доп. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2005. – С. 194.

*Здобувачем наведені переваги використання скломатеріалів при плавленні бронз.*

13. Соболев Ю.О. Стекломатериалы – флюсы для плавки бронз / Л.Л. Брагина, Н.П. Соболев, Г.К. Воронов, Ю.О. Соболев // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 26–27 апреля 2005 г.: тезисы докл. – Харьков, 2005. – С. 63 – 64.

*Здобувачем надано аналітичний огляд використання скломатеріалів в якості флюсів.*

14. Соболев Ю.О. Применение ДТА при исследовании влияния стеклопокрытий на окисление бронз при плавке / Л.Л. Брагина, Н.П. Соболев, Г.К. Воронов, Ю.О. Соболев // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов : 7-ая Межд. науч.-техн. конф., 24–28 апреля 2006 г.: сборник докл. – Харьков: ННЦ «ХФТИ», ИПЦ «Контраст», 2006. – Т. 2. – С. 234 – 237.

*Здобувачем досліджено термогравіметричним способом процес окиснення олов'яної бронзи.*

15. Соболев Ю.О. Защитное действие стеклопокрытий системы N – В – S при плавке оловянных бронз / Брагина Л.Л., Соболев Ю.О., Соболев Н.П., Руденко Л.В. // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности : междунар. науч.-техн. конф., 26–27 апреля 2006 г. : тезисы докл. – Харьков, 2006. – С. 57 – 58.

*Здобувачем проаналізовано захисну дію склопокриттів в системі  $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ .*

16. Соболев Ю.О. Дослідження захисної дії склопокриттів при плавці олов'яних бронз / Ю.О. Соболев // Тези доповідей I Всеукраїнської науково-практичної конференції з хімії та хімічної технології студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 27–29 квітня 2006 р. – Київ, 2006. – С. 162.

*Здобувачем надана загальна характеристика захисної дії склопокриттів, які використовуються при плавленні бронз.*

17. Соболев Ю.О. Особенности взаимодействия стеклопокрытия с бронзами при их выплавке / Л.Л. Брагина, Ю.О. Соболев // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів : укр. наук.-техн. конф., 27–29 вересня 2006 р. : тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 53.

*Здобувачем наведені особливості структури склопокриття для захисту олов'яних бронз при плавленні.*

18. Соболев Ю.О. Захисні склофлюси для плавлення бронз / Ю.О. Соболев, Г.К. Воронов, Л.Л. Брагина // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів : VI міжнар. наук. конф. аспірантів і студентів, 17–19 квітня 2007 р. : збірка доповідей. – Донецьк, 2007. – Т. 2. – С. 110–111.

*Здобувачем надані характеристичні показники розробленого склофлюсу.*

19. Соболев Ю.О. Исследование процессов формирования и защитного действия стеклопокрытий для оловянных бронз / Ю.О. Соболев, Л.Л. Брагина // Тез.

доп. I Університ. наук.-практ. студ. конф. магістрантів НТУ «ХП», 24–26 квітня 2007 р. – Харків: НТУ «ХП», 2007. – Т. 2. – С. 98 – 99.

*Здобувачем проаналізовані процеси на межі склорозплав – розплавлена бронза.*

20. Соболев Ю.О. Исследование фазообразования в композиции бронза-стекло системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Л.Л. Брагина, Ю.О. Соболев, Г.К. Воронов, К.П. Вернигора // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности : междунар. науч.-техн. конф., 25–26 апреля 2007 г.: тезисы докл. – Харьков, 2007. – С. 67 – 68.

*Здобувачем за допомогою рентгенодифракційного аналізу встановлено якісний та кількісний пошаровий склад склопокриття.*

21. Соболев Ю.О. Оптимизация состава защитного стеклопокрытия для бронз / Ю.О. Соболев // Тези доповідей II Всеукраїнської науково-практичної конференції з хімії та хімічної технології студентів, аспірантів та молодих вчених, 26–28 квітня 2007 р. – Київ, 2007. – С. 62.

*Здобувачем на основі експериментальних та розрахункових даних властивостей за допомогою симплекс-гранчастого методу планування Шефе оптимізовано склад склопокриття.*

22. Соболев Ю.О. Защитно-технологические стеклопокрытия для бронз / Л.Л. Брагина, Ю.О. Соболев, Г.К. Воронов, О.В. Саввова // Хімія і сучасні технології : III міжнар. наук.-техн. конф., 22–24 травня 2007 р. : тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 177.

*Здобувачем встановлено фазовий склад склопокриття та надана оцінка його впливу на рафінувальну дію щодо розплаву металу.*

23. Соболев Ю.О. Фазообразование в стеклопокрытиях для защиты бронз / Л.Л. Брагина, Ю.О. Соболев, Н.П. Соболев, Г.К. Воронов, К.П. Вернигора // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов: 8-ая Межд. науч.-техн. конф., 28 мая– 1 июня 2007 г. : сборник докл. – Харьков: ННЦ «ХФТИ», ИПЦ «Контраст», 2007. – Т. 2. – С. 51 – 54.

*Здобувачем за допомогою рентгенодифракційного методу встановлено фазовий склад розробленого покриття.*

24. Соболев Ю.О. Характер и степень взаимодействия расплавов стеклофлюсов с огнеупорами / Ю.О. Соболев, Л.Л. Брагина // Хімічні проблеми сьогодення : II Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених, 18–20 березня 2008 р.: зб. тез доп. – Донецьк, 2008. – С. 107.

*Здобувачем встановлено практичну нейтральність розробленого склопокриття до вогнетривів плавильних печей.*

25. Соболев Ю.О. Исследование теплофизических свойств и плотности стеклофлюсов / Л.Л. Брагина, Ю.О. Соболев, Г.К. Воронов // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов : 9-ая Межд. науч.-техн. конф., 21–25 апреля 2008 г. : сборник докл. – Харьков: ННЦ «ХФТИ», ИПЦ «Контраст», 2008. – Т. 2. – С.74 – 77.

*Здобувачем досліджено та показано вплив теплофізичних властивостей склофлюсу на плавлення бронз.*

26. Соболев Ю.О. Оксидная пленка на поверхности бронз и ее удаление при плавке металла / Ю.О. Соболев, Л.Л. Брагина // Технология и применение огнеупо-

ров и технической керамики в промышленности : междунар. науч.-техн. конф., 23–24 апреля 2008 г. : тезисы докл. – Харьков, 2008. – С. 60 – 61.

*Здобувачем наведені дані щодо утворення оксидної плівки та її стану на поверхні бронзи.*

27. Соболев Ю.О. Сравнительная характеристика защитных покрытий для расплавов бронз / Ю.О. Соболев, Л.Л. Брагина // Тези доповідей I Міжнародної (III Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 23–25 квітня 2008 р. – Київ, 2008. – С. 167.

*Здобувачем надано критичний аналіз флюсів, які використовуються при плавленні бронз.*

28. Соболев Ю.О. Безвипальні склопокриття для захисту розплавів бронз / Ю.О. Соболев, Л.Л. Брагина // Зб. тез доповідей XVII Української конференції з неорганічної хімії, 15–19 вересня 2008 р. – Львів: ЛНУ, 2008. – С. 258.

*Здобувачем наведені особливості технології одержання склопокриттів.*

29. Соболев Ю.О. Выбор исходной системы для создания защитных стеклопокрытий при плавке бронз / Ю.О. Соболев, Л.Л. Брагина // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : I Межд. конф. студ., асп. и молодых ученых, 23–24 марта 2009 г.: мат. конф. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2009. – С. 77.

*Здобувачем обґрунтовано вибір вихідної системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .*

30. Соболев Ю.О. Выбор исходных компонентов стеклопокрытий в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  для защиты оловянных бронз / Ю.О. Соболев, Л.Л. Брагина // Хімія і сучасні технології : IV міжн. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 22–24 квітня 2009 р.: тези доп. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2009. – С. 223.

*Здобувачем з оцінки сировинної бази та економічного стану України пояснено вибір вихідних компонентів склопокриття.*

31. Соболев Ю.О. Технологические стеклопокрытия для повышения качества бронз при выплавке / Ю.О. Соболев, Л.Л. Брагина, Н.П. Соболев // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов : междунар. научно-техн. конф., 25–27 ноября 2009 г. : мат. конф. – Минск: БГТУ, 2009. – Ч. 1. – С. 366 – 368.

*Здобувачем на основі дослідно-промислових випробувань надана загальна оцінка впливу розробленого покриття на основні показники плавлення та якості олов'яних бронз.*

32. Соболев Ю.О. Перспективність використання скломатеріалів у кольоровій металургії / Ю.О. Соболев, Л.Л. Брагина // Тези доповідей III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 21–23 квітня 2010 р. – Київ, 2010. – С. 198.

33. Соболев Ю.О. Розробка технологічної схеми та промислове випробування плавлення олов'яних бронз під шаром склопокриття / Ю.О. Соболев // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XVIII міжнародна науково-практична конференція, 12–14 травня 2010 р., Ч. II : зб. тез доп. – Харків: НТУ «ХПИ», 2010. – С. 266.

## АНОТАЦІЇ

**Соболев Ю.О. Склопокриття на основі системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  для захисту олов'яних бронз при плавленні. Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2011 р.

Дисертацію присвячено розробці складів термомобільних склопокриттів для захисту та рафінування олов'яних бронз протягом всього терміну їх плавлення з вторинної сировини.

Встановлено температурний інтервал інтенсивного окиснення олов'яної бронзи БрО5Ц5С5 та сформульовано вимоги до захисно-технологічних склопокриттів. З використанням термодинамічних розрахунків обрано вихідну систему  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . В ній обмежено область та склади для синтезу модельних стекел, що відповідають сформульованим вимогам. За плавкісними показниками підібрані промислові продукти та відходи скляного виробництва в якості сировинних матеріалів для одержання модельних стекел, що включають силікат-брилу (СГ), склобій (СБ) і буру (Б). Встановлено вплив співвідношення компонентів системи СГ – СБ – Б на значення фізико-хімічних й теплофізичних властивостей склокомпозицій та оптимізовано склад склопокриття СП19. Виявлено механізм формування покриття та досліджено його захисну дію. Встановлено взаємозв'язок між дією склопокриття, його хімічним та фазовим складом і товщиною шару склорозплаву. Досліджено інтенсивність та характер взаємодії розробленого склопокриття з кварцитовими та шамотними вогнетривами плавильних печей та показано його практичну нейтральність до цих матеріалів. Розроблено технологічну схему одержання та застосування покриття СП19 при виробництві олов'яних бронз. Проведені дослідно-промислові випробування підтвердили ефективність розробленого склопокриття СП19 та дозволили його рекомендувати до використання в промислових умовах.

*Ключові слова:* захисно-технологічне склопокриття, вторинна сировина, плавкісні показники, олов'яні бронзи, фазовий склад, термомобільність, плавлення.

### **Соболь Ю.О. Стеклопокрытия на основе системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ для защиты оловянных бронз при плавке. Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2011 г.

Диссертация посвящена разработке составов термомобильных стекпокритий для защиты и рафинирования оловянных бронз в течение всего периода их плавки из вторичного сырья.

Изучено поведение при нагреве широко применяемой оловянной бронзы марки БрО5Ц5С5, установлены закономерности, интервал наиболее интенсивного ее окисления, соответствующий температурам 675 – 950 °С, а также оксидный состав образующейся пленки, мол. %: 47  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 27  $\text{ZnO}$ , 24  $\text{CuO}$ , 1,5  $\alpha\text{-PbO}$ ; 0,5  $\text{SnO}_2$ . С учетом этих данных сформулированы требования к свойствам и пределы их зна-

чений для защитно-технологических стеклопокрытий. В связи с необходимостью обеспечения рафинирующего действия силикатных расплавов защитных покрытий и результатами термодинамических расчетов выбрана исходная система  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . В ней по значениям вязкости, поверхностного натяжения, плотности, теплопроводности ограничена область составов модельных стекол как основы для получения защитно-рафинирующих покрытий с содержанием, масс. %:  $\text{Na}_2\text{O} - 24 - 28$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 - 3 - 13$ ;  $\text{SiO}_2 - 60 - 68$ . Треугольник, в котором находятся данные составы, образован соединениями  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ , соответствующими промышленным продуктам – буре, растворимому стеклу и основе тарных и листовых стекол. По плавкостным показателям подобраны сырьевые материалы, в том числе промышленные отходы, которые включают силикат-глыбу (СГ), стеклобой (СБ) и буру (Б). Изучено влияние соотношения компонентов системы СГ – СБ – Б на значения физико-химических и теплофизических свойств 25 стеклокомпозиций и оптимизирован состав СП19. Выявлен механизм формирования покрытия, заключающийся в последовательном плавлении составляющих его компонентов с дальнейшей кристаллизацией и расплавлением  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  и  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  фаз, что позволило регулировать вязкость стеклорасплава для обеспечения его сплошности и минимальной газопроницаемости. Установлено, что разработанное покрытие в 5 раз снижает потери на окисление при плавке оловянных бронз, что в 1,5 – 3 раза больше, чем при использовании известных покрытий. Это объясняется формированием плотной микроструктуры стеклопокрытия и образованием промежуточного слоя из продуктов его взаимодействия с примесями в бронзе. Результаты послойного фазового анализа покрытия после плавки бронзы свидетельствуют о способности стеклопокрытия СП19 рафинировать расплав бронз и препятствовать испарению металлов бронзы, а также служить надежным защитным барьером против диффузии окисляющих агентов к расплаву металла уже при толщине стеклослоя 5 мм.

Исследованы интенсивность и характер взаимодействия традиционно применяемых кварцитовых и шамотных огнеупоров бронзоплавильных печей с защитно-рафинирующими покрытиями в системе СГ – СБ – Б в зависимости от их состава и установлено соотношение компонентов, обеспечивающее практическую нейтральность покрытия СП19 к этим футеровочным материалам. Определена скорость разъедания огнеупоров в нем, составившая  $1,8 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>·с, то есть почти в 6 раз меньше, чем при использовании известного флюса – буры, что позволит удлинить сроки кампании печей. Стеклопокрытие СП19 полностью отвечает поставленным к нему экологическим требованиям благодаря отсутствию токсичных и вредных компонентов в его составе. Разработана технологическая схема получения и применения покрытия СП19 при производстве оловянных бронз.

Результаты проведенных опытно-промышленных испытаний, расчетов технико-экономических показателей подтвердили эффективность и конкурентоспособность разработанного стеклопокрытия СП19 и позволили его рекомендовать к использованию при плавке оловянных бронз в промышленных условиях.

*Ключевые слова:* защитно-технологическое стеклопокрытие, вторичное сырье, плавкостные показатели, оловянные бронзы, фазовый состав, термомобильность, плавка.

**Sobol Yu.O. Glasscoatings on the basis of  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system for the tin bronze protection during melting. Manuscript.**

Thesis for granting the Degree of the Technical Sciences Candidate on speciality 05.17.11 – technology of hard-melting nonmetallic materials. – National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”, Kharkiv, 2011.

The thesis is devoted to the development of the thermomobile glasscoating compositions for the tin bronze protection and refinement during its melting from secondary raw materials.

The temperature interval of the tin bronze BrO5Ts5S5 intensive oxidation was established and the requirements to the protective technological coating were formulated. With the help of thermodynamic calculations the basic  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system was chosen. In it the area and compositions for model glasses that meet formulated requirements were restricted. On the basis of fusible indexes the industrial products and waste of glass production that include water glass (SG), cullet (SB) and borax (B) were chosen as raw materials for the model glass obtaining. The dependence of the glassy compositions physico-chemical and thermophysical properties on the components ratio in SG – SB – B system was studied and the glasscoating SP19 composition was optimized. The mechanism of coating formation and its protective action were revealed and investigated. The correlation between protective action, chemical and phase composition and layer thickness of glassmelt were established. The intensity and character of developed glasscoating and the melting furnace quartzitic and chamotte refractories interaction were investigated and the coating almost neutrality to these materials was shown. The technological scheme of the coating SP19 obtaining and use in tin bronze production was drawn up.

The experimental-industrial test results confirmed efficiency of developed glasscoating SP19 and allowed to recommend it to take into practice of the industrial tin bronze production.

*Key words:* protective technological coating, secondary raw materials, fusible indexes, tin bronze, thermomobility, phase composition, melting.

Відповідальний за випуск  
к.т.н., проф. кафедри технології кераміки,  
вогнетривів, скла та емалей НТУ "ХПІ"  
Федоренко О.Ю.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 237-11.  
Підписано до друку 04.05.11. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у СПД ФО Бровін О.В.  
61022, м. Харків, майдан Свободи, 7, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30  
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру  
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК № 3587 від 23.09.09 р.

---

**СТИЛЬ**   
**ИЗДАТ**   
ТИПОГРАФІЯ