

Ю.О. СОБОЛЬ, аспірант, НТУ «ХП»

ОКИСЛЕННЯ ОЛОВ'ЯНИХ БРОНЗ ТА ВСТАНОВЛЕННЯ ВИМОГ ДО СКЛОПОКРИТТІВ ДЛЯ ЇХ ЗАХИСТУ

У статті наведено дані окислення міді й олов'яних бронз, температурної інтенсивності цього процесу та надана термодинамічна оцінка складу оксидної плівки, яка утворюється на поверхні бронз при температурах до 1000 °С. З урахуванням цих показників встановлені основні критерії та їх певні значення для розробки захисних склопокриттів при плавленні олов'яних бронз.

In the article the data of copper and tin bronze oxidation, temperature intensity of this process and thermodynamic estimate of composition of oxide film that forms on the bronze surface at temperatures up to 1000 °C were given. Taking into account these characteristics the main criteria and their defined values for development of the protective glassy covering that will be used during tin bronze melting were established.

Якість мідьвміщуючих сплавів більшою мірою залежить від умов проведення процесів їх плавки. Одним з важливих показників при цьому є окислення та наводнювання поверхневого шару металу, який виплавляється, що призводить до великих його втрат та погіршення якості. Це особливо суттєво при використанні вторинної сировини – стружки або лому сплавів.

Вказані недоліки мають місце і при плавці олов'яних бронз навіть при використанні індукційного способу, який, як відомо, дозволяє підвищити швидкість процесу та поліпшити внаслідок цього якість сплавів [1].

Тому явилось доцільним перед розгляданням питання синтезу захисних покриттів проаналізувати особливості процесу окислення міді як основи бронз, так і самих олов'яних бронз.

Як видно з діаграми Cu – O (рисунок) [2], при нагріванні у повітряних умовах на поверхні міді утворюється плівка, котра складається з оксидів міді (I) та міді (II) у співвідношеннях, що залежать від температури і тривалості процесу. При цьому оксид міді (II) за даними [2] утворюється в результаті окислення оксиду міді (I) і не утворюється при безпосередньому окисленні металу. На кривій температурної залежності міді при температурах 375 – 600 °С спостерігається повільне утворення плівки оксиду міді (II). За умов високих температур (вище 600 °С) швидкість окислення сильно зростає, причому утворюється щільна плівка оксиду міді (I), з тенденцією її зменшен-

ня при температурах від 900 °С до 1000 °С [2, 3].

Аналіз поведінки олов'яних бронз, виконаний автором в [4], показує, що бронза починає окислюватися з температури 600 °С, досягаючи максимуму в інтервалі температур 750 – 900 °С.

Відомо, що причиною окислення та корозії металів і сплавів є їх термодинамічна нестабільність в даному середовищі при певних зовнішніх умовах (температурі, тиску) [5].

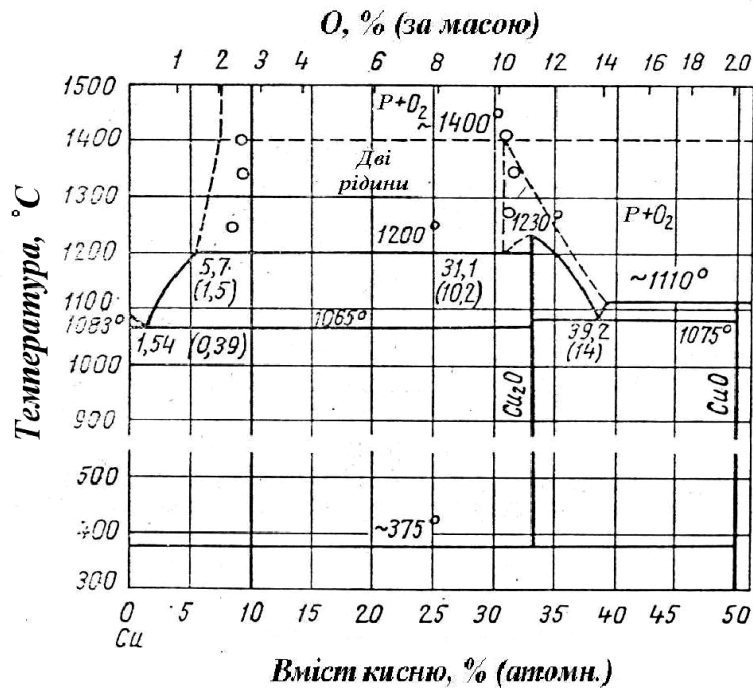


Рисунок – Діаграма стану системи Cu – O

Інформація про можливість самовільного протікання корозійних процесів найбільш точно може бути охарактеризована зменшенням вільної енергії (ΔG) при протіканні реакцій в корозійному середовищі [6], котра розраховується за рівнянням Гібса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

де ΔG – ізобарно-ізотермічний потенціал процесу; ΔH та ΔS – зміна ентальпії та ентропії реакції відповідно.

З урахуванням складу олов'яної бронзи БрО5Ц5С5 проведено термодинамічний аналіз можливості окислення (переходу до іонного стану) компо-

ментів, які входять до її складу: Cu, Zn, Pb, Sn, – за стандартних умов та при температурах до 1000 °С (табл.).

Судячи з негативного знаку ΔG , всі компоненти бронзи при вказаних умовах окислюються. З урахуванням абсолютної величини ΔG за інтенсивністю окислення оксиди, що утворюються, розташовуються у наступному спадаючому порядку: $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$.

У зв'язку з домінуючим вмістом міді в бронзі, що досліджується, в складі оксидної плівки на її розплаві повинні переважати оксиди міді. Як слідує з термодинамічних розрахунків, в інтервалі 500 – 1000 °С з оксидів міді повинен в першу чергу утворюватись Cu_2O (таблиця).

Таблиця

Значення ізобарно-ізотермічного потенціалу оксидів при різних температурах

| Температура, °С | - ΔG , кДж/моль | | | | |
|--------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------|
| | Cu_2O | CuO | ZnO | PbO | SnO_2 |
| 25 | 150,64 | 129,46 | 318,53 | 189,45 | 520,00 |
| 500 | 115,05 | 91,90 | 271,77 | 143,06 | 431,66 |
| 600 | 107,77 | 83,32 | 262,14 | 133,81 | 413,99 |
| 700 | 100,53 | 74,86 | 252,55 | 124,77 | 396,49 |
| 800 | 93,37 | 66,49 | 243,00 | 115,89 | 379,11 |
| 900 | 86,29 | 58,20 | 233,50 | 107,18 | 361,82 |
| 1000 | 79,30 | 49,99 | 224,04 | 98,68 | 344,66 |

Одержані матеріали, доповнені даними літератури відносно вимог до покривних флюсів, напрацюваннями в галузі захисту металів термомобільними покриттями [7] та склоемалями [8], дозволили сформулювати вимоги до склопокриттів для захисту олов'яних бронз при плавленні.

Відповідно до них склопокриття повинні характеризуватися наступним комплексом властивостей та межами їх значень:

- знаходитися в розплавленому стані в температурному інтервалі окислення та плавлення олов'яних бронз – 600 – 1000 °С;

- мінімальним газопроникненням, щоб запобігти окисленню та насиченню металу воднем в умовах плавлення і контакту з шихтою, що безперервно подається на поверхню металевого розплаву;

- динамічною в'язкістю (η) в межах $10^3 - 10^4$ Па·с, яка повинна зберігатися практично постійною в інтервалі температур плавлення;

- розтіканням (d) в інтервалі 30 – 35 мм;

- густиною (ρ), що значно менша за густину олов'яних бронз 8700 – 8800 кг/м³;
- значенням крайового кута змочування (θ) не вище 20 ° при температурі плавлення бронз;
- значенням поверхневого натягу (σ) в межах 260 – 290 мН/м;
- температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР, α) покриття у твердому стані нижче, ніж ТКЛР бронзи (для бронзи α становить від $166 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$ до $183 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$);
- інертністю по відношенню до футерівки печі та відсутністю активної взаємодії з металом, що розливають;
- значенням коефіцієнтів теплоємності та теплопровідності нижче таких бронз;
- бути виготовленими з недорогих вітчизняних сировинних матеріалів;
- бути екологічно безпечними під час застосування.

Таким чином, в роботі розглянуто поведінку міді та олов'яної бронзи при нагріві до температури плавлення. Встановлені температурні інтервали їх окислення та найбільшої інтенсивності цього процесу. На основі цих матеріалів, доповнених даними літератури, сформульовані вимоги до склопокривів для захисту розплавлених олов'яних бронз.

Список літератури: 1. *Пикунов М.В.* Плавка металлов. Кристаллизация сплавов. Затверждение отливок / *М.В. Пикунов.* – М.: МИСИС, 1997. – 377 с. 2. Окисление металлов : у 2 т. / под ред. *Ж. Бенара*; перев. с франц. *М.Г. Мастеровой, М.И. Цыпина*; ред. *Г.С. Викторовича.* – М.: Металлургия, 1969. – Т. 2. – 448 с. 3. *Колачев В.А.* Технология термической обработки цветных металлов / *В.А. Колачев, Р.М. Габидулин, Ю.В. Пигузов.* – М.: Металлургия, 1980. – 280 с. 4. *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 НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». – 2006. – № 12. – С. 134 – 137. 5. *Азаренков Н.А.* Коррозия и защита металлов. Ч.1. Химическая коррозия металлов / [*Н.А. Азаренков, С.В. Литовченко, И.М. Неклюдов, П.И. Стоев*]. – Харьков: ХНУ, 2007. – 187 с. 6. *Сахненко М.Д.* Основы теории коррозии та захисту металів: навч. посібник / *М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок.* – Харків: НТУ «ХП», 2005. – 240 с. 7. Технология эмали и защитных покрытий: учебное пособие / под ред. *Брагиной Л.Л., Зубехина А.П.* – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с. 8. *Петцольд А.* Эмаль и эмалирование: справ. изд. / *А. Петцольд, Г. Пешманн.* – М.: Металлургия, 1990. – 516 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10