

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Запорізький національний університет

МЕТАЛУРГІЯ

Випуск 2

Видається з 1998 року

**Свідоцтво про державну реєстрацію,
серія КВ № 23926-13766ПР від 23.04.2019 р.**

Засновник та видавець: Запорізький національний університет



Видавничий дім
«Гельветика»
2021

*Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації
серія КВ № 23926-13766ПП від 23.04.2019 р.*

*Друкується за рішенням Вченої ради Запорізького національного університету
(протокол № 6 від 21.12.2021 р.)*

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Артемчук В.В., д-р техн. наук, професор (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

Бережна О.Р., канд. техн. наук, доцент (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

Бурбелко А.О., д-р техн. наук, професор (AGH University of Science and Technology Faculty of Foundry Engineering, м. Краків, Польща)

Верховлюк О.М., д-р техн. наук, професор (Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАНУ, м. Київ, Україна)

Гіржон В.В., д-р фіз.-мат. наук, професор (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

Григор'єв С.М., д-р техн. наук, професор (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

Гридин О.Ю., д-р техн. наук, професор (Падерборнський університет, м. Падерборн, Німеччина)

Гришак В.З., д-р техн. наук, професор, (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

Коваленко В.Л., д-р техн. наук, доцент, (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

Критська Т.В., д-р техн. наук, професор, (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

Луньов В.В., д-р техн. наук, професор (Національний університет «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна)

Максименко А.Л., д-р техн. наук, ст. наук. співробітник (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ, Україна)

Пазюк М.Ю., д-р техн. наук, професор (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

Панов В.С., д-р техн. наук, професор (Національний дослідний технологічний університет «МІСІС», м. Москва, Росія)

Рудь В.Д., д-р техн. наук, професор (Луцький національний технічний університет, м. Луцьк, Україна)

Терновий Ю.Ф., д-р техн. наук, професор (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

Фролов Г.О., д-р техн. наук, ст. наук. співробітник (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ, Україна)

Чейлитко А.О., д-р техн. наук, доцент (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

Головний редактор

Скачков В.О., д-р. техн. наук, професор

Відповідальні секретарі

Воляр Р.М., канд. техн. наук, доцент

Воденнікова О.С., канд. техн. наук, доцент

Вебсайт видання: <http://metal.journalsofznu.zp.ua>

М 54 **МЕТАЛУРГІЯ** / Гол. ред. В. О. Скачков. – Запоріжжя : Видавничий дім «Гельветика», 2021. – Вип. 2. – 152 с.

ISSN 2071-3789

Розглянуто теоретичні та технологічні проблеми чорної і кольорової металургії: питання спікання залізородної шихти та твердого палива, удосконалення сталеплавильного виробництва, механізму формування структури металу за електрошлакового наплавлення у струмопідводному кристалізаторі, одержання композиційних електрохімічних покриттів на основі нікелю, хрому, міді, цинку, благородних металів, а також аналізу методів синтезу тугоплавких сполук. Обговорено питання прокатного виробництва, металургійної теплотехніки, автоматизації виробничих процесів, а також охорони праці у металургійній промисловості.

Журнал призначений для наукових і науково-педагогічних працівників, аспірантів і студентів металургійних спеціальностей закладів вищої освіти, а також інженерно-технічних працівників металургійної галузі.

Іл. 37. Табл. 21. Бібліогр. 322 назв.

УДК 669.1+669.2/8
ББК 34.3

© Автори статей, 2021

© Запорізький національний університет, 2021

ЗМІСТ

Мних А.С., Пазюк М.Ю., Овчинникова І.А., Баришенко О.М., Міняйло Н.О. Про математичне моделювання процесів теплообміну в стаціонарних шарах сипких матеріалів.....	5
Kharchenko A., Lichkonenko N. Thermodynamic mixing functions of a multicomponent liquid metal and slag.....	14
Терновий Ю.Ф., Лічконенко Н.В. Застосування технології газового розпилювання розплавів для одержання магнітних матеріалів.....	23
Нетяга А.В., Кусков Ю.М. Особливості кристалізації металеві ванни під час електрошлакового наплавлення в струмопідводному кристалізаторі.....	30
Малишев В.В., Габ А.І., Шахнін Д.Б., Нестеренко Т.М., Румянцев В.Р., Лічконенко Н.В. Порівняльна характеристика методів синтезу тугоплавких сполук.....	35
Габ А.І., Шахнін Д.Б., Малишев В.В., Нестеренко Т.М., Румянцев В.Р., Бережна О.Р. Композиційні електрохімічні покриття на основі нікелю: одержання, структура, властивості (огляд).....	44
Габ А.І., Малишев В.В., Шахнін Д.Б., Куріс Ю.В., Кириченко О.Г., Воденнікова О.С., Воляр Р.М. Композиційні електрохімічні покриття на основі хрому, міді, цинку, заліза, олова, благородних металів: одержання, структура, властивості (огляд).....	56
Белоконь Ю.О., Бондаренко Ю.В., Проценко В.М., Явтушенко А.В., Кругляк Д.О. Вдосконалення технології сортової прокатки дуплексної неіржавкої сталі з метою поліпшення якості металу.....	75
Левченко С.А., Коваленко В.Л., Артемчук В.В., Башлій С.В., Єрофєєва А.А. Електродинамічні особливості перемішування металу.....	80
Ivanov V., Skachkov V., Nesterenko T., Kharchenko A. About diffusive transfer of thermal energy and mass of components in thermodynamics heat-resistant systems.....	87
Міняйло Н.О. Система підтримки прийняття рішень щодо управління раціональним режимом роботи рудного двору за умов усереднення сировини.....	95
Скачков В.О., Бережна О.Р., Румянцев В.Р., Скоморохов І.О., Яценко А.В. Метод оцінки надійності значно навантажених конструкцій під час малоциклового вантаження.....	103
Рижков В.Г., Бєлоконь К.В., Манідіна Є.А., Цимбал В.А. Радіаційна безпека у чорній металургії: контроль брухту, дефектоскопія, контрольно-вимірні прилади, пожежні датчики.....	108
Рижков В.Г., Бєлоконь К.В., Манідіна Є.А., Фоміна Н.В. Електробезпека у чорній металургії: особливості, ергономіка робочого місця, прилади контролю, тенденції розвитку.....	116

Рижков В.Г., Белоконь К.В., Манідіна Є.А. Застосування дерева відмов для аналізу електротравматизму у металургії і вибору засобів захисту.....	124
Манідіна Є.А., Рижков В.Г., Белоконь К.В., Воденнікова О.С., Цимбал В.А. Вплив організаційних й економічних заходів з охорони праці та ергономічних показників на рівень травматизму на металургійних підприємствах.....	133
Биткін С.В., Критська Т.В., Литвиненко В.В. Моделювання нелінійної зміни радіаційно-механічних характеристик сталі 45ХН2МФА при технологічному опроміненні релятивістськими електронами.....	140

УДК 622.788:552

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2021-2-01>

Мних Антон Сергійович, професор, доктор технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-5421-0462

Пазюк Михайло Юрійович, завідувач кафедри, професор, доктор технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-5424-0462

Овчинникова Ірина Анатоліївна, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-40354-12X

Баришенко Олена Миколаївна, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-6642-6341

Міняйло Наталія Олександрівна, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-0628-5188

ПРО МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕПЛООБМІНУ В СТАЦІОНАРНИХ ШАРАХ СИПКИХ МАТЕРІАЛІВ

Розглянуто питання математичного моделювання теплофізичних властивостей шару сипкого матеріалу, що дає змогу врахувати та відобразити основні властивості процесу агломерації. Запропоновано методику об'єднання в моделі уявлень про частинку сипкого матеріалу як термічно тонкого та термічно масивного тіла. Досліджено вплив параметрів однорідного моно- та полідисперсного шару на його коефіцієнт теплопровідності. Також виконано оцінку впливу системи завантаження та формування шару на розподіл матеріалу щодо фракції та теплофізичні властивості як локальних горизонтів, так і всього шару в цілому. На підставі експериментальних даних встановлено закономірності змінювання об'ємного коефіцієнта теплопередачі в шарах сипких матеріалів. Подано математичний опис розглянутих процесів, визначено початкові та граничні умови застосування моделі. Отримана модель однаково добре описує теплофізичні процеси як в шарах без внутрішніх джерел енергії, так і в шарах із спалюванням у них твердого палива.

Ключові слова: шар сипкого полідисперсного матеріалу, процеси теплообміну, коефіцієнт теплопровідності, математична модель, початкові та граничні умови процесу

Вступ. Загальний методологічний підхід до опису теплових процесів, що відбуваються у шарі сипкого матеріалу, сформовано та подано у роботах [1–3]. Подальше узагальнення та розвиток досліджень теплотехнічних особливостей зазначених процесів було виконано у роботах [4–6].

Постановка завдання. Виконати математичне моделювання процесів теплообміну в стаціонарних шарах сипких матеріалів.

Головна частина досліджень. Під час опису теплофізичних процесів у шарах сипких матеріалів застосовують низку припущень, прагнучі досягти збереження у моделі шару, якого піддають агломерації, найбільш важливих характеристик та особливостей процесу, таких як: фізико-хімічні характеристики сировини та палива, фракційний склад початкового матеріалу, міра сегрегації класів матеріалу, яка характеризує структуру шару, що підготовлено до теплової обробки.

Вказане завдання суттєво ускладнюється під час переходу до оцінки локальних характеристик теплообміну, знання яких дозволяє виконувати детальну оцінку

відбування процесу в цілому, обґрунтовано вирішувати завдання щодо визначення кількості теплоти, що виділяється та поглинається, за хімічних реакцій і фазових переходів, а також аналізувати рівномірність нагрівання шару сипкого матеріалу.

Закономірності протікання теплових процесів у шарі монодисперсних матеріалів є характерними для випалення залізородних окатишів на конвеєрних машинах. Загальну схему теплообміну в такому шарі подано на рис. 1.

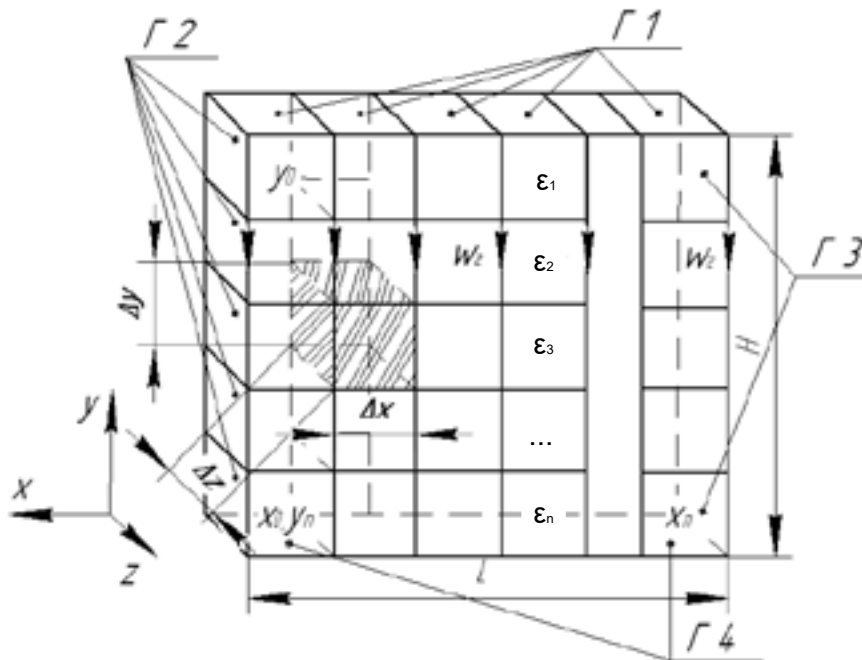


Рисунок 1 – Схема теплообміну в пористому монодисперсному шарі

Фізичну модель процесу можна представити таким чином: через шар монодисперсного сипкого матеріалу з порозністю $\epsilon_1 = \epsilon_n = \text{const}$, що має висоту H і температуру T_m , рухається газ з температурою на вході в шар T_2 і швидкістю потоку ω_2 .

Приймаємо шар сипкого матеріалу на палеті конвеєрної машини стаціонарним, де градієнт температур спрямований за віссю y . Для дотримання технологічних вимог потрібно забезпечити певний рівень температури за висотою та шириною палети (x, y). Оскільки розглядається квазістаціонарний процес випалення, тобто вплив руху шару на теплопередачу уздовж осі руху (z) не враховують, то здійснюють перехід до двовірної моделі.

У основу математичної моделі шару, що піддають агломерації, покладено уявлення про частинки сипкого матеріалу як про термічно тонкі тіла. Це дало змогу розглядати елементарний об'єм шару як суцільне тіло, в об'ємі якого поперемінно діють джерела та стоки теплоти. Масивність частинок матеріалу, при цьому, враховували шляхом введення поправки до розрахунку об'ємного коефіцієнта тепловіддачі α_v [7].

Також приймаємо наступні припущення: тепловий потік від газу до гранул у будь-якій точці шару є пропорційним різниці температур між поверхнею частинок і газом; коефіцієнт тепловіддачі від газу до гранул є постійним для всієї поверхні частки.

Згідно теплового балансу, теплота Q_1 , яку відведено до деякого елемента шару, дорівнює теплоті Q , що поглинається ним

$$dQ_1 = dQ. \quad (1)$$

Для виведення диференціального рівняння теплопровідності виділимо в шарі елементарний об'єм V із сторонами $\Delta x, \Delta y, \Delta z$. Грані вказаного об'єму розташовано паралельно відповідним координатним осям.

Згідно із законом збереження енергії, кількість теплоти Q_1 , що введено в елементарний об'єм ззовні за час τ теплопровідністю, складає [8]:

$$dQ_1 = dq dx d\tau, \quad (2)$$

де q – вектор щільності теплового потоку, Вт/м.

Враховуючи, що теплота в одиничному об'ємі поширюється за нормаллю до ізометричних поверхонь, кількість теплоти, що є підведеною теплопровідністю до даного об'єму, за трьома координатними осями буде дорівнювати

$$dQ_1 = - \left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right) dx dy dz d\tau, \quad (3)$$

де q_x, q_y, q_z – кількість теплоти, що поступає в об'єм за відповідними гранями, Вт/м².

Теплоту, яку підведено до об'єму під час розгляду ізобарного процесу, витрачають на змінювання ентальпії матеріалу, що знаходиться в цьому об'ємі за рахунок теплопровідності та конвекції газу, дотичного до частинок в шарі матеріалу. Враховуючи, що напрямок руху продуктів горіння відбувається тільки за віссю y , можна записати:

$$dQ = c_{pm} \cdot \rho_{нас} \cdot \left[\frac{\partial T_m}{\partial t} + \omega_z \frac{\partial T_z}{\partial y} \right] dx dy dz dt, \quad (4)$$

де c_{pm} – ізобарна теплоємність матеріалу, Дж/(кг·К); $\rho_{нас}$ – насипна щільність шару матеріалу, кг/м³; T_m – температура матеріалу, К.

Підставляючи рівняння (3) і (4) до рівняння (1) можна записати:

$$c_{pm} \cdot \rho_{нас} \cdot \left[\frac{\partial T_m}{\partial t} + \omega_z \frac{\partial T_z}{\partial y} \right] = - \left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right). \quad (5)$$

Враховуючи, що теплообмін між частинками здійснюється за законом Фур'є: $q = -\lambda(\partial T / \partial x)$, рівняння (5), з урахуванням заміни вектора щільності теплового потоку, набирає вигляду:

$$c_{pm} \cdot \rho_{нас} \cdot \left[\frac{\partial T_m}{\partial t} + \omega_z \frac{\partial T_z}{\partial y} \right] = \left[\frac{\partial T_m}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T_m}{\partial x} \right) + \frac{\partial T_m}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T_m}{\partial y} \right) + \frac{\partial T_m}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T_m}{\partial z} \right) \right], \quad (6)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К).

Виходячи з того, що шар монодисперсного матеріалу складається з частинок однакового розміру $d = \text{const}$, впливом розміру частинок на коефіцієнт теплопровідності можна нехтувати $\lambda(d) = \text{const}$. Беручи до уваги результати експериментів А.У. Франчука [9], можна зробити висновок про суттєвий вплив вологості матеріалу W на його теплопровідність. Слід зазначити, що теплофізичні властивості матеріалу також змінюються під час змінювання його температури, тобто у рівнянні (6) коефіцієнт теплопровідності можна представити як $\lambda = f(T, W)$. Теплоємність і щільність матеріалу, в свою чергу, також залежать від температури $c = f(T)$, $\rho = f(T)$.

Приймаючи, що насипна щільність шару, що складається з окремих частинок матеріалу з щільністю ρ_m , дорівнює $\rho_{нас} = \rho_m \cdot (1 - \varepsilon)$, рівняння (6) можна записати у вигляді

$$c_{pm}(T) \cdot \rho_m(T) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \left[\frac{\partial T_m}{\partial t} + \omega_z \frac{\partial T_z}{\partial y} \right] = \left[\frac{\partial T_m}{\partial x} \left(\lambda(T, W) \frac{\partial T_m}{\partial x} \right) + \frac{\partial T_m}{\partial y} \left(\lambda(T, W) \frac{\partial T_m}{\partial y} \right) + \frac{\partial T_m}{\partial z} \left(\lambda(T, W) \frac{\partial T_m}{\partial z} \right) \right]. \quad (7)$$

Враховуючи, що в шарі сипкого матеріалу відбувається теплообмін конвекцією між потоками газу та поверхнею частинок, рівняння (7) потрібно доповнити диференціальним рівнянням теплообміну в шарі.

Приймаємо, що продукти горіння, проходячи через вказаний об'єм шару V , за нескінченно малий проміжок часу передає матеріалу частину теплоти Q_2 , кількість якої, згідно до закону Ньютона-Рихмана, буде дорівнювати

$$dQ_2 = \alpha_v \cdot (T_z - T_m) dx dy dz d\tau, \quad (8)$$

де λ_v – об'ємний коефіцієнт тепловіддачі, Вт/(м³·К).

Під час руху газового потоку за координатою y кількість теплоти переданої газом Q_2 складає

$$dQ_3 = -c_z \cdot \rho_z \cdot \varepsilon \frac{\partial T_z}{\partial t} - c_z \cdot \rho_z \cdot \omega_z \frac{\partial T_z}{\partial y}, \quad (9)$$

де c_z – теплоємність газу, кДж/(кг·К); ρ_z – щільність газу, кг/м³; ω_z – швидкість газового потоку, м/с, ε – порозність шару, м³/м³.

Прирівнюючи рівняння (8) і (9), отримаємо:

$$\alpha_v \cdot (T_z - T_m) = -c_z \cdot \rho_z \cdot \varepsilon \frac{\partial T_z}{\partial t} - c_z \cdot \rho_z \cdot \omega_z \frac{\partial T_z}{\partial y}. \quad (10)$$

Рівняння (7) і (10) описують змінювання температури шару під час його теплової обробки. Проте, враховуючи, що структура шару суттєво впливає на його гідравлічний опір, і як наслідок на інтенсивність процесів теплообміну в останньому, наведені рівняння слід доповнити рівнянням газодинаміки.

Для опису втрат тиску в окремій зоні та шару в цілому, можна використовувати формулу, що є інтерпретацією формули Дарсі-Вейсбаха:

$$\Delta P = \psi_{uu} \cdot \omega_z^2 \cdot \rho_z \cdot \frac{h}{r_s} \cdot (1 + \beta \cdot T), \quad (11)$$

де ψ_{uu} – коефіцієнт опору шару матеріалу; ω_z – швидкість руху газів, що просмоктується через шар, м/с; h – висота шару, м; r_s – радіус еквівалентного каналу, м; β – коефіцієнт об'ємного розширення газу, К⁻¹.

Рівняння (7) і (10) з урахуванням теплообміну в шарі між продуктами згорання та матеріалом, а також рівняння що характеризує змінювання швидкості фільтрації продуктів горіння за висотою шару (11) є системою рівнянь, що описують теплові процеси, які відбуваються у шарі монодисперсного матеріалу:

$$\begin{aligned} & c_{pm}(T) \cdot \rho_m(T) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \left[\frac{\partial T_m}{\partial t} + \omega_z \frac{\partial T_z}{\partial y} \right] = \\ & = \left[\frac{\partial T_m}{\partial x} \left(\lambda(T, W) \frac{\partial T_m}{\partial x} \right) + \frac{\partial T_m}{\partial y} \left(\lambda(T, W) \frac{\partial T_m}{\partial y} \right) + \frac{\partial T_m}{\partial z} \left(\lambda(T, W) \frac{\partial T_m}{\partial z} \right) \right] + q_z(y) \\ & \alpha_v \cdot (T_z - T_m) = -c_z \cdot \rho_z \cdot \varepsilon \frac{\partial T_z}{\partial t} - c_z \cdot \rho_z \cdot \omega_z \frac{\partial T_z}{\partial y}. \end{aligned} \quad (12)$$

$$\Delta P = \psi_{uu} \cdot \omega_z^2 \cdot \rho_z \cdot \frac{h}{r_s} \cdot (1 + \beta \cdot T),$$

де $q_z(y)$ – потужність ефективного джерела теплоти (запального горна, продуктів згорання) за висотою шару, Вт/м.

Виходячи з того, що за реальних технологічних умов на шар монодисперсного матеріалу, що знаходиться на конвеєрній машині, згори діє джерело постійної температури, а з боків і знизу шар контактує із зовнішнім середовищем за допомогою теплообміну конвекцією, початкові та граничні умови процесу можна записати у вигляді:

$$\tau_0 = 0, T_m(x, y, z) = T_0, T_z(x, y, z) = T_0, \Delta P(y) = \Delta P(\tau_0); \quad (13)$$

$$y = y_0; T_m|_{\Gamma_1} = T_z, \tau > 0; \quad (14)$$

$$x = x_0; \lambda_m(T, W) \frac{\partial T_m}{\partial x} \Big|_{\Gamma_2} = \alpha_F \cdot [T_m(x, y, z) - T_{o.c.}], \tau > 0; \quad (15)$$

$$x = x_n; -\lambda_m(T, W) \frac{\partial T_m}{\partial x} \Big|_{\Gamma_3} = \alpha_F \cdot [T_m(x, y, z) - T_{o.c.}], \tau > 0; \quad (16)$$

$$y = y_n; \lambda_m(T, W) \frac{\partial T_m}{\partial y} \Big|_{\Gamma_4} = \alpha_F \cdot [T_m(x, y, z) - T_{o.c.}], \tau > 0; \quad (17)$$

$$z_0 - z_n = 1. \quad (18)$$

Система рівнянь (12), що доповнена початковими та граничними умовами, є загальним математичним формулюванням завдання, що розглядають. Наведені рівняння описують розподіл температури у шарі монодисперсного матеріалу, характерного для шару залізородних окатишів, що дає змогу їх використовувати під час досліджень теплових процесів, які відбуваються у випаленому матеріалі.

Проте математичний опис теплових процесів у шарі сипких полідисперсних матеріалів, ускладнюється необхідністю урахування додаткових локальних характеристик теплообміну. Ключовий вплив на структуру шару робитиме фракційний склад сипкого матеріалу, який, в свою чергу, визначає порозність ε шару, сформованого на палеті конвеєрної машини.

За розглядом теплових процесів, що відбуваються в полідисперсному матеріалі, слід враховувати, що порозність не є постійною величиною за висотою шару h (рис. 1).

З урахуванням впливу розміру частинок сипкого матеріалу на коефіцієнт теплопровідності, система рівнянь (18) буде мати вигляд:

$$\begin{aligned} & c_{pm}(T) \cdot \rho_m(T) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \left[\frac{\partial T_m}{\partial t} + \omega_z \frac{\partial T_z}{\partial y} \right] = \\ & = \left[\frac{\partial T_m}{\partial x} \left(\lambda(T, W, d) \frac{\partial T_m}{\partial x} \right) + \frac{\partial T_m}{\partial y} \left(\lambda(T, W, d) \frac{\partial T_m}{\partial y} \right) + \frac{\partial T_m}{\partial z} \left(\lambda(T, W, d) \frac{\partial T_m}{\partial z} \right) \right] \cdot q_z(y) \\ & \alpha_v \cdot (T_z - T_m) = -c_z \cdot \rho_z \cdot \varepsilon \frac{\partial T_z}{\partial t} - c_z \cdot \rho_z \cdot \omega_z \frac{\partial T_z}{\partial y}. \end{aligned} \quad (19)$$

$$\Delta P = \psi_{in} \cdot \omega_z^2 \cdot \rho_z \cdot \frac{h}{r_s} \cdot (1 + \beta \cdot T).$$

Під час визначення значень коефіцієнта теплопровідності залежно від впливу фізичної величини, в системі рівнянь (19) виконуємо заміну змінною $\lambda(T, W, d)$ на середньозважене значення коефіцієнта теплопровідності λ_Σ , яке визначається за формулою

$$\lambda_\Sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot r_i; \quad (20)$$

де λ_i – значення коефіцієнта теплопровідності залежно від фізичної величини T, W та d , Вт/(м·К); r_i – міра впливу фізичної величини на λ , долі.

За визначенням чисельних значень коефіцієнта r_i виконано обробку дослідних даних роботи [9], що представлено в табл. 1. Діапазон змінювання експериментальних даних стосовно реальних характеристик сировинних матеріалів було вибрано $W = (6 \dots 12)\%$, $d = (0,14 \dots 0,917)$, мм і тепловому режиму роботи конвеєрних машин (293...1473) К.

В результаті встановлено інтервал варіювання міри впливу вказаних фізичних величин на коефіцієнт теплопровідності, який складає

$$r_i(W) = \frac{\eta(W)}{\eta_\Sigma} = 0,41\dots 0,58; \quad r_i(d) = \frac{\eta(d)}{\eta_\Sigma} = 0,17\dots 0,22; \quad r_i(T) = \frac{\eta(T)}{\eta_\Sigma} = 0,20\dots 0,42,$$

де $\eta(W)$, $\eta(d)$, $\eta(T)$ – діапазон змінювання коефіцієнта теплопровідності залежно від відповідної фізичної величини, Вт/(м·К); η_Σ – значення сумарної дії фізичних величин на коефіцієнт теплопровідності зернистого шару, Вт/(м·К).

Таблиця 1 – Залежність коефіцієнта теплопровідності від параметрів W , d , T

Параметри	1	2	3	4	5	6	7
W , %	6	7	8	9	10	11	12
$\lambda(W)$, Вт/(м·К)	0,814	0,861	0,884	0,907	0,930	0,954	0,977
d , мм	0,14	0,25	1,84	3,15	5,83	7,21	9,17
$\lambda(d)$ Вт/(м·К)	0,293	0,306	0,324	0,340	0,355	0,370	0,405
T , К	293	473	673	873	1073	1273	1473
$\lambda(T)$ Вт/(м·К)	0,283	0,315	0,325	0,360	0,470	0,720	0,980

За описання граничних умов для полідисперсного шару слід враховувати, що коефіцієнт тепловіддачі не є постійною величиною $\alpha_F \neq \text{const}$ та змінюється за висотою та шириною шару, що відповідає залежності [11]:

$$\alpha_V = \alpha_F \cdot \frac{6(1-f)}{d_m} \cdot \frac{1}{m}, \quad (21)$$

де f – площа грані одиничного об'єму шару, м²; d_m – діаметр частинки, м; m – поправка на масивність частинок, $m = 1 + Bi \cdot (k_3 - 1 / k_3 \cdot k_2)$; k_2 – коефіцієнт усереднювання щільності теплового потоку за перерізом тіла; k_3 – коефіцієнт усереднювання середньої температури за перерізом тіла. [12; 13]; Bi – критерій Біо.

Для розрахунків коефіцієнта тепловіддачі, що входить до складу системи рівнянь (19), для частинок сферичної або близької до неї форми використано формули В.Н. Тимофеева, що мають вигляд:

$$Nu = 0,61 Re^{0,67} \quad \text{за } Re > 200 \quad (22)$$

$$Nu = 0,196 Re \quad \text{за } Re \leq 200$$

де $Nu = \alpha_F \cdot d_m / \lambda_\Sigma$; $Re = \omega_\Sigma \cdot d_m / \nu_\Sigma$; $\alpha_F = \alpha_V / F$; $F = 6(1-f) / d_m$; ω_Σ – швидкість руху продуктів згорання, м/с; d_m – середній діаметр частинок матеріалу, м; ν_Σ – коефіцієнт кінематичної в'язкості газу; λ_Σ – коефіцієнт теплопровідності газу.

На підставі експериментальних даних щодо визначення середнього діаметру сипкого залізородного матеріалу з урахуванням використання завантажувальних вузлів вібраційного і барабанного типу встановлено закономірності змінювання об'ємного коефіцієнта тепловіддачі для шарів шихти, підготовленої до теплової обробки (рис. 2).

Одержані результати свідчать про значний вплив міри розподілу класів сипкого матеріалу під час використання різних завантажувальних систем. Спостерігають істотну нерівномірність значень коефіцієнта тепловіддачі для верхніх і нижніх горизонтів шару під час використання вібраційного живильника ($\alpha_V = 2800\dots 9500$ Вт/(м³·К). За використанням барабанного живильника спостерігають монотонне зниження значень коефіцієнта α_V , його змінювання відбувається у діапазоні 3300...4800 Вт/(м³·К).

Таким чином, граничні умови за незмінних початкових умов для даного полідисперсного шару можна записати у вигляді:

$$y = y_0; \quad T_m|_{\Gamma_1} = T_\Sigma, \tau > 0; \quad (23)$$

$$x = x_0; \quad \lambda_\Sigma \frac{\partial T_m}{\partial x} \Big|_{\Gamma_2} = \alpha_{F_1} \cdot [T_m(x, y, z) - T_{o.c.}], \tau > 0; \quad (24)$$

$$x = x_n; \quad -\lambda_{\Sigma} \left. \frac{\partial T_M}{\partial x} \right|_{\Gamma_3} = \alpha_{F_2} \cdot [T_M(x, y, z) - T_{o.c.}], \tau > 0; \quad (25)$$

$$y = y_n; \quad \lambda_{\Sigma} \left. \frac{\partial T_M}{\partial y} \right|_{\Gamma_4} = \alpha_{F_3} \cdot [T_M(x, y, z) - T_{o.c.}], \tau > 0; \quad (26)$$

$$z_0 - z_n = 1. \quad (27)$$

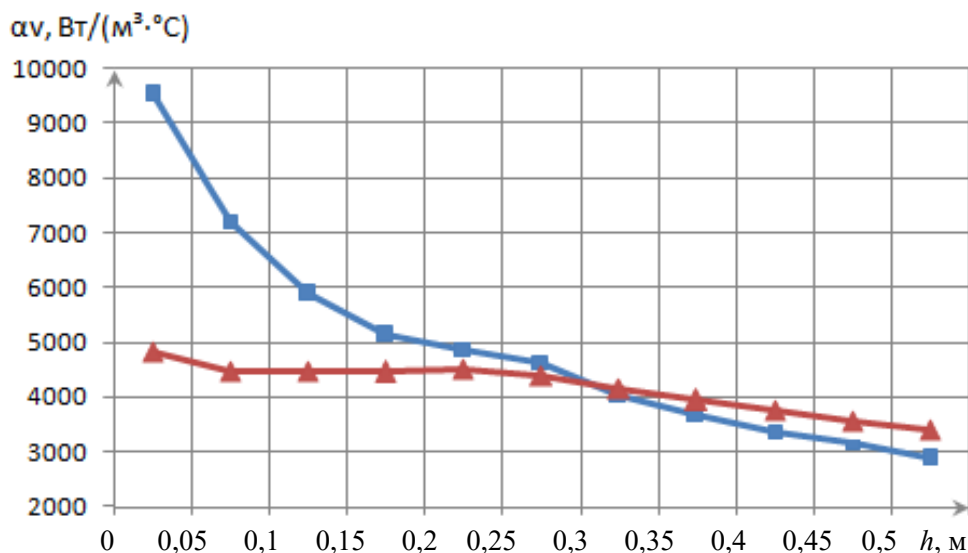


Рисунок 2 – Змінювання значень α_v за висотою шару залізорудної шихти, розмір частинок $d_{сеп} = 0,5 \dots 8,0$ мм, для вібраційного \blacksquare та барабанного \blacktriangle живильників

Межові умови, що наведено, в сукупності з системою рівнянь (19), характеризують математичну постановку завдання для полідисперсного шару без внутрішніх джерел енергії. Зазначена система рівнянь може бути використаною для вивчення теплових процесів у шарі матеріалу, якого піддають агломерації, за умови урахування в математичному описі внутрішніх джерел теплоти, що характеризують згоряння твердого палива в шарі шихти.

Висновки.

1. Реалізовано математичний опис теплових процесів у стаціонарному шарі монодисперсного матеріалу. Встановлено, що порозність за висотою шару $\varepsilon_1 = \varepsilon_n = \text{const}$, а з урахуванням того, що шар складається з гранул однакового розміру, не враховується вплив розміру частинок на коефіцієнт теплопровідності та на коефіцієнт тепловіддачі від газу до гранул, який буде незмінним за висотою та шириною шару. За даних умов монодисперсного матеріалу коефіцієнт теплопровідності прийнятий як функція температури та вологості матеріалу $\lambda = f(T, W)$.

2. Запропоновано математичний опис теплових процесів у шарі полідисперсних матеріалів. Встановлено, що для даного випадку $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_n \neq \text{const}$. Під час опису межових умов коефіцієнт тепловіддачі не є постійним і змінюється за висотою та шириною залежно від діаметру частинок, що складають шар. Структура шару сипкого матеріалу суттєво впливає на теплопровідність. Таким чином, для полідисперсних матеріалів, прийнято, що коефіцієнт теплопровідності є функцією трьох змінних величин $\lambda = f(T, W, d)$.

3. Для розрахунку значень коефіцієнта теплопровідності запропоновано використання його середньозваженого значення λ_{Σ} . На базі дослідних даних встановлено інтервал варіювання міри впливу фізичних величин T , W та d на коефіцієнт теплопровідності.

4. На підставі експериментальних даних встановлено значний вплив міри розподілу класів сипкого матеріалу на нерівномірність значень коефіцієнта тепловіддачі для верхніх і нижніх горизонтів, що зумовлено типом завантажувальної системи.

Бібліографічний перелік

1. Гольдфарб Э.М. Теплотехника металлургических процессов. Москва : Metallurgiya, 1967. 442 с.
2. Лисиенко В.Г., Лобанов В.Г., Китаев Б.И. Теплофизика металлургических процессов : учебное пособие. Москва : Metallurgiya, 1982. 240 с.
3. Китаев Б.И., Тимофеев В.Н., Боковиков Б.А., Малкин В.М. Тепло- и массообмен в плотном слое. Москва : Metallurgiya, 1972. 432 с.
4. Фролов Ю.А. Теплотехнические аспекты процесса агломерации // *Сталь*. 2003. № 12. С. 2–11.
5. Фролов Ю.А. Теплотехническое исследование процесса агломерации и совершенствование технологии и техники для производства агломерата : автореф. дисс. ... д.т.н. Екатеринбург, 2005. 49 с.
6. Фролов Ю.А. Анализ газодинамической работы агломерационных машин // *Сталь*. 2005. № 6. С. 42–51.
7. Китаев Б.И., Ярошенко Ю.Г., Сучков В.Д. Теплообмен в шахтных печах. Свердловск : Metallurgiya, 1957. 279 с.
8. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача : учебник. 3-е изд. Москва : Энергия, 1975. 488 с.
9. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. Москва : Физматгиз, 1962. 456 с.
10. Мных А.С. Исследование тепловых процессов в агломерируемом слое бокситов в зависимости от сегрегации топлива и химкомпонентов по высоте // *Энергетика. Энергосбережение. Энергоаудит*. 2015. № 6(136). С. 23–27.
11. Зобнин, Б.Ф., Казяев М.Д., Китаев Б.И. Теплотехнические расчеты металлургических печей : учебное пособие. 2-е изд. Москва : Metallurgiya, 1982. 360 с.
12. Розенгарт Ю.И., Потапов Б.Б., Ольшанский В.М., Бородулин А.В. Теплообмен и тепловые режимы в промышленных печах. Киев, Донецк : Вища школа, 1986. 296 с.

References

1. Goldfarb E.M. Teplotekhnika metallurgicheskikh protsessov. Moskva : Metallurgiya, 1967. 442 p.
2. Lisienko V.G., Lobanov V.G., Kitaev B.I. Teplofizika metallurgicheskikh protsessov : uchebnoe posobie. Moskva : Metallurgiya, 1982. 240 p.
3. Kitaev B.I., Timofeev V.N., Bokovikov B.A., Malkin V.M.. Teplo- i massoperenos- v plotnom sloe. Moskva : Metallurgiya, 1972. 432 p.
4. Frolov Yu.A. Replptekhnicheskie aspekty protsesssa aglomeratsii // *Stal*. 2003. No. 12. P. 2–11.
5. Frolov Yu.A. Teplotekhnicheskije ussledovaniya i sovershenstvovanie rekhniki dlya proizvodstva aglomerata : avtoref. diss. ... d.t.n. Ekaterinburg, 2005. 49 p.
6. Frolov Yu.A. Analiz gazpdinamicheskoy raboty aglomeratsionnykh mashin // *Stal*. 2005. No. 6. P. 42–51.
7. Kitaev B.I., Yaroshenko Yu.G, Suchkov V.D. Teploobmen v shakhtnykh pechakh. Sverdlovsk : Metallurgiya, 1957. 279 p.
8. Isachenko V.P., Osipova V.A., Cukomel A.S. Teploperedacha : uchebник. 3 izd. Moskva : Energiya. 1975. 488 p.
9. Chednovskiy A.F. Teplosizicheskie kharakteristiki dispersnykh materualov. Moskva : Fuznatgiz, 1962. 456 p.
10. Mnykh A.S. Issledovanie teplovykh protsessov v agloneriryemom sloe boksitov v zavisimosti ot segregatspp topliva i khumkomponentov topliva po vysote // *Energetika. Energoberezhnie. Energoaudit*. 2015. No. 6(136). P. 23–27.
11. Zobnin B.F., Kazyaev M.D., Kitaev B.I. Teplotekhnicheskie raschety metallurgicheskikh pechey : uchebnoe posobie : 2 izd. Moskva : Metallurgiya. 1982. 360 p.
12. Rozengard Yu.P., Potapov B.B., Olshanskiy V.M., Borodulin A.V. Teploobmen i teplovye rezhimy v promyshlennykh pechakh. Kiev, Donetsk : Vysha shkola, 1986. 296 p.

Mnykh Anton, professor, doctor of technical sciences, Zaporozhe National University

Pazyuk Mikhail, head of department, doctor of technical sciences, Zaporozhe National University

Ovchynnykova Iryna, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporozhe National University

Baryshenko Elen, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporozhe National University

Minyajlo Nataliya, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporozhe National University

ABOUT MATHEMATICAL DESIGN OF HEAT EXCHANGE PROCESSES IN STATIONARY LAYERS OF FRIABLE MATERIALS

The questions of mathematical design of thermophysical properties of layer of friable material are considered, which would allow taking into account and representing basic properties of agglomerative process. The methods of association are offered in the model of pictures of particle of friable material as thermally thin and thermally massive body. Influence of parameters of homogeneous mono- and polydisperse layer is investigated on its coefficient of heat conductivity. The estimation of influence of the system of loading and forming of layer is also conducted on distribution of material on a largeness and thermophysical properties as local horizons and all layer on the whole. On the basis of experimental data conformities to law of change of by volume coefficient of heat transfer in the layers of friable materials are set. Mathematical description of the considered processes is presented, the initial and border conditions of application of model are certain. The got model well describes thermophysical processes in layers without internal energy sources and in layers at incineration of hard fuel.

Keys words: layer of friable polydisperse material, heat exchange processes, co-efficient of heat conductivity, mathematical design, initial and border conditions of pro-cesses

Стаття надійшла 27.10.2021 р.

Kharchenko Aleksandr, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences. Engineering Education and Scientific Institute after Yu.M. Potebnya, Zaporizhzhya National University, ORCID: 0000-0003-3717-3872

Lichkonenko Natalia, Senior Lecturer, Engineering Education and Scientific Institute after Yu.M. Potebnya, Zaporizhzhya National University, ORCID: 0000-0002-7960-161X

THERMODYNAMIC MIXING FUNCTIONS OF A MULTICOMPONENT LIQUID METAL AND SLAG

The work proposes a thermodynamic model of a multicomponent condensed phase applicable to metal and slag melts. The integral and partial thermodynamic mixing functions: Gibbs energy, enthalpy, entropy, heat capacity have been obtained using configurational statistical sum. Methods for estimating of model parameters using available data on activity coefficients and heats of mixing, Wagner interaction parameters have been suggested. Using binary Fe-Mn system as an example, the high accuracy of the calculation of the mixing thermodynamic functions of the metal phase in the entire concentration range has been shown. Mixing heat capacity has been shown to comply 3rd law of thermodynamics. Suggested thermodynamic model is already being used in steelmaking control system «Master» at metallurgical plant «Zaporizhstal», and in heat projecting and control system «DesigningMelt» at XuanSteel metallurgical works (PRC).

Key words: thermodynamic model, enthalpy, entropy, heat capacity, mixing functions, statistical sum

Control systems for the melting and out-of-furnace steel processing, based on the achievements of the theory of metallurgical processes, have become widespread at enterprises of the metallurgical complex. However, there is a trend everywhere when the power of the used computing facilities cannot be fully utilized due to the lag in the level of intellectual «stuffing» and the prognostic capabilities of such systems. In particular, a huge number of fragmentary works devoted to the interaction of components in metal alloys did not lead to consensus on this issue. The routine expansion of thermodynamic functions in a Taylor series is the best that at the moment does not cause special objections, leaving behind the actual behavior of the multicomponent metal or slag phase in a wide range of concentrations. In the present work, an attempt has been made to eliminate such fragmentation in the thermodynamic description of the condensed phase.

The derivation of the thermodynamic functions of the phase is based on the thermodynamic probability of the macroscopic state of a system N of different-type particles (configurational statistical sum), obtained by A.G. Ponomarenko [1]:

$$Q = \exp(-\varepsilon_0 / R \cdot T) \cdot \prod_{i=1}^k \frac{\left(\sum_{j=1}^k n_j \cdot \exp(-\varepsilon_{ij} / R \cdot T) \right)^{n_i}}{n_i!}, \quad (1)$$

where ε_0 – minimum energy, which is taken as the reference point of all interaction energies ε_{ij} ; R – universal gas constant; T – absolute temperature; n_i – the number of particles (moles) of the i -th element; ε_{ij} – energy parameters of the interaction of the i -th element with the j -th;

However, a subsequent analysis of the thermodynamic functions obtained from the statistical sum (1) showed that in order to meet the Raoult limit law, it is necessary to add

a normalizing factor to the expression for the thermodynamic probability of the subsystem of i -th particles $\exp(-n_i)$:

$$Q = \exp(-\varepsilon_0 / R \cdot T) \cdot \prod_{i=1}^k \frac{\exp(-n_i) \cdot \left(\sum_{j=1}^k n_j \cdot \exp(-\varepsilon_{ij} / RT) \right)^{n_i}}{n_i!}. \quad (2)$$

The addition of a normalizing factor is consistent with the conclusion presented in the book of G.A. Lorenz [2] for systems with a variable number of particles. By applying Stirling formula $n! = n^n \cdot \exp(-n)$, we derive a simpler expression:

$$Q = \exp(-\varepsilon_0 / R \cdot T) \cdot \prod_{i=1}^k \left(\frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^k n_j \cdot \exp(-\varepsilon_{ij} / R \cdot T) \right)^{n_i}, \quad (3)$$

in which the statistical weight of the i -th energy state is assigned to one g-atom of particles of the type i .

The statistical sum (2) can also be reduced to another equivalent form in which the ideal part $N! / \prod_{i=1}^k n_i!$ and the non-ideal part are separated, which ensures the *correspondence principle*, i. e., the transition to an ideal solution in the absence of interaction between particles of different types ($\varepsilon_{ij} = 0$):

$$Q = \exp(-\varepsilon_0 / R \cdot T) \cdot \frac{N!}{\prod_{i=1}^k n_i!} \prod_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^k x_j \cdot \exp(-\varepsilon_{ij} / R \cdot T) \right)^{n_i}. \quad (4)$$

Using the known relations between the partition and thermodynamic functions, an expression for the chemical potential of the i -th component has been obtained in the form:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \left(\ln(x_i \cdot \psi_i) + 1 - \sum_{j=1}^k x_j \cdot \psi_j \cdot \beta_{ji} \right), \quad (5)$$

where x_i – mole fraction of the i -the element;

$$\psi_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^k x_j \cdot \beta_{ij}}; \quad \beta_{ij} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ij}}{R \cdot T}\right),$$

μ_i° – chemical potential of the i -th element in a standard state.

In this model, the components of any condensed phase are the chemical elements of the periodic system, which makes it possible to adequately describe the phase without introducing any assumptions about its molecular composition. This is most relevant for non-metallic phases.

In nonmetallic (oxide, salt) liquid phases at high temperatures, there are no molecules of chemical compounds of a certain stoichiometric composition, which is confirmed experimentally, in particular, by the data of X-ray diffraction analysis of melts [3]. In this case, the principle of electroneutrality of the phase is satisfied in accordance with the atomic valency, i. e., with the average number of electrons given or received by atoms of a certain kind. The valency can be fractional or even variable [4], and the electrons act as $k + 1$ of the virtual component of the phase with chemical potential μ_e , which must be taken into account in Gibbs partial energies in the form of a term $\mu_e \cdot \nu_i$. In integral functions, this term disappears. Accounting for the electronic contribution to the chemical potential of elements was first proposed by K. Wagner [5] and was discussed in detail in [1; 6] for

non-metallic phases. Note that the Gibbs-Duhem equation for any phase with an electron contribution requires the fulfillment of the principle of electro-neutrality, or the law of «simple multiple relations» (if we are talking about integer valencies). On the other hand, in the description of a metal substitution solution in which heterogeneous atoms are both donors and acceptors of collectivized electrons, the electronic contribution is compensated even in partial quantities.

In some works, the chemical potential of electrons is introduced as an indefinite Lagrange multiplier in connection with minimizing the Gibbs energy of a heterogeneous system [7], while losing its physical meaning and belonging to any phase.

The Gibbs-Duhem equation does not impose any restrictions on the energy parameters in expressions (2)–(4), allowing in the general case any sign and asymmetry ($\varepsilon_{ij} \neq \varepsilon_{ji}$), however, to meet the Raoult limit law, it is necessary and sufficient that, $\varepsilon_{ii} = 0$ i. e. $\beta_{ii} = \exp(-\varepsilon_{ii} / R \cdot T) = 1$.

From the point of view of the microstate of the phase, this means the indistinguishability of the atoms of the same type by their energy states. If the phase consists of atoms of various types with the same energy microstates ($\varepsilon_{ij} = 0$), then an ideal solution is formed. In the binary non-ideal systems with a positive enthalpy of mixing, always $\varepsilon_{12} > 0$, but with a negative one we have $\varepsilon_{12} < 0$.

Tables 1 and 2 give formulas for integral and partial thermodynamic mixing functions. It should be noted that all of them were obtained from a single statistical sum (3) using the well-known Maxwell relations and the Gibbs-Helmholtz equation without any additional assumptions about the nature of the solutions. Therefore, they are strictly consistent with each other. Obtained formulae give a fundamental answer to the question of the enthalpy and entropy components of the Gibbs energy of the phase in the strict framework of the thermodynamic formalism.

Table 1 – Integral and partial molar mixing functions of a multicomponent system

Function	Int. / part.	Symbol	Formula	No
Gibbs energy	i	G_m^M	$R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot \ln(x_i \cdot \psi_i)$	(6)
	p	μ_m^M	$R \cdot T \cdot \left(\ln(x_i \cdot \psi_i) + 1 - \sum_{j=1}^k x_j \cdot \psi_j \cdot \beta_{ji} \right)$	(7)
Activity coefficient	p	γ_i	$\psi_i \cdot \exp \left(1 - \sum_{j=1}^k x_j \cdot \psi_j \cdot \beta_{ji} \right)$	(8)
Enthalpy	i	H_m^M	$\sum_{i=1}^k x_i \cdot \Psi_i$, де $\Psi_i = \psi_i \cdot \sum_{j=1}^k x_j \cdot \varepsilon_{ij} \cdot \beta_{ij}$	(9)
	p	h_i^M	$\Psi_i + \sum_{j=1}^k x_j \cdot \psi_j \cdot \beta_{ji} \cdot (\varepsilon_{ji} - \Psi_j)$	(10)
Entropy	i	S_m^M	$\sum_{i=1}^k x_i (\Psi_i / T - R \cdot \ln(x_i \cdot \psi_i))$	(11)

It is interesting to note that the term $1 - \sum x_j \cdot \psi_j \cdot \beta_{ji}$, which plays an important role in partial functions (without it, in particular, the Gibbs-Duhem equation does not hold), disappears in integral thermodynamic functions.

As can be seen from the above formulae, suggested condensed phase model allows to describe real asymmetric metal systems.

Table 2 – Integral and partial molar mixing functions of the binary system

Function	Int. / part.	Symbol	Formula	No
Gibbs energy	<i>i</i>	G_m^M	$R \cdot T \cdot [x_1 \cdot \ln(x_1 \cdot \psi_1) + x_2 \cdot \ln(x_2 \cdot \psi_2)]$	(12)
	<i>p</i>	μ_1^M	$R \cdot T \cdot (\ln(x_1 \cdot \psi_1) + 1 - x_1 \cdot \psi_1 - x_2 \cdot \psi_2 \cdot \beta_{21})$	(13)
	<i>p</i>	μ_2^M	$R \cdot T \cdot [\ln(x_2 \cdot \psi_2) + 1 - x_1 \cdot \psi_1 \cdot \beta_{12} - x_2 \cdot \psi_2]$	(14)
Enthalpy	<i>i</i>	H_m^M	$x_1 \cdot x_2 \cdot (\psi_1 \cdot \varepsilon_{12} \cdot \beta_{12} + \psi_2 \cdot \varepsilon_{21} \cdot \beta_{21})$	(15)
	<i>p</i>	h_1^M	$x_2^2 \cdot (\psi_1^2 \cdot \varepsilon_{12} \cdot \beta_{12}^2 + \psi_2^2 \cdot \varepsilon_{21} \cdot \beta_{21})$	(16)
	<i>p</i>	h_2^M	$x_1^2 \cdot (\psi_1^2 \cdot \varepsilon_{12} \cdot \beta_{12} + \psi_2^2 \cdot \varepsilon_{21} \cdot \beta_{21}^2)$	(17)
Entropy	<i>i</i>	S_m^M	$\frac{x_1 \cdot x_2 \cdot (\psi_1 \cdot \varepsilon_{12} \cdot \beta_{12} + \psi_2 \cdot \varepsilon_{21} \cdot \beta_{21})}{T} - R \cdot \left(x_1 \cdot \ln(x_1 \cdot \psi_1) + x_2 \cdot \ln(x_2 \cdot \psi_2) \right)$	(18)
	<i>p</i>	S_2^M, S_2^M	$\frac{h_i^M - \mu_i^M}{T} = - \left(\frac{\partial \mu_i^M}{\partial T} \right)_P$	(19)
Heat capacity	<i>i</i>	C_p^M	$\frac{x_1 \cdot x_2}{R \cdot T^2} (x_1 \cdot \beta_{12} \cdot \varepsilon_{12}^2 \cdot \psi_1^2 + x_2 \cdot \beta_{21} \cdot \varepsilon_{21}^2 \cdot \psi_2^2)$	(20)
$\psi_1 = \frac{1}{x_1 + x_2 \cdot \beta_{12}}; \psi_2 = \frac{1}{x_1 \cdot \beta_{21} + x_2}$				

To assess compliance with real systems and to calculate the parameters of the proposed model, the expressions for the thermodynamic functions of infinitely diluted solutions and the Wagner interaction parameters given in Table 3 are taken into consideration.

Table 3 – Partial molar mixing functions and interaction parameters in a multicomponent system with an infinite dilution (1st element – solvent)

Function	Symbol	Formula	No
Logarithm of activity coefficient	$\ln \gamma_i^\infty$	$1 - \beta_{1i} - \ln \beta_{i1}$	(21)
Enthalpy	h_i^∞	$-R \cdot T \cdot (\beta_{1i} \cdot \ln \beta_{1i} + \ln \beta_{i1})$	(22)
Excessive entropy	$s_i^{\infty E}$	$-R \cdot (1 - \beta_{1i} + \beta_{1i} \cdot \ln \beta_{1i})$	(23)
1 st order Wagner interaction parameters	$\varepsilon_i^i = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{x_i=1}$	$1 + \beta_{1i}^2 - \frac{2}{\beta_{i1}}$	(24)
	$\varepsilon_j^i = \varepsilon_i^j = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{x_i=1}$	$1 + \beta_{1i} \cdot \beta_{1j} - \frac{\beta_{ij}}{\beta_{i1}} - \frac{\beta_{ji}}{\beta_{j1}}$	(25)
1 st order enthalpy interaction parameters	$\eta_i^i = \left(\frac{\partial h_i^M}{\partial x_i} \right)_{x_i=1}$	$2R \cdot T \cdot \left(\beta_{1i}^2 \cdot \ln \beta_{1i} + \frac{\ln \beta_{i1}}{\beta_{i1}} \right)$	(26)
	$\eta_j^i = \eta_i^j = \left(\frac{\partial h_i^M}{\partial x_j} \right)_{x_i=1}$	$R \cdot T \cdot \left(\beta_{1i} \cdot \beta_{1j} \cdot \ln \beta_{1i} \cdot \beta_{1j} - \frac{\beta_{ij}}{\beta_{i1}} \cdot \ln \frac{\beta_{ij}}{\beta_{i1}} - \frac{\beta_{ji}}{\beta_{j1}} \cdot \ln \frac{\beta_{ji}}{\beta_{j1}} \right)$	(27)

Formulas (21)–(27) make it possible to obtain model parameters (β_{ij} or ε_{ij}) based on tabulated experimental data on the thermodynamic functions of dilute solutions. If the mixing functions are known for the entire range of concentrations of the binary system, we use nonlinear regression analysis and formulas (12–18) to more accurately determine the sought parameters.

If it is supposed to use a thermodynamic model of the phase in the region of dilute solutions, then the parameters can be considered symmetrical, which allows halving their number and simplifying most of the formulas (6)–(27).

Using the *Fe-Mn* binary system at 1863 K as an example, we demonstrate extremely accurate agreement between the results of calculating the thermodynamic mixing functions according to the proposed model and the corresponding experimental data. Table 4 presents the experimental data [8] and the calculation results. The only parameter of the model needed to calculate all the thermodynamic functions of this symmetric binary system was determined by nonlinear regression using the Gibbs integral energy of mixing in accordance with formula (12): $\beta_{12} = \beta_{21} = 0,8638 \pm 0,0003$, which corresponds to the interaction energy $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = 2268,1 \pm 0,8$ J/mol.

Table 4 – Experimental data [8] and calculation results of thermodynamic functions of the Fe-Mn system at 1863K

x_{Mn}	G_m^M , J/mol		μ_{Mn}^M , J/mol		γ_{Mn}		h_{Mn}^M , J/mol	
	exp.	calc. (12)	exp.	calc. (14)	exp.	calc. (8)	exp.	calc. (17)
0	–	–	$-\infty$	$-\infty$	1,33	1,327		4227
0,1	-4656	-4642	-32134	-32128	1,26	1,257	3390	3412
0,2	-7059	-7052	-22136	-22136	1,20	1,198	2680	2689
0,3	-8545	-8545	-16509	-16511	1,15	1,148	2050	2057
0,4	-9370	-9377	-12615	-12622	1,11	1,107		1511
0,5	-9638	-9645	-9638	-9645	1,07	1,073	1050	1051
0,6	-9370	-9377	-7205	-7213	1,05	1,046		675
0,7	-8545	-8545	-5133	-5131	1,03	1,026		381
0,8	-7059	-7052	-3291	-3281	1,01	1,011	170	170
0,9	-4656	-4642	-1604	-1588	1,00	1,003		43
1,0	–	–	0	0	1,00	1,000	0	0

As it can be seen from the presented data, the calculated activity coefficient of manganese in the entire concentration range differs from experimental values only in the fourth digit. All other calculated thermodynamic functions of the solution are also consistent with experimental data with high accuracy.

Correlation of excessive partial molar quantities. It is known [9] that excessive partial molar quantities, including at infinite dilution, are bound by the same relation $G = H - T \cdot S$ as all thermodynamic functions for a non-ideal solution as a whole:

$$R \cdot T \cdot \ln \gamma_i = h_i^M - T \cdot S_i^{ME}. \quad (28)$$

From the equations (21)–(27) and relation (28), the origin of the «correlations» between excessive partial functions, which is discussed in many monographs, in particular [9; 10; 11] with the reference to the works of the Guggenheim [12] and Kubashevsky [13].

Figure 1 shows the correlation between the activity coefficients of liquid alloys and the Wagner interaction parameters in the approximation of the theory of regular solutions, the quasi-chemical model, and the proposed model. With significant deviations from ideality (for example, in *Fe-Si* and *Cd-Na* systems), the proposed model explains the experimental data better. Near the ideal solutions, all three models give the same ultimate dependence ε_2^2 on $\ln \gamma_2^\infty$: $\varepsilon_2^2 = -2 \ln \gamma_2^\infty$.

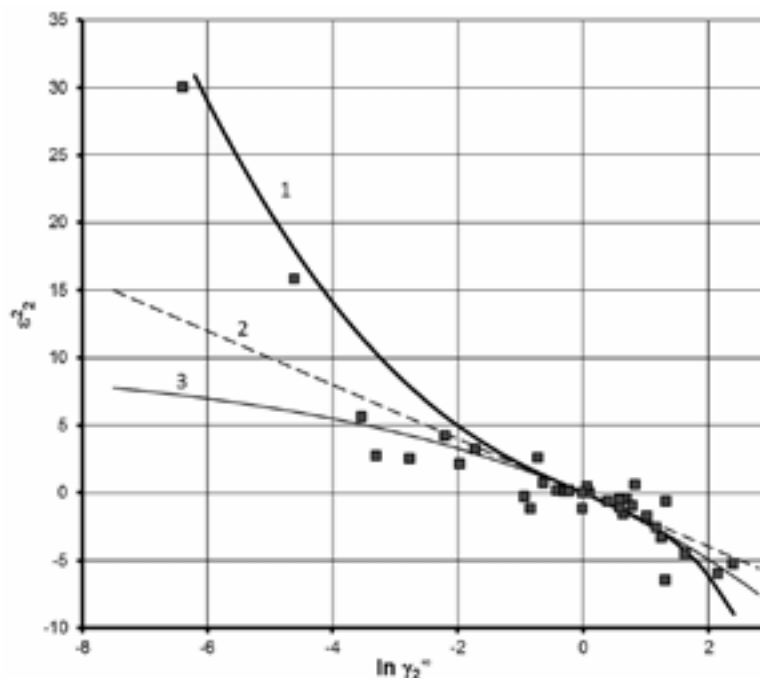


Figure 1 – Correlation between activity coefficients and interaction parameters in the suggested model of phase (1), regular solution (2) and quasi-chemical model (3). Experimental points from [9; 14]

Solubility of gases. The solubility of gases in liquid iron substantially depends on the concentration of alloying elements. The proposed thermodynamic model of the phase makes it possible to adequately describe the concentrations of dissolved gases in a wide range. As an example Figure 2 shows the results of calculating the solubility of nitrogen in liquid iron at 1873K, which repeat with good accuracy the course of the known experimental curves.

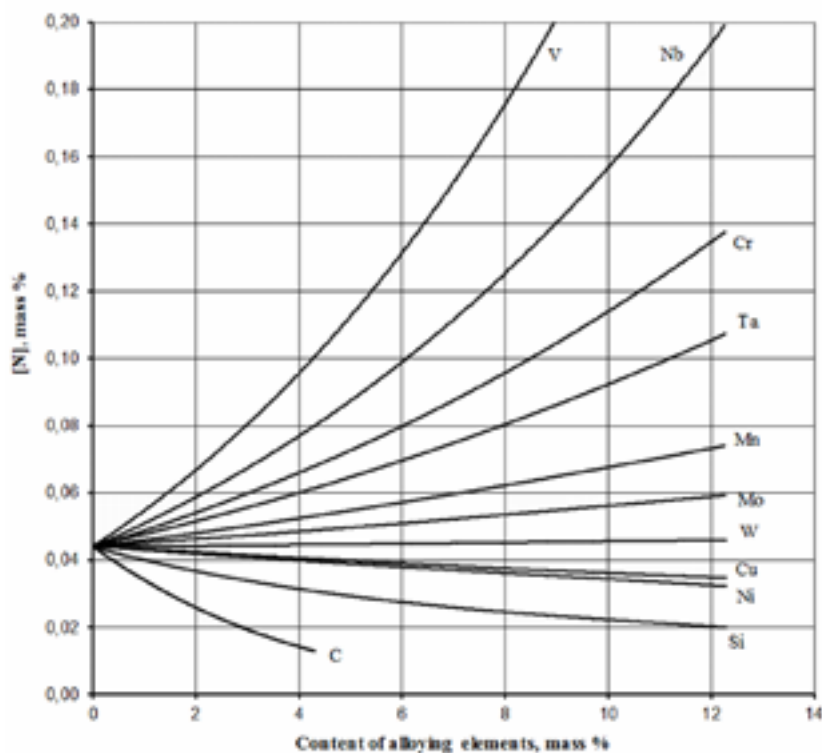


Figure 2 – Solubility of nitrogen in liquid iron at 1873K (calculation)

To obtain the curvature of the nitrogen solubility isotherms in known solution models, it is necessary to explicitly take into account the second-order Wagner interaction parameters. The proposed phase model does not require this. Moreover, it allows one to calculate, if necessary, these parameters on the basis of experimental data on the first-order Gibbs energy parameters.

Mixing heat capacity and compliance with the 3rd law of thermodynamics. Using the Fe-Mn binary system as an example, we demonstrate the correspondence of formula (20) for the heat capacity of mixing to the 3rd law of thermodynamics, according to which the total heat capacity of a substance (i. e., all its components) tends to zero at temperatures close to absolute zero. Substituting the value $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = 2268,1$ J/mol in the formula (20), we obtain the dependence of C_p^M on the absolute temperature as shown on the Figure 3.

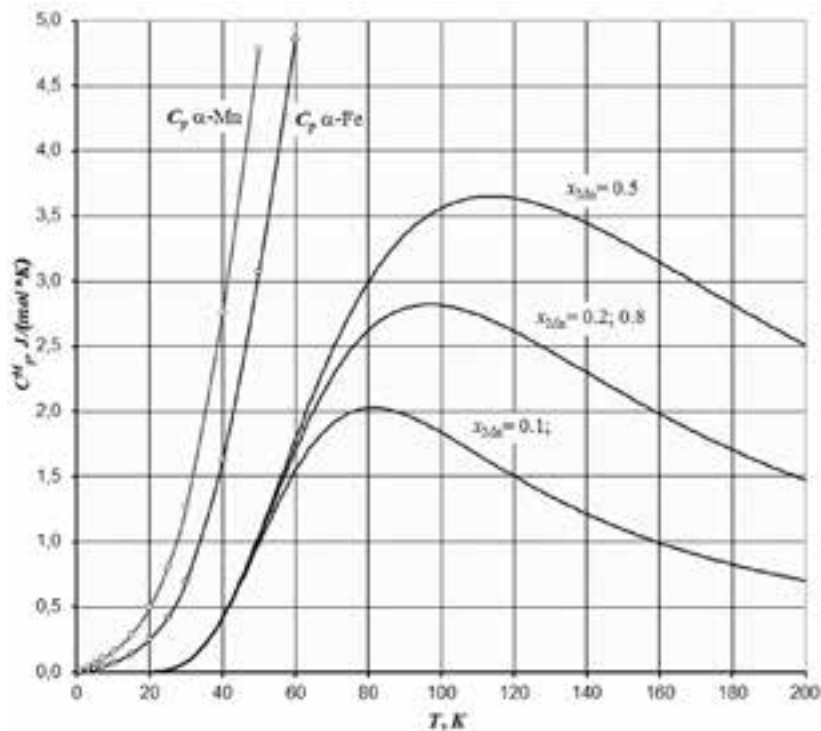


Figure 3 – The temperature dependence of the molar heat capacity of mixing in the Fe-Mn alloy. Calculation according to the formula (20). Comparative heat capacity curves C_p of pure α -Mn and α -Fe. Experimental points from work [15]

As it can be seen from the graph, the maximum heat capacity of mixing in a dilute solution is achieved at a lower temperature than in a saturated solution. The value of C_p^M in the dilute solution is lower than that in a more saturated solution over the entire temperature range, which is to be expected. With an infinite increase in temperature, the heat capacity of mixing tends to zero in all cases, and the solution becomes ideal.

Comparing the calculated C_p^M curves with the experimental heat capacity points C_p of the pure elements, we can estimate the total heat capacity of the alloys, which should always be higher than the weighted sum of the heat capacities of the pure components.

We note that the experimentally established fact of the «loss» of heat capacity by a substance at a finite temperature $T > 0$ finds its explanation only in the framework of quantum mechanics.

Discussion of the results. The proposed model of the condensed phase makes it possible to describe the thermodynamic functions of many metal systems with unprecedented accuracy (an example is the Fe-Mn system). The advantage of the model is the description of all,

without exception, thermodynamic functions of the phase from a unified position that does not require the involvement of any additional assumptions about the nature of the solution.

In addition, the adequate behavior of the mixing heat capacity at a low temperatures allows us to propose this model for describing not only liquid but also solid condensed solutions.

Due to the fact that $\beta_{ij} = \exp(-\varepsilon_{ij} / R \cdot T)$, all the thermodynamic functions given in Tables 1–3 are functions of temperature. This makes it possible to justifiably use them for constructing phase diagrams of condensed systems, modeling the growth of nonmetallic inclusions during cooling of melts, etc.

However, in the proposed model, there are some problems that encourage further research. As in the quasi-chemical model, the excessive entropy of a binary solution at infinite dilution cannot be positive, which is not always consistent with experimental data. For some non-ideal asymmetric systems, it is not possible to accurately predict the coordinates of the extremum of integral functions.

Conclusions. The results of thermodynamic modeling of the multicomponent condensed phase obtained in this work can be implemented in computer programs, with which one can calculate the phase and component composition of heterogeneous systems of any complexity. The proposed model is already being used in steelmaking control system «Master» at metallurgical plant «Zaporizhstal» [16], heat projecting and control system «DesigningMelt» at XuanSteel metallurgical works (PRC) [17; 18], and expected to be used in industrial process control systems for melting and out-of-furnace steel processing at a number of other metallurgical plants.

References

1. Ponomarenko A.G. Issues of thermodynamics of phases of variable composition having a collective electronic system. *Journal of Physical Chemistry*. 1974. Vol. 48. No. 7. Pp. 1668–1671.
2. Lorenz G.A. Statistical theories in thermodynamics. Izhevsk : SIC «Regular and chaotic dynamics», 2001. 192 p.
3. Kruh R.F. Diffraction studies of the structure of liquids. *Chem. Rev.* 1962. Vol. 62. Pp. 319–342.
4. Inozemtseva E.N., Ponomarenko A.G., Romanenko V.O. Part I. Equilibrium with the participation of elements of variable valency. Donetsk Polytechnic institute. Donetsk. 1986. 7С. *Dep. in Chermetinformatin*. January 26. 1987. No. 3790.
5. Wagner C. Thermodynamic Investigations on Ternary Amalgams. *Journal of Chemical Physics*. 1951. Vol. 19. Pp. 626–631.
6. Kharchenko A.V., Ponomarenko A.G. Experimental foundations of the thermodynamic model of collectivized electrons. *Proceedings of DonNTU*. 2003. Pp. 17–24.
7. Khrapko S.A. Thermodynamics and kinetics of phase interaction during out-of-furnace processing. *Metallurgical and Mining Industry*. 2002. No. 10. Pp. 121–123.
8. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. *American Society for Metals*. Metals Park. OH. 1973.
9. Lupis C.H.P. Chemical Thermodynamics of Materials. *Prentice Hall*. 1993. 602 p.
10. Svidunovich N.A., Glybin V.P., Svirko L.K. Interaction of components in alloys. Moscow : Metallurgy, 1989. 158 p.
11. Kulikov I.S. Deoxidation of metals. Moscow : Metallurgy, 1975. 504 p.
12. Guggenheim E.A. Mixtures. Oxford : Oxford University Press. 1952.
13. Kubaschewski O. An empirical estimation of the Henrian constants of dilute metallic solutions. *High. Temp., High. Press.* 1981. Vol. 3. No. 4. Pp. 435–440.
14. Elliot D.F., Glazer M., Ramakrishna V. Thermochemistry of steelmaking processes, Moscow : Metallurgy, 1969. 252 p.
15. Novitsky L.A., Kozhevnikov I.G. Thermophysical properties of materials at low temperatures. Moscow : Mechanical Engineering, 1975. 216 p.
16. Kharchenko A.V., Kovalyov V.I., Lichkonenko N.V., Lyashenko R.P. Improvement of steelmaking control system “Master”. *Metallurgy*. 2019. Iss. 2(42). Pp. 11–15.
17. Sinyakov R.V., Kharchenko A.V. Automated heat projecting and control over BOF heat. *Metallurgical and Mining Industry*. 2018. No. 3. Pp. 14–26.

18. Kharchenko A.V., Sinyakov R.V. The Efficient Control of the BOF Process Under Conditions of Permanent Changing of the Technological Parameters. *Proc. The 4th European Steel technology and application Days (ESTAD-2019)*. 24–28 June 2019. Düsseldorf. Pp. 709.

Kharchenko Aleksandr, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences. Engineering Education and Scientific Institute after Yu.M.Potebnya, Zaporizhzhya National University

Lichkonenko Natalia, Senior Lecturer, Engineering Education and Scientific Institute after Yu.M. Potebnya, Zaporizhzhya National University

THERMODYNAMIC MIXING FUNCTIONS OF A MULTICOMPONENT LIQUID METAL AND SLAG

The work proposes a thermodynamic model of a multicomponent condensed phase applicable to metal and slag melts. The integral and partial thermodynamic mixing functions: Gibbs energy, enthalpy, entropy, heat capacity have been obtained using configurational statistical sum. Methods for estimating of model parameters using available data on activity coefficients and heats of mixing, Wagner interaction parameters have been suggested. Using binary Fe-Mn system as an example, the high accuracy of the calculation of the mixing thermodynamic functions of the metal phase in the entire concentration range has been shown. Mixing heat capacity has been shown to comply 3rd law of thermodynamics. Suggested thermodynamic model is already being used in steelmaking control system «Master» at metallurgical plant «Zaporizhstal», and in heat projecting and control system «DesigningMelt» at XuanSteel metallurgical works (PRC).

Keywords: thermodynamic model, enthalpy, entropy, heat capacity, mixing functions, statistical sum

Стаття надійшла 29.11.2021 р.

Терновий Юрій Федорович, професор, доктор технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-1078-4430
Лічконенко Наталія Володимирівна, старший викладач, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-7960-061X

ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ГАЗОВОГО РОЗПИЛЮВАННЯ РОЗПЛАВІВ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ МАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Розглядається можливість застосування методу газового розпилювання розплаву для одержання постійних магнітів на основі системи Fe-Nd-B. Показано, що в останні десятиріччя інтенсивно зростає обсяг виробництва ПМ на основі інтерметалідних сполук рідкоземельних металів із залізом. Магнітні властивості спечених ПМ зі сплавів Nd-Fe-B складним чином залежать від їх складу і структури, що, в свою чергу, визначаються способами їх одержання. Висвітлено можливості, переваги та недоліки різних способів виробництва магнітно-твердих матеріалів. Показано, що метод газового розпилювання за рахунок високих швидкостей розплаву в процесі охолодження дає змогу забезпечити для багатьох складнолегованих сплавів переохолодження, достатні для формування однорідного хімічного та структурно-фазового складу. Експериментально одержано зразки зі сплаву Fe-Nd-B за технологією, що включає виплавляння сплаву в індукційній печі, розпилювання одержаного розплаву нагрітим інертним газом, пресування порошку в орієнтованому магнітному полі, спікання та наступну термообробку. Наведені порівняльні результати вимірювань магнітних властивостей матеріалу на основі сплаву Fe-Nd-B свідчать, що оптимальною температурою підігріву газу можна вважати 523 К. Таким чином, використання порошку дрібних фракцій, одержаного за рахунок підігріву газу-енергоносія, для виробництва магнітопластів дозволяє підвищити рівень та стабільність магнітних властивостей постійних магнітів системи Fe-Nd-B.

Ключові слова: магнітно-твердий матеріал, інтерметалідна сполука, високо-швидкісне затвердіння розплаву, газове розпилювання порошку, гарячий газ, пресування, термообробка, магнітні властивості

Вступ. У наш час попит на постійні магніти, до яких відносяться магнітно-м'які, магнітно-тверді матеріали і магнітодіелектрики, стає дедалі більше. Застосування постійних магнітів (ПМ) замість електромагнітів дозволяє мініатюризувати прилади, створювати принципово нові конструкції, розширити області використання і знизити витрату електроенергії [1–3]. Особливо інтенсивно зростає обсяг виробництва магнітно-твердих матеріалів (МТМ) на основі інтерметалідних сполук рідкоземельних металів (РЗМ) з перехідними металами групи заліза [4]. МТМ з високим значенням залишкової намагніченості знаходять широке застосування в якості постійних магнітів у виробках електротехнічної, радіоелектронної, автомобільної, авіаційної та багатьох інших галузей промисловості, науки і техніки, медицини. Так, у період з 1983 по 2006 рр. промисловий випуск спечених ПМ і магнітопластів на основі сплавів системи Nd-Fe-B збільшився з меш ніж 1,0 т в 1983 р. до 150 тис. т в 2010 р. За останні десятиліття виробництво Nd-Fe-B-магнітів змінилося не тільки кількісно, але і якісно: розпочавшись в лабораторії, воно трансформувалося в самостійну індустрію в світовому бізнесі. У вартісних показниках виробництво Nd-Fe-B магнітів складає зараз близько 3,0 трлн дол. США, з них 2,44 трлн дол. США відноситься до спечених магнітів і 0,44 трлн дол. США – до магнітопластів [5].

Аналіз літературних даних. Магнітно-тверді матеріали є матеріалами, що володіють значною коерцитивною силою, високою залишковою магнітною індукцією і малою

магнітною проникністю [6]. Існує кілька груп МТМ, що використовуються при виробництві постійних магнітів – матеріали, що не деформуються, деформуються, оксидні, магніти на основі РЗМ тощо. Кожна з них має свої особливості і переваги серед інших. Основними лідерами за магнітними гістерезисними властивостями є матеріали на основі РЗМ, зокрема, сплави системи *Nd-Fe-B* [7].

Наукові дослідження нового магнітного матеріалу – *Nd-Fe-B* – розпочалися з 80-х рр. ХХ ст., а його широке застосування в промисловості – з 1984 р. Виробники шукали магнітний матеріал, що володів би такою ж магнітною енергією як і *Sm-Co*, але був би значно дешевшим.

Інтерметалідна сполука $Nd_2Fe_{14}B$ з тетрагональною кристалічною структурою з 68 атомами в елементарній комірці стало основою для створення постійних магнітів, які зараз мають найвищі значення магнітної енергії до 440 кДж/м³ (теоретична межа 512 кДж/м³) та остаточної індукції до 1,41 Тл [8]. Їх магнітна енергія у 8...10 разів вище, ніж у феритових магнітів, у 5...10 разів – ніж у магнітів класу альніко і в 2...3 разів – ніж *Sm-Co* магнітів. Магніти *Nd-Fe-B* володіють широким діапазоном робочих температур (від 233 К до 423 К), деякі їх різновиди можна використовувати до 473 К. Ще однією перевагою таких магнітів порівняно із феритами, альніко і іншими магнітними матеріалами є високі магнітні властивості за значно менших розмірах і вазі.

Відомі різні способи виробництва магнітно-твердих матеріалів:

- лиття-прокатка з розплавів з наступною термообробкою;
- виготовлення магнітів з швидко загартованих порошків і стрічок з нанокристалічною структурою [9–10];
- відцентрове розпилювання, високошвидкісне гартування з наступним пресуванням і спіканням в атмосфері аргону [11–12].

Проте під час одержання МТМ матеріалів методами прокатки різко падає коефіцієнт використання матеріалу, неможливо одержати магніти складної форми, знижується рентабельність виробництва. Методом лиття важко виготовити дрібні магніти масою до 200 г, особливо складної форми. Вихід придатної продукції під час лиття дрібних деталей становить всього 10...20%.

Найбільш поширеним методом екстракції з розплавів є високошвидкісне затвердіння розплаву (ВЗР), яке дає зойк одержувати з надвисокими швидкостями охолодження (до $10^6...10^8$ К/с) матеріали у вигляді безперервного волокна, стрічки або порошку лускатої, голчастої або іншої форми. Суть ВЗР полягає в короткочасному контакті розплавленого металу з краєм тепловідводного диска, що обертається з великою швидкістю. Гранулометричний склад і форма порошків цілком визначаються конфігурацією робочого краю тепловідводного диска [13].

Одним з перспективних методів одержання постійних магнітів можна вважати порошкову металургію, яка дає змогу одержувати вироби практично без припусків на обробку та забезпечити високі магнітні характеристики. Так, класична технологія порошкової металургії включає наступні основні операції: багатостадійне подрібнення магнітних сплавів до одержання частинок розміром 2...10 мкм; пресування порошків в магнітному полі за тиску 0,5...20 МПа; спікання пресовок за температурах 1343...1423 К; термообробка – відпал за температури 823...973 К та залишкове намагнічування в магнітному полі 20...70 кЕ залежно від складу постійного магніту [14].

Проте традиційна схема порошкової металургії (механічне подрібнення сплаву – пресування – спікання) в разі аморфних матеріалів, як правило, не може бути застосована через низьку стабільність таких сплавів.

Аморфний стан частинок сплавів системи $Nd-Fe-B$ може забезпечити газове розпилювання струменя розплаву, як більш технологічний і високопродуктивний метод. Метод газового розпилювання за рахунок високих швидкостей розплаву в процесі охолодження дає змогу забезпечити для багатьох складнолегованих сплавів переохолодження, достатнє для формування однорідного хімічного та структурно-фазового складу, аж до аморфного стану [15]. Це вигідно відрізняє зазначений метод від інших під час одержання напівфабрикатів РЗМ сплавів для виготовлення різних магнітних матеріалів.

Під час газового розпилювання з низьким тиском газу-енергоносія (1,0...1,7 МПа) для формування необхідної структури дисперговані краплі «змушують» ударятися о масивні кристалізатори. При цьому ЗРС-зразки формуються у вигляді флокенів з товщиною 1...6 мм [13]. Такі умови розпилювання дають змогу одержувати на флокенах сплаву системи $Nd-Fe-B$ $H_c = 5,0$ кЕ і $4\pi I_s = 6$ Тл. Збільшення тиску газу до 8 МПа гарантує умови охолодження, що забезпечують повну або часткову аморфізацію краплі розплаву під час її руху в газовому середовищі. ЗРС-частинки при цьому мають сферичну форму та розподіл за розмірами залежно від технологічних умов і складу розплаву.

Магнітні властивості спечених МТМ зі сплавів $Nd-Fe-B$ досить складним чином залежать від їх складу та структури [16]. Розміри цих частинок мають визначальне значення для магнітних властивостей матеріалів. Однією з головних причин змінювання фізичних і хімічних властивостей малих частинок в міру зменшення їх розмірів є зростання відносної частки «поверхневих» атомів, що знаходяться в інших умовах (координаційне число, симетрія локального оточення тощо), ніж атоми всередині об'ємної фази. З енергетичної точки зору зменшення розмірів частинки призводить до зростання ролі поверхневої енергії. В даний час відомо, що в наночастинках намагніченість на атом і магнітна анізотропія може бути помітно більше, ніж в масивному зразку, а відмінності в температурі Кюрі можуть скласти сотні градусів. Іншими словами, змінюючи розміри, форму, склад, будову наночастинок можна в певних межах управляти магнітними характеристиками матеріалів на їх основі [17].

Таким чином стабільно високий попит на високоенергетичні магніти і значна вартість імпортованих виробів зумовлюють необхідність проведення досліджень з розробки технологій одержання магнітів з заданим рівнем властивостей із сполук РЗМ-залізо-бор в результаті оптимізації технологічних параметрів.

Мета досліджень. Метою роботи було забезпечення одержання порошку більш дрібної фракції шляхом змінювання температури газу-енергоносія, та, за рахунок цього, підвищення рівня і стабільності магнітних властивостей виробів. Як було показано в роботі [18], Під час нагрівання газу-енергоносія, після утворення первинних крапель, на другій стадії, відбувається інтенсивна тепловіддача до газу та допускається динамічний вплив на краплі, що розширює факел розпилення, визначає нижчу імовірність зіткнення частинок під час кристалізації та сприяє вторинному дробленню крапель. Таким чином, використання гарячого газу для розпилення призводить і до зменшення середнього розміру частинок, і до зниження кількості дефектних гранул з сателітами, що дає змогу одержати більш ущільнені спресовані зразки.

Матеріали та методи досліджень. В умовах підприємства «УкрНДІспецсталь» виконано роботу з одержання порошкових сплавів системи $Nd-Fe-B$ за низьким тиском газу-енергоносія у вигляді сферичних частинок.

Головна частина досліджень. Для досягнення поставленої мети на першому етапі шихтову завалку (Fe, B) завантажували до індукційної печі та виплавляли в вакуумі, а перед появою рідкої ванни пічну камеру наповнювали аргоном до тиску

0,06...0,07 МПа, присаджували неодим (*Nd*) та продовжували плавку в інертному газовому середовищі. Перед зливанням металевого розплаву до металоприймача тиск в пічній камері та колоні розпилення зрівнювали до 0,10 МПа.

На другому етапі експерименту одержаний розплав розпилювали на установці розпилення рідкого металу УРЖМВ-3. Установка розпилювання складається з плавильного агрегату (індукційної печі), герметично з'єднаних металоприймача, камери розпилення та порошкоприймача. Установка також обладнана пристроєм для нагрівання інертного газу, що використовували для розпилення рідкого металу.

Розпилювання розплаву здійснювали підігрітим аргоном, температуру якого варіювали у межах 423...623 К. Розпилювання рідкого металу в порошок підігрітим інертним газом забезпечує одержання порошку більш дрібної фракції за рахунок збільшення швидкості газу-енергоносія та підвищення його в'язкості.

Одержаний порошок пресували на гідравлічному пресі зусиллям 250 т за тиску 100 МПа в орієнтуючому магнітному полі $H = 800$ кА/м. Далі здійснювали спікання в печі СНВЗ–1.3.1/1649 у вакуумі із залишковим тиском 0,0133 Па за температури 1323 К протягом 0,5 год., а потім охолоджували до температури навколишнього середовища зі швидкістю 100 К/хв.

Термообробку спечених виробів здійснювали в печі опору ПНВ-0,1 в середовищі аргону за температури 1863...1873 К протягом 0,5 год. із подальшим охолодженням до температури навколишнього середовища зі швидкістю 423 К/хв.

Аналіз результатів досліджень. Магнітні властивості виробів вимірювали на Холлівському коерциометрі з цілком замкнутим магнітним ланцюгом в полі до $H = 1600$ кА/м відповідно до ГОСТ 21559–76.

Для порівняння виготовили зразки зі сплаву *Fe-Nd-B* за способом, описаним у роботі [19], який включає виплавляння сплаву з шихти залізо-бор в вакуумі з присадкою неодиму, розпилювання одержаного розплаву в порошок ненагрітим інертним газом, пресування порошку в орієнтуючому магнітному полі, спікання та наступну термообробку.

Результати вимірювань властивостей виробів, виготовлених за описаною вище технологією, наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Властивості постійних магнітів системи *Fe-Nd-B*

Температура газу-енергоносія, К	Магнітні властивості			Механічні властивості	
	Коерцитивна сила H_c , кА/м	Залишкова індукція, Тл	Енергетичний добуток ($H_c \cdot B_r$), кДж/м	Мікро-твердість, ГПа	Межа міцності за стиску, МПа
1403	978...982	1,22...1,24	296...302	13...15	650...680
1423	990...1002	1,22...1,24	310...316	15...17	680...710
1523	1006...1018	1,22...1,24	318...324	16...18	700...740
1623	990...1002	1,22...1,24	310...316	15...17	680...710
1643	978...982	1,22...1,24	296...302	13...15	650...680
порівняльний зразок	978...982	1,22...1,24	296...302	13...15	650...680

З даних табл. 1 видно, що властивості магнітів, виготовлених за запропонованою технологією вище за властивості магнітів, виготовлених за порівняльним способом. Оптимальною температурою підігрівання газу можна вважати 1523 К. Вихід частинок сферичної форми за оптимальних параметрів складав 76%. Зменшення температури газу-енергоносія менше 423 К та підвищення вище 1623 К не призводить до помітного поліпшення властивостей постійних магнітів.

Таким чином, використання порошку дрібних фракцій, одержаного за рахунок підігріву газу-енергоносія, дає змогу підвищити властивості постійних магнітів системи *Fe-Nd-B*, зокрема, рівень та стабільність магнітних властивостей.

Виконані дослідження магнітних властивостей одержаних магнітопластів (наповнювач – епоксидна смола) з газорозпиленого порошку в початковому та відпаленому стані ($T > T_{кр}$) показують, що відпал істотно підвищує значення коерцитивної сили (H_c) дрібнодисперсних порошків, що, в першу чергу, пов'язано з кристалізацією аморфного стану та формуванням фази $Nd_2Fe_{14}B$ з розміром зерна 0,1...1,0 мкм. Так, відпал за температури 773...973 К підвищує коерцитивну силу в середньому в чотири рази.

Висновки. Запропоновано технологічні параметри розпилювання, що дають змогу одержати газорозпилені порошки системи *Nd-Fe-B* дрібних фракцій з оптимальними магнітними властивостями. Встановлено, що під час підігріву газу-енергоносія до 523 К вихід частинок сферичної форми складав 76%.

Порошки системи *Nd-Fe-B* знайшли застосування як магнітно-твердий матеріал для виробництва високоенергетичних постійних магнітів для мікродвигунів, малогабаритних електронних приладів, вимірювальних приладів тощо. Такі магнітопласти відрізняються високим ступенем точності й однорідності магнітних характеристик.

Бібліографічний перелік

1. Розин П.А., Акимов А.В. Применение магнитотвердых материалов в электрических машинах на транспортных средствах. *Известия МГТУ «МАМИ». Серия: Транспортные средства и энергетические установки.* 2014. № 2(20). Т. 1. С. 12–18.
2. Кондратьев В.Б. Глобальный рынок редкоземельных металлов. *Горная промышленность.* URL: <https://mining-media.ru/ru/article/ekonomicheskoe/12742-globalnyj-rynok-redkoze-melnykh-metallov>
3. Перминов Ю.Н., Коханевич В.П., Перминова С.Ю., Бабийчук А.В., Литовчук Ю.В. Применение постоянных магнитов в горнодобывающей, электротехнической и других отраслях промышленности. *Возобновляемая энергетика.* 2018. № 1(52). URL: <http://amtc.ru/upload/primeneniye-pm-v-promyshlennosti.pdf>
4. Харт У.Г. Тенденция развития и структура мирового рынка постоянных магнитов со связующими. *Тезисы докладов XIII Международной конференции по постоянным магнитам.* 25–29.09.2000. Суздаль. 2000. С. 18–19.
5. Савченко А.Г., Менушенков В.П. Основные направления развития высокоэнергетических редкоземельных постоянных магнитов и технологий их производства в XXI веке. *Сборник тезисов конференции «Магниты и магнитные системы» Международного военно-технического форума «АРМИЯ-2016».* Москва, 2016. С. 34–36.
6. Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. Москва : Металлургия, 1989. 496 с.
7. Гиршов В.Л., Котов С.А., Цеменко В.Н. Современные технологии в порошковой металлургии. С-Пб. : Изд-во политехн. ун-та, 2010. 385 с.
8. Кекало И.Б., Менушенков В.П. Быстрозакаленные магнито-твердые материалы системы Nd-Fe-B. Москва : МИСиС, 2000. 118 с.
9. Мутников Н.В., Демин В.Б., Зеткин А.М. Магнитные свойства и микроструктура порошков Nd-Fe-B, полученных обработкой сплава в водороде. *Физика металлов и металловедение.* 1994. Том 77. Вып. 6. С. 53–59.
10. Митин Б.С., Васильев В.А. Получение аморфных и микроструктурных материалов. Москва : ВИЛС, 1984. С. 32–37.
11. Железный М.В., Щетинин И.В., Базлов А.А., Занаева Э.Н. Структура и магнитные свойства сплавов $(Nd_{1-x}Ce_x)Fe_{11}Ti$ (где $0 \leq x \leq 0,3$), полученных методом закалки из жидкого состояния. *Сборник трудов XXIII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах».* 30.06.–5.07.2018, Москва. С. 54–55.
12. Groat J.J. Current Status of Rapidly Solidified Nd-Fe-B Permanent Magnets. *13-Jnt. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications.* 11–14.09.1994. Birmingham. P. 65–87.

13. Терновой Ю.Ф., Пашетнева Н.Н., Воденников С.А. Полуфабрикаты и изделия из распыленных металлических порошков. Запорожье : Издательство ЗГИА, 2010. 184 с.
14. Ветлугин Д. А., Софронов В. Л. Получение постоянных магнитов на основе Ne-Fe-B. *Отраслевая научно-практическая конференция «Технология и автоматизация атомной энергетики» ТAAЭ-2006*. С. 88.
15. Савин В.В., Терновой Ю.Ф. Перспективы применения газового распыления расплава многокомпонентных РЗМ-содержащих сплавов адсорбентов водорода и магнитных материалов. *Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов* : тезисы докладов X Международной конференции. 22–28.09.2017, Судак. Киев : ИПМ НАНУ, 2007. С. 1100–1101.
16. Мишин Д.Д. Магнитные материалы. Москва : Высшая школа, 1981. 335 с.
17. Брехаря Г.П., Васильева Е.А., Конев Н.Н. Структура и магнитные свойства легированных Fe-Nd-B сплавов, закаленных из жидкого состояния. *Физика металлов и металловедение*. 1990. Т. 5. № 11. С. 63–66.
18. Терновий Ю.Ф., Лічконенко Н.В. Про вплив температури газу та розплаву на розміри мікрогранул за газовим розпиленням. *Металургія*. 2020. Вип. 1. С. 27–35.
19. Способ получения порошковых потонных магнитов системы Fe-Nd-B : пат. 42901 СССР : МПК H01F1/032 B22F3/24 B22F1/00. № заявки 4870952; заявл. 01.10.1990; опубл. 15.11.2001.

References

1. Rozin P.A., Akimov A.B. Primenenie magnitotverdykh materialov v elektricheskikh mashinakh na transportnykh sredstvakh. *Izvestiya MGTU "MAMI". Seriya: Transportnye sredstva i energeticheskie ustanoki*. 2014. No 2(20). T. 1. S. 12–18.
2. Kondratev V.B. Globalnyy rynek redkozemelnykh metallov. *Gornaya promyshlennost*. URL: <https://mining-media.ru/ru/article/ekonomicheskoe/12742-globalnyj-rynok-redkozemelnykh-metallov>
3. Perminov Yu.N., Kokganeich V.P., Perminova S.Yu., Babiychuk A.V., Litochuk Yu.V. Primenenie postoyannykh magnitov v gornodobyvayucshyey, elektrotekhnicheskoy i drugikh otraslyakh promyshlennosti. *Ozobnovlyаемая энергетика*. 2018. No 1(52). URL: <http://amtc.ru/upload/primenenie-pm-v-promyshlennosti.pdf>
4. Khart U.G. Tendentsiya i struktura mirivogo runka postoyannykh magnitov so syazuyucshimi. *Tezisy dokladov XIII Mezhunarodnoy konferentsii po postoyannym magnitam*. 25–29.09.2000. Suzdal, 2000. S. 18–19.
5. Savchenko A.G., Menushenkov V.P. Osnovnye napravleniya razvitiya vysokoenergeticheskikh redkozemelnykh postoyannykh magnitov i technologii ikh proizvodstva v XXI veke. *Sbornik tezisov konferentsii "Magnity i magnitnye sistemy" Mezhdunarodnogo voenno-technicheskogo foryuma "Armiya-2016"*. Moskva, 2016. S. 34–36.
6. Kekalo I.B., Samarin B.A. Fizicheskoe metalloedenie pretsizionnykh splavov. Splavy s oosobymi magnitnymi svoystvami. Moskva : Metallurgiya, 1989. 496 s.
7. Girshov V.L., Kotov S.A., Tsemenko B.N. Sovremennyye tekhnologii v poroshkovoy metallurgii. S-Pb. : Izd-o politekh. un-ta, 2010. 385 s.
8. Kekalo I.B., Menushenkov V.P. Bystrozakalennyye magneto-tverdyye materialy sistemy Nd-Fe-B. Moskva : MISiS, 2000. 118 s.
9. Mutnikov N.V., Demin V.B., Zetkin A.M. Magnitnyye svoystva i mikrostruktura poroshkov Nd-Fe-B, poluchennykh obrabotroy splava v vodorode. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1994. T. 77. Вып. 6. S. 53–59.
10. Mitin B.S., Vasilev V.A. Poluchenie amorfnykh i mikrokristallichesikh materialov. Moskva : VILS, 1984. S. 32–37.
11. Zheleznyy M.V., Schetinin I.V., Bazlov A.A., Zanaeva E.N. Struktura i magnitnyye svoystva splavov $(Nd_{1-x}Ce_x)Fe_{11}Ti$ (gde $0 \leq x \leq 0,3$), poluchennykh metodom zakalki iz zhidkogo sostoyaniya. *Sbornik trudov XXIII Mezhunaradnoy konferentsii "Novoe v magnetiz i magnitnykh materialakh"*. 30.06.-5.07.2018, Moskva. S. 54-55.
12. Groat J.J. Current Status of Rapidly Solidified Nd-Fe-B Permanent Magnets. *13-Jnt. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications*. 11–14.09.1994. Birmingham. P. 65–87.
13. Ternovoy Yu.F., Pashetneva N.N., Vodennikov S.A. Polufabrikaty i izdeliya iz raspylenykh metallicheskh poroshkov. Zaporozhe : Izdatelstvo ZGUA, 2010. 184 s.
14. Vetlugin D.A., Sofronov V.L. Poluchenie posoyannykh magnitiv na osnove Ne-Fe-B. *Otraslevaya nauchno-prakticheskaya konferentsia "Tekhnologiya i avtomatizatsiya atomnoy energetiki" TAAE*. 2006. S. 88.

15. Savin V.B., Ternovoy Yu.F. Perspektivy primeneniya gazovogo raspyleniya rasplava mnogo-komponentnykh RZM-soderzhasch splavov adsorbentov vodoroda i magnitnykh maaterialov. *Vodorodnoe materialovedenie i khimiyananomaterialov* : tezisy dokladov X Mezhdunarodnoy konferentsii. 22–28.09.2017, Sudak. Kiev : IPM NASU. 2007. S. 1100–1101.

16. Mishin D.D. Nagnitnye materialy. Moskva : Vysshaya shkola, 1981. 335 s.

17. Brekharya G.P., Vasileva E.A., Konev N.N. Struktura i magniynye svoystva legirovannykh Fe-Nd-B splavov, zakalennykh iz zhidkogo sostoyanya. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1990. T. 5. No. 11. S. 63–66.

18. Ternovoy Yu.F., Lichkonenko N.B. Pro vplyv temperatury rozplyay na pozmiy mikrogranul za gazoym rozpylennym. *Металургія*. 2020. Выр. 1. S. 27–35.

19. Spocib otrbmannya poroshkovykh postiynykh magnitiv systemy Fe-Nd-B : pat. 42901 USSR : MPK H01 F1/032 B 22F3/24 B 22F1/00. No zayaky 4870952; zayal. 01.10.1990; opubl. 15.11.2001.

Ternovyy Yuri, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporozhe National University

Lichkonenko Natali, Senior Lecture, Zaporozhe National University

THE APPLICATION OF MELTS GAS SPRAYING TECHNOLOGY FOR OBTAINING MAGNETIC MATERIALS

The possibility of applying the method of gas spraying of the melt to obtain permanent magnets based on the Fe-Nd-B system is considered. It is shown that in recent decades the volume of PM production based on intermetallic compounds of rare earth metals with iron has been growing intensively. The magnetic properties of sintered PM from Fe-Nd-B alloys depend in a complex way on their composition and structure, which, in turn, are determined by the methods of their production. The possibilities, advantages and disadvantages of different methods of production of magnetically hard materials are highlighted. It is shown that the method of gas spraying due to high melt velocities in the cooling process makes it possible to provide for many complex-alloyed alloys supercooling sufficient for the formation of a homogeneous chemical and structural-phase composition. Samples of Fe-Nd-B alloy were experimentally obtained by a technology that includes smelting the alloy in an induction furnace, spraying the obtained melt with heated inert gas, pressing the powder in an orienting magnetic field, sintering and subsequent heat treatment. The presented comparative results of measurements of magnetic properties of material based on Fe-Nd-B alloy show that the optimal gas heating temperature can be considered 523 K. Thus, the use of fine powder obtained by heating energy gas for the production of magnetoplastics allows to increase the level and stability of magnetic properties of permanent magnets of the Fe-Nd-B system.

Keywords: magnetically hard material, intermetallic compound, high-speed melt curing, gas powder spraying, hot gas, pressing, heat treatment, magnetic properties

Стаття надійшла 02.11.2021 р.

Нетяга Антон Володимирович, інженер, Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАНУ
Кусков Юрій Михайлович, начальник відділу, доктор технічних наук, Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАНУ

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ МЕТАЛЕВОЇ ВАННИ ПІД ЧАС ЕЛЕКТРОШЛАКОВОГО НАПЛАВЛЕННЯ В СТРУМОПІДВОДНОМУ КРИСТАЛІЗАТОРІ

Відмічено можливість одержання дрібнозернистого наплавленого металу під час електрошлакового наплавлення в струмопідводному кристалізаторі. Виконано аналіз впливу електромагнітної дії на кристалізацію рідкого металу в споріднених технологіях зварювання, наплавлення та переплавки, а також безперервного розливання сталі. Встановлена відсутність єдиної думки про механізм кристалізації металу в таких умовах. На підставі вивчення істотних гіпотез запропоновано механізм підвищення дискретності металу, наплавленого в струмопідводному кристалізаторі таким, що об'єднує як теплофізичний компонент кристалізації, так і магнітну субстанцію, як самостійний елемент дії.

Ключові слова: електрошлакове наплавлення, струмопідводний кристалізатор, металева ванна, кристалізація рідкого металу, електромагнітна дія

Г.В. Ксендик, розробник ідеї та базової конструкції струмопідводного кристалізатора (СПК), надавав велике значення спроможності кристалізатора забезпечувати обертання шлакової ванни в горизонтальній площині. Одна з його статей так і має назву «Струмопідводний кристалізатор, що забезпечує обертання шлакової ванни» [1].

Надалі питанням обертання шлакової та металевої ванн в СПК було надано особливу увагу. Виконано оцінку можливості його виникнення під час електрошлакового наплавлення не лише на змінному струмі промислової частоти, але і за його зниженій частоті, а також у разі використання постійного струму [2].

Експериментально було підтверджено визначальний вплив робочого струму наплавлення на виникнення обертального ефекту в шлаковій ванні [3].

Зазвичай як позитивний вплив магнітного обертання в СПК розглядаються послаблення руйнівної дії мікродуг (електроерозія) на межі шлак – стінка кристалізатора, досягнення вирівнювання температури та фізико-хімічних властивостей шлакової ванни, одержання рівномірного розподілу дробу (у разі застосування дискретної наплавлювальної присадки) за периметром кристалізатора. Окрім того, встановлено, що обертання шлакової ванни сприяє прискоренню процесів теплообміну між шлаком і дробом, а також збільшенню відносної маси шлаку, який взаємодіє з нею, внаслідок чого інтенсифікуються процеси рафінування наплавленого металу. У разі кільцевого електрошлакового наплавлення (ЕШН) обертання шлакової ванни в горизонтальній площині до певної міри зменшує коливання проплавлення за периметром заготовки [4].

Таким чином, під час ЕШН у струмопідводному кристалізаторі електромагнітна дія на шлакову та металеву ванни, в основному, розглядається як технічний прийом, що забезпечує стабільність електрошлакового процесу та досягнення якісного з'єднання головного і наплавленого металів. Вплив такого типу зовнішньої дії на метал, що кристалізується, під час ЕШН у СПК практично не вивчався.

Метою роботи є оцінка впливу електромагнітного обертання шлакової (металевої) ванни на структуроутворення наплавленого металу та, найголовніше, запропонувати пояснення причин цього впливу.

Одна з перших спроб дослідження впливу обертання шлакової ванни на кристалізацію наплавленого металу в СПК була викладена в роботі [5]. Показаний загальний характер змінювання макроструктури наплавленого металу залежно від швидкості обертання шлакової ванни без якісної оцінки з точки зору вибору оптимальної швидкості обертання ванни, що забезпечує одержання металу з дрібнозернистою структурою. При цьому швидкість обертання змінювали від 20...25 об./хв до 72 об./хв.

Оптимізацію величини кутової швидкості обертання для одержання металу з більш дискретною структурою таї рівномірним її розподілом щодо поперечного перерізу наплавленого шару розглянуто в роботах [6; 7].

Було встановлено, що для різних типів чавунів оптимальна швидкість обертання може дещо відрізнятись. Так, під час наплавлення нелегованого чавуну навіть невеликі кутові швидкості (40...50 об./хв) дає змогу одержувати більш дисперсну структуру сплаву з приблизно однаковою мікротвердістю структурних складових за перерізу шару в порівнянні з ЕШН без обертання ванни [6]. Для підвищення дисперсності наплавленого високохромистого чавуну бажано використовувати вищі швидкості обертання – до 70...100 об./хв [7].

Для розуміння причин такого впливу обертання шлакової ванни на процеси структуроутворення наплавленого металу слід розглянути результати досліджень щодо магнітного управління кристалізацією рідкого металу в споріднених електрошлакових технологіях (ЕШЗ, ЕШН, ЕШП) і технологіях литва, що використовують для формування металу водоохолоджувані пристрої – кристалізатори (безперервне розливання сталі).

У одній з перших робіт, присвячених перемішуванню шлакової та металеві ванн за електрошлаковим процесом з примусовим електромагнітним обертанням [8], було відзначено, що за певних умов спостерігається невелике подрібнення стовпчастих кристалітів, без пояснення причин такого явища.

У експериментах, виконаних приблизно у ті ж роки, на заводі «Електросталь» [9], навпаки, стверджувалося, що за накладенням постійного магнітного поля від окремого джерела постійного струму ніяких змінювань у величині зерна електрошлакового металу не спостерігали. Хоча трохи пізніше ті ж дослідники одержали інші результати [10]. При цьому подрібнення структури вони пояснювали рухом розплаву, який скорочує час зародження центрів кристалізації та впливає на швидкість зростання кристалітів. Автори також вважають, що не можна недооцінювати вплив на подрібнення структури та нових центрів кристалізації, кристалітів, що утворюються в результаті ломання, під час руху металу у ванні.

За даними І.П. Трочуна і В.П. Черниша [11] найкращі результати з точки зору подрібнення структури в процесі ЕШП виходять під час коливального характеру руху металеві ванни. Найбільш вірогідним є механізм подрібнення, за їх уявленнями, пов'язаний з кавітацією.

Цікаві матеріали представлені у роботі [12] щодо переплавляння на змінному струмі із зовнішнім постійним магнітним полем, різного типу матеріалів. Металографічні дослідження показали, що застосування магнітного поля призвели до подрібнення та зменшення негомogeneousності та первинної структури металу зливка. При цьому дисперсність структури та її однорідність зростають у міру збільшення магнітної індукції. Фізичний сенс цих змінювань не показаний.

Як видно з аналізу, відносно невеликої кількості способів дії електромагнітних полів на кристалізацію рідкого металу, в більшості випадків пропонується тільки констатація факту – відбувається подрібнення структури металу. Якщо виключити з розгляду імпульсні та реверсивні способи накладення магнітних полів (що відповідає ЕШН

в СПК), коли на кристалізацію рідкого металу можуть впливати як механізми гідравлічної, так і теплової дії, то головним чинником подрібнення слід визнати ломання зростаючих кристалітів під час руху всього об'єму рідкого металу, або його окремих шарів відносно зростаючих у ній кристалітів.

Враховуючи те, що під час ЕШН в СПК за діаметрів кристалізатора приблизно до 150...200 мм кутова швидкість обертання шлакової ванни в більшості випадків не перевищує 40...60 об./хв важко представити в цих умовах активне ломання кристалітів і формування на підставах уламків, що утворюються, нових центрів кристалізації.

Цікавішим представляється погляд на процес кристалізації безперервно відливаного зливка під впливом слабких магнітних полів [13]. Застосування таких полів, мабуть, найбільш відповідає умовам виконання ЕШН у СПК. При цьому автори виходять з наступних міркувань, стан металу перед фронтом твердіння значно впливає на процес кристалізації та структуру литого металу. У зв'язку з переохолодженням розплаву перед фронтом кристалізації будова твердої фази поширюється і в рідину, що є безпосередньо прилеглою до твердої фази. Шар розплаву перед фронтом твердіння певної товщини називається областю «структурної дифузії». Слабкі магнітні поля, хоча і не спричинюють перемішування розплаву, проте помітно впливають на параметри процесу кристалізації. Це, мабуть, пов'язано із змінюванням за впливом магнітного поля параметрів області «структурної дифузії». Область можна представити як двофазну, таку, що містить кристалічні зародки із структурою твердої фази поблизу температури твердіння. У двофазній зоні існує тільки один шар зародків. У зв'язку з цим вплив магнітного поля на область «структурної дифузії» можна представити як вплив на зародки двофазної зони, які є парамагнітними. На парамагнітний зародок, поміщений в поле соленоїда, діє сила, що примушує його перемішатися. Із збільшенням швидкості видалення зародка з двофазної зони, зменшується протяжність області «структурної дифузії» та, отже, знижується швидкість зростання зародків.

Існує і простіше пояснення процесів подрібнення структури металу під впливом електромагнітного поля [14]. Автори, само магнітне поле оцінюють інакше, ніж зазвичай. Загальноприйняте магнітне поле в електромагнітних технологіях розглядати як середовище, необхідне для збудження сил в розплаві. Але їх багаторічний досвід роботи дає змогу розглядати магнітне поле як субстанцію, що активно впливає на процес кристалізації сплавів. Зокрема, в сплаві відбувається зниження температури початку процесу первинної кристалізації та їх прискорення з явно вираженою рейфлексенцією, що в сукупності свідчить про змінювання теплофізичних умов кристалізації розплаву за дією магнітного поля.

Висновки.

1. До теперішнього часу немає єдиної думки про механізм формування структури металу за умов дії магнітних полів.

2. Незважаючи на наявність відносно слабких магнітних полів, що виникають під час ЕШН у СПК, вдається досягати значного подрібнення структури наплавленого металу.

3. На підставі аналізу існуючих механізмів кристалізації рідкого металу в умовах електромагнітної дії для металу, що формується під час ЕШН у СПК, можна запропонувати механізм, що об'єднує як теплофізичний компонент кристалізації, так і магнітну субстанцію, як самостійний елемент дії.

Бібліографічний перелік

1. Ксендзык Г. В. Токоподводящий кристаллизатор, обеспечивающий вращение шлаковой ванны. *Специальная электрометаллургия*. 1975. Вып. 27. С. 32–40.

2. Томиленко С.В., Кусков Ю.М. Применение постоянного тока и переменного пониженной частоты при наплавке в секционных токоподводящих кристаллизаторах. *Сварочное производство*. 2002. № 2. С. 22–24.
3. Кусков Ю.М., Соловьев В.Г. Экспериментальное изучение вращения шлаковой и металлической ванн при электрошлаковом процессе в токоподводящем кристаллизаторе. *Автоматическая сварка*. 2018. № 7. С. 41–44.
4. Кусков Ю.М., Скороходов В.Н., Рябцев И.А., Сарычев И.С. Электрошлаковая наплавка. Москва : Наука технологии, 2001. 180 с.
5. Томиленко С.В., Кусков Ю.М., Ус В.И. Устройство электромагнитного перемешивания для токоподводящих кристаллизаторов, обеспечивающее регулируемое вращение шлаковой ванны. *Проблемы специальной электрометаллургии*. 1993. № 3. С. 16–18.
6. Кусков Ю.М., Богайчук И.Л., Фесенко М.А. О возможности передачи при электрошлаковой наплавке параметров структуры в системе дискретный наплавочный материал – наплавочный металл. *Электрометаллургия*. 2021. № 4. С. 30–37.
7. Кусков Ю.М., Богайчук И.Л., Фесенко М.А. Влияние размера наплавочной дроби и технологических параметров электрошлаковой наплавки на структурообразование наплавленного высокохромистого чугуна. *Электрометаллургия*. 2021. № 7. С. 12–18.
8. Дудко Д.А., Рублевский И.Н. Электромагнитное перемешивание шлаковой и металлической ванн при электрошлаковом процессе. *Автоматическая сварка*. 1960. № 9. С. 12–16.
9. Дружинина Н.П., Клюев М.М., Розанов Д.П., Топилин В.В. Электромагнитное вращение жидкой ванны при электрошлаковом переплаве. *Черная металлургия* : бюллетень НТИ. 1963. № 3. С. 38–40.
10. Топилин В.В., Клюев М.М., Фомичева Н.П., Гребцов Ю.Г. Измельчение макроструктуры слитков при электрошлаковом переплаве сплавов. *Специальная. электрометаллургия*. 1968. № 1. С. 23–28.
11. Трочун И.П., Черныш В.П. Магнитное управление кристаллизацией при электрошлаковом процессе. *Сварочное производство*. 1965. № 11. С. 3–5.
12. Муграш М., Чаус А.С. Использование магнитного поля при электрошлаковом переплаве стали. *Физика и химия обработки материалов*. 1998. № 2. С. 99–107.
13. Видов С.В., Вишнарев А.Ф., Зверев Б.Ф. Воздействие слабых магнитных полей на процесс кристаллизации металла. *Сталь*. 1993. № 11. С. 18–22.
14. Муграш М., Чаус А.С., Покусова М. Непрерывное литье стальных заготовок с перемешиванием расплава в кристаллизаторе и слитке. *Физика и химия обработки материалов*. 1999. № 5. С. 96–103.

References

1. Ksendzyk G.V. Tokopododyacshy kristallizator, obespechiayucshi vracshenie shlakovoi vannы. *Spetsialnata rlrktrometallurgya*. 1975. Is. 27. S. 32–40.
2. Tomilenko S.V., Kuskov Yu.M. Primenenie postoyannogo toka i peremennogo ponizheniya chatoty pri naplavke v sektsonnykh tokopodvodyacsh kristallizatorakh. *Svarochnoe proivodstvo*. 2002. No. 2. P. 22–24.
3. Kuskov Yu.M., Solovev V.G. Eksperimentalnoe izuchenie vracsheniya shlakovoy i metallicheskoy vann pri elektroshlakovom protsesse v tokopodvodyacshem kristallizatore. *Atomaticheskaya svarka*. 2018. No 7. S. 41–44.
4. Kuskov Yu.M., Skorokhodov V.N., Ryabtsev I.A., Sarychev I.S. Elektroshlakovaya naplavka. Moskva : Nauka tekhnologii, 2001. 180 s.
5. Tomilenko S.V., Kuskov Yu.M., Us V.I. Ustrojstvo elektromagitnogo peremeshivaniya dlya tokopodvodyacshikh ktistalizatorakh, obespechivayucshee reguliruемое vrashenie shlakovoy vannы. *Problemy spetsalnoy rlrktrometallurgii*. 1993. No. 3. S. 16–18.
6. Kuskov Yu.M., Bogajchuk I.L., Fesenko M.A. O vozmozhnosti peredachi pri elektroshlakoi naplake parametrov struktury v sisteme diskretnyi naplavochnyi material – naplavochnyi metall. *Tlektomeyallurgya*. 2021. No. 4. S. 30–37.
7. Kuskov Yu.M., Bogajchuk I.L., Fesenko M.A. Vliyanie razmera naplavochnoi drobi i tekhnologicheskikh parametrov elektroshlakovoi naplavki na strukturoobrazovanie naplavlennogo vysokokhromistogo chuguna. *Elektrometallyrgiya*. 2021. No. 7. S. 12–18.
8. Dudko D.A., Rublevski I.N. Elektromagitnoe peremeshivanie shlakovoi i mrtallichesoi vann pri elektroshlakovom protsesse. *Avtomaticheskaya svarka*. 1960. No. 9. S. 12–16.

9. Druzhinina N.P., Klyuev M.M., Rozanov D.P., Topilin V.V. Elektromagnitnoe vraschenie zhidkoi vanny pri rektroshlakovvom pereplave. *Chernaya metallurgiya* : byuleten NTI 1963. No. 3. S. 38–40.
10. Topilin V.V., Klyuev M.M., Fomicheva N.P., Grebtsov Yu.G. Izmelchenie makrostruktury slitkov pri elektroshtakovom peteplave splavov. *Spetsilnaya elektrometallurgiya*. 1968. No. 1. S. 23–28.
11. Trochun I.P., Chernysh V.P. Magnitnoe upravlenie kristallizatsiej pri elektroshtakovom protsesse. *Svarochnoe proizvodstvo*. 1965. No. 11. S. 3–5.
12. Mutrash M., Chaus A.S. Ispolzovanie magnitnogo polya pri elektroshtakovom pereplave stali. *Fizika i chimiya obrabotki materialov*. 1998. No. 2. S. 99–107.
13. Vidov S.V., Vishnarev A.F., Zverev B.F. Vozdejstvie slabykh magnitnykh polej na protsess krstallzatsii metalla. *Stal*. 1993. No. 11. S. 18–22.
14. Mugrash M., Chaus A.S., Pokusova M. Nepreryvnoe lite stalnykh Hzagotovok s peremeshivaniem rasplava v kristallizapore i slitke. *Fizika i chimiya obrabotki materialov*. 1999. No 5. S. 96–103.

Netyaga Anton, Engineer, Institute of Electric Welding after E.O. Paton NASU

Kuskov Yuri, Department Head, Doctor of Technical Sciences. Institute of Electric Welding after E.O. Paton NASU

FEATURES OF CRYSTALLIZATION FOR METALLIC BATH DURING ELECRTOSLAG BUILDING-UP IN CURRENT-CARRYING CRYSTALLIZER

There is noted possibility of fine-grained built-up metal receipt during electro-slag building-up in current-carrying crystallizer. The analysis of influence of the electromagnetic action on crystallization of liquid metal in congenial technologies of welding, building-up and meltback, and also continuous pouring of steel is executed. There is set vacuity of only mind about the mechanism of crystallization of metal in such conditions. On the base of substantial hypotheses study the mechanism of increase for metal discreteness, built-up in current-carrying crystallizer such, which united both the thermophysical component of crystallization and magnetic substance as an independent element of action is offered.

Keywords: electro-slag building, current-carrying crystallizer, metallic bath, crystallization of liquid metal, electromagnetic action

Стаття надійшла 02.11.01 р.

УДК 536:54.143:541.135

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2021-2-05>

Малишев Віктор Володимирович, професор, доктор технічних наук, Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», ORCID: 0000-0003-2756-3236

Габ Ангеліна Іванівна, доцент, кандидат хімічних наук, Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», ORCID: 0000-0003-3162-7159

Шахнін Дмитро Борисович, доцент, кандидат хімічних наук, Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», ORCID: 0000-0001-9657-8621

Нестеренко Тетяна Миколаївна, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет ORCID: 0000-0001-7900-8512

Румянцев Володислав Ростиславович, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет ORCID: 0000-0003-3182-2536

Лічконенко Наталія Володимирівна, старший викладач, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-7960-061X

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ СИНТЕЗУ ТУГОПЛАВКИХ СПЛУК

На основі аналізу класифікації методів синтезу тугоплавких сполук та відповідності принципів адекватності вихідних компонентів і типу хімічних реакцій (кінетичного механізму). Запропоновано класифікацію методів синтезу таких сполук. Вона включає шість методів: прямий синтез з елементів; синтез з розчинів у розплавах; металотермічне відновлення оксидів металів; відновлення оксидів та інших сполук неметалами та їхніми сполуками; газофазний синтез; електроліз розплавів і розчинів у розплавах. Виокремлено сутність, переваги та недоліки кожного методу. Головними перевагами прямого синтезу з елементів є можливість одержання значної кількості вогнетривких сполук і коротка тривалість процесу, а недоліком – складність одержання точного складу сполуки. Головними перевагами синтезу з розчинів у розплавах є простота процесу синтезу та можливість одержання сполук певного внеску, а недоліками – низький вихід продукту та вартість коштовних розчинників.

Ключові слова: методи синтезу, тугоплавкі сполуки, кінетичний механізм реакцій, класифікація, показники, технології

Вступ. Прийнято вважати, що тугоплавкими є сполуки з температурою плавлення вище температури плавлення заліза (1808 К). До тугоплавких сполук перехідних металів відносять двокомпонентні сполуки з бором, вуглецем, кремнієм, азотом і киснем з температурою плавлення вище 1773...1873 К. Певною мірою до них можуть бути також віднесеними сульфідні, селенідні, фосфідні та деякі інші сполуки перехідних металів. Тугоплавкі матеріали мають унікальні фізичні властивості (електричні, механічні, теплові), що забезпечує їх використання для розробки нової техніки.

Розвиток сучасного матеріалознавства пов'язаний з потребою у нових матеріалах для машинобудування, електроніки, космосу, атомної енергетики, металургійної та хімічної промисловості, причому більшість проблем у цих галузях може бути вирішено лише завдяки використанню нових тугоплавких матеріалів. Серед них є матеріали, які виготовляють зі сполук з унікальними властивостями.

За зазначенням тугоплавкі матеріали можна класифікувати за такими групами [1; 2]:
– конструкційні, жароміцні, інструментальні, триботехнічні, що характеризуються високими механічними властивостями (механічна міцність, жароміцність, твердість, ударна в'язкість, термічна стійкість);

– провідники, напівпровідники, діелектрики, магнітні, емісійні, що мають електропровідність від металевої, яка зменшується за збільшенням температури, до провідності діелектриків, яка збільшується під час зростання температури. До них також відносять (апаратура для плавлення, випаровування металів і сплавів та зварювання); матеріали з особливими магнітними властивостями і матеріали з високими емісійними властивостями для холодних катодів (апаратура реєстрації та передачі інформації) та термокатодів – матеріали з особливими тепловими властивостями, що характеризуються заданими коефіцієнтами теплового розширення, унікальною теплопровідністю та теплоємністю;

– матеріали спеціального призначення, що мають унікальні спеціалізовані властивості: каталізатори, сорбенти газів (гетери), корозійностійкі матеріали.

Мета роботи – запропонувати класифікацію методів синтезу тугоплавких сполук, здійснити їх порівняльну характеристик та передбачити шляхи розвитку напрямків методів синтезу.

Головна частина Існуючі основні методи синтезу тугоплавких сполук досить повно класифіковані у роботах [3–7]. На основі аналізу цих класифікацій та відповідності принципів адекватності вихідних компонентів і типу хімічних реакцій можна запропонувати трохи відмінну класифікацію методів синтезу (рис. 1):

- прямий синтез з елементів;
- синтез з розчинів у розплавах;
- металотермічне відновлення оксидів металів;
- відновлення оксидів та інших сполук неметалами та їхніми сполуками;
- газофазний синтез;
- електроліз розплавів і розчинів у розплавах (високотемпературний електрохімічний синтез).



Рисунок 1 – Схема класифікації основних методів одержання тугоплавких сполук металів IV–VI груп

Сутність прямого синтезу з елементів полягає в здійсненні реакції між перехідними металами IV–VI груп і неметалами (*B, C, Si, N, O*) за різним фазовим станом компонентів

(газоподібним, рідким і твердим). При цьому перехідні метали, і неметали можуть виступати як відновник та окисник. Основні показники існуючих способів (сплавлення, спікання, гаряче пресування, насичення) здійснення методу прямого синтезу боридів, карбідів, силіцидів і нітридів такі: температура синтезу – 2373...4073 К; атмосфера – вакуум, інертний газ, водень; тривалість процесу – від кількох хвилин до двох годин. У промисловості метод застосовують для сплавлення карбіду вольфраму, дугового сплавлення та спікання (насичення) всіх класів сполук, гарячого пресування вищих боридів, карбідів і силіцидів.

Переваги методу: можливість одержання великої кількості тугоплавких сполук; одержання способом гарячого пресування готових виробів, у тому числі, плавлених з 100%-вою густиною; простота апаратури для синтезу; незначна тривалість процесу. Головним недоліком методу є складність одержання точного складу тугоплавкої сполуки (табл. 1).

Таблиця 1 – Основні показники технологій і характеристики синтезованих сполук

Показники технологій і характеристики сполук	Назва методу синтезу					
	Прямий синтез з елементів	Синтез з розчинів у розплавах	Металотермічне відновлення	Відновлення оксидів і сполук неметалами	Газофазний синтез	Електроліз розплавів і розчинів у розплавах
Наявність недорогих і доступних компонентів	-	+	+	+	-	+
Простота апаратури і технологій	+	+	+	+	-	+
Керування процесом синтезу	-	-	-	-	+	+
Великомасштабність	+	-	+	+	+	-
Безперервність процесу	-	-	-	-	-	+
Одержання готових виробів	+	-	-	-	+	+
Одержання монокристалів	-	+	-	-	+	+
Точний склад сполуки	-	+	-	-	-	+
Чистота продукту	+	-	-	-	-	+
Високий вихід продукту	+	-	+	+	+	+
Простота відділення продукту	+	-	-	-	+	-
Застосування в промисловості	+	-	-	+	+	-

Сутність синтезу з розчинів у розплавах полягає у взаємодії атомів перехідних металів і неметалів або молекул їх сполук, що знаходяться в розчиненому стані, в металевих чи сольових розплавах. Залежно від розчинності компонентів у сольових і металевих розплавах і можливості взаємодії з ними існує значне різноманіття способів даного методу, докладно описаних у роботі [8]. Їх головні показники: температура – 1173...2283 К; атмосфера – вакуум, аргон, азот, водень; тривалість синтезу – 1...4 години. Одержання тугоплавких сполук даним методом до сьогодні не знайшло широкого використання. У промисловості метод застосовують в невеликих масштабах для одержання карбідів і нітридів. Переваги методу: порівняна простота процесів синтезу; можливість одержання сполук визначеного складу та складних легованих і багатокомпонентних сполук. Головні недоліки: низький вихід продукту синтезу, витрата коштовних розчинників (солей і металів), забруднення продуктів синтезу розчинником (табл. 1).

Метод металотермічного відновлення оксидів металів полягає у відновленні оксидів металів і неметалів (або оксидів металів у засутності неметалів) металами-відновниками

(Al, Mg, Ca) у присутності сполук, що вивільняють кисень (наприклад, BaO_2 , $NaNO_3$) [9; 10]. Продуктами реакції є синтезовані тугоплавкі сполуки та багатокомпонентні шлаки. З усіх методів синтезу цей метод найекспресивніший і найпростіший. Проте, неоднорідність складу продуктів синтезу та їх низька якість (через відсутність можливості управління процесом синтезу) не лають змоги йому сьогодні знайти широке практичне застосування. Високі температури синтезу роблять цей метод досить специфічним і небезпечним. До того ж, так можуть бути одержані тільки бориди, карбіди та силіциди. Азот за умов синтезу може знаходитися лише у газовій фазі, та тому процес синтезу можливий лише на поверхні відновленого металу, а в присутності кисню метал-відновник згоряє в його атмосфері, практично не беручи участі в синтезі. Залежно від складу оксидів металів і неметалів, металів-відновників, флюсових доданків і доданків, що виділяють кисень, існує велике різноманіття способів цього методу синтезу. Головні показники процесів металотермічного синтезу: температура синтезу – 1473...3273 K; атмосфера – вакуум, водень, CO , NH_3 , суміші цих газів; тривалість процесу – від кількох хвилин до кількох годин.

Переваги методу: економічність (практично немає необхідності в зовнішньому притоці енергії); дешевизна вихідної сировини та простота технології; можливість великомасштабного виробництва. Головні недоліки: складність розділення синтезованої сполуки та шлаку, низька чистота продукту, некерованість процесом синтезу та висока вартість металів-відновників (табл. 1).

Сутність методу відновлення оксидів та інших сполук неметалами й їхніми сполуками полягає у відновленні оксидів (або гідридів, карбідів, сульфідів, хлоридів, різних солей) перехідних металів неметалами (B, C, Si) та їхніми сполуками (гідридами, карбідами, похідними вуглеводнів тощо) [10; 11]. За здійснення цього методу вихідні речовини та продукти синтезу можуть знаходитися в різних агрегатних станах. Залежно від агрегатного стану сполук існує кілька конкретних способів даного методу синтезу. У промисловості його застосовують для відновлення оксидів неметалами (синтез боридів, карбідів, силіцидів і нітридів) і відновлення оксидів сполуками неметалів з карбоном та іншими елементами (в основному синтез боридів і нітридів). Переваги методу: можливість організації великомасштабного виробництва; доступність оксидів та інших сполук, що застосовують. До недоліків методу можна віднести забруднення продуктів синтезу різними сполуками і неможливість синтезу у вакуумі (через леткість оксидів тугоплавких металів, особливо молібдену та вольфраму) (табл. 1).

Метод газофазного синтезу полягає в розкладанні хімічних сполук (галогенів, вуглеводів, вуглеводнів, CO , CO_2 , NH_3 тощо) і наступній взаємодії їхніх складових частин (іонів, радикалів, атомів, молекул), що знаходяться в газоподібному (пароподібному) стані, з утворенням тугоплавких сполук [12; 13]. Синтез можливий також за розкладанням однієї сполуки, що містить один чи два компоненти реакції. При цьому в реакційному апараті необхідно є відновна атмосфера, зазначена як для відновлення продуктів піролізу, так і для їхнього відводу. Газофазний синтез є сукупністю, головним чином, іонних та атомарних (молекулярних) реакцій у газовій фазі. Цим методом можна синтезувати всі класи сполук. Головні показники газофазного синтезу: температура синтезу – 773...3173 K; тривалість процесу – від кількох хвилин до кількох годин (залежно від товщини шару, що осаджують). Переваги методу: можливість одержання покриттів (багато композиційних у тому числі) на різних матеріалах; порівняно легке здійснення газотранспортних реакцій і механізму росту кристалів. До недоліків методу можна віднести неоднорідність фазового складу продуктів синтезу, складність апаратури та процесів синтезу, неможливість одержання великої кількості однофазних продуктів (табл. 1).

Сутність методу електролізу розплавів і розчинів у розплавах полягає в утворенні тугоплавких сполук у результаті первинних чи вторинних електродних реакцій як на катоді, так і на аноді. За електролізом розплавів, що складаються лише з вихідних однокомпонентних систем, реакція утворення тугоплавкої сполуки є первинним електродним процесом, а за електролізом розчинів у розплавах (двох- і більше компонентні системи) вона може бути як первинним, так і вторинним процесом.

Електроліз у розплавах полягає в пропусканні електричного струму через сольові розплави (розплави тугоплавких сполук), що є сильними електролітами. За синтезом тугоплавких сполук цей вид електролізу зустрічається досить рідко. Їх утворення може відбуватися як на катоді, так і на аноді (у тому числі й одночасно). Так, наприклад, за електролізом SiO_2 на поверхні електродів з перехідних металів можуть утворитися силіциди й оксиди. Даним видом електролізу можуть бути одержані всі класи тугоплавких сполук. При цьому одним з компонентів реакції синтезу повинен бути електрод (метал або неметал). Як катоди можна застосовувати газові електроди, наприклад, за синтезом нітридів і оксидів. Синтезовані таким способом тугоплавкі сполуки можуть знаходитися на електродах у вигляді покриттів або порошоків, осипатися у вигляді шламу на дно електролізера.

Електроліз розчинів у розплавах полягає в пропусканні електричного струму через розплав електроліту, де розчинено сполуки реагуючих компонентів. Останні можуть знаходитися в розплаві як в електронейтральному атомарному чи молекулярному стані, так і у вигляді йонів чи комплексів. За синтезом тугоплавких сполук в основному використовують цей вид електролізу. У результаті здійснення катодних реакцій можливий синтез боридів, карбідів, силіцидів і нітридів, анодних – лише нітридів та оксидів. Залежно від форми існування сполук компонентів синтезу існує величезна розмаїтість можливих способів даного методу синтезу [14].

Вперше цей метод застосував Андріє для синтезу боридів. Потім він та інші дослідники поширили його на одержання карбідів і силіцидів. Незабаром спосіб був детальніше розроблений для синтезу боридів, карбідів і силіцидів. Нітриди даним методом ще не одержано, але їх синтез принципово можливий як на катоді, так і на аноді. Оксиди осаджують пасивацією поверхні металу. Наприклад, оксиди титану та ніобію – у розплавах карбонатів і нітратів лужних металів [15; 16].

В основі високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС) металоподібних тугоплавких сполук лежать багатоелектронні процеси електровиділення металів і неметалів з іонних розплавів. Відсутність інформації про теоретичні основи та принципи управління як багатоелектронними процесами, так і процесами ВЕС не давала змоги здійснювати електросинтез на практиці. Тому інтерес до практичної реалізації ВЕС в один час ослабнув. Проте накопичені в останні три десятиліття систематичні дані з багатоелектронних процесів електровиділення тугоплавких металів і неметалів послужили науковою базою й поштовхом до відродження зацікавленості до проблеми ВЕС.

Сутність методу ВЕС металоподібних тугоплавких сполук полягає в роздільному, одночасному чи послідовному здійсненні багатоелектронних електрохімічних реакцій виділення металу та неметалу, в результаті яких на катоді утворюється й осаджується необхідний продукт (карбід, борид, силіцид, нітрид, оксид). Варто підкреслити, що необхідною умовою реалізації електрохімічного синтезу є наявність електронної провідності для сполуки, що осаджують.

Існують два варіанти здійснення ВЕС. У першому варіанті розплавлений електроліт містить один з компонентів у іонній чи молекулярній формах, який розряджається на

електроді, що є іншим компонентом. Як компонент, який розряджається, використовують або сполуки карбону, силіцію, бору, що відновлюються до елементарного стану на катоді з тугоплавкого металу (електрохімічні карбідизація, силіцирування, борування), або сполуки тугоплавкого металу, що відновлюються до металу на графітовому катоді. Всі ці процеси відбуваються з малими швидкостями за відносно високої температури і це дає змогу одержати лише сполуки змінного складу у вигляді покриттів.

У другому варіанті електроліт містить обидва компоненти, що розряджаються одночасно чи послідовно на нейтральному електроді, після чого відбувається хімічна взаємодія продуктів розряду. Цей варіант має привабливіший вигляд у теоретичному і практичному відношенні, оскільки дає змогу шляхом варіювання режиму електролізу (склад електроліту, температура, густина струму) одержувати металоподібні тугоплавкі сполуки (МТС) необхідного складу як у вигляді покриттів, так і у вигляді високодисперсних порошків.

Аналіз сучасного стану методів ВЕС у розплавлених електролітах дає змогу передбачити основні шляхи подальшого розвитку синтетичного напрямку:

- розробка й удосконалення нових прогресивних і технологічних галогенідно-оксидних та оксидних електролітів;
- розширення низки синтезованих сполук і композиційних дисперсних матеріалів з різними покриттями в іонно-електронних розплавах;
- розробка процесів синтезу нових класів сполук, таких, як нітриди, сульфіди, вісмутиди, арсеніди, оксиди стехіометричного та нестехіометричного складу, карбобориди, карбосиліциди, силікобориди тощо;
- подальший розвиток процесів синтезу інтерметалічних сполук на основі нікелю, кобальту, цирконію, титану, ванадію, ніобію, танталу та вольфраму;
- здійснення процесів синтезу на поверхні дисперсних електропровідних і неелектропровідних зародків і синтетичних матеріалів;
- всебічне вивчення початкових стадій процесів електрокристалізації та росту кристалів стосовно до ВЕС у розплавлених електролітах з метою одержання матеріалів регульованої дисперсності і покриттів із заданими властивостями;
- розробка нових способів синтезу МТС шляхом низько- і високотемпературної селективної екстракції компонентів синтезу з руд, концентратів і вторинної сировини та наступної обробки розплавів відновними газами.

Великомасштабного застосування в промисловості такий метод ще не знайшов. Багато в чому це пов'язано зі складністю процесів електролізу й особливими властивостями розплавлених електролітів. Головні показники методу електролізу розплавів і розчинів у розплавах: температура процесу – 1023...1473 К; атмосфера – в основному повітряна; тривалість процесу – до двох годин. Порівняно з іншими методами синтезу ВЕС характеризується рядом переваг, серед яких можна відмітити наступні:

- значно спрощується технологічна схема одержання МТС – відпадає необхідність у проміжних стадіях підготовки порошкоподібних тугоплавкого металу й неметалу;
- ВЕС дає змогу реалізувати процес синтезу на атомарному рівні, отже, за нижчих температур;
- вихідні компоненти для синтезу можуть бути вибрані з низки менш дефіцитних і коштовних сполук тугоплавких металів і неметалів;
- можливість управління процесом синтезу та формою осадів, що дає змогу одержувати продукт як у формі порошків з регульованою дисперсністю, що не потребують розмелювання, так і в формі покриттів;

- можливість застосування розплавів, як реакційного середовища та спеціальних катодних контейнерів дає змогу осаджувати покриття на зерна дисперсних матеріалів;
- наступне відмивання МТС від сольової фази дозволяє одержувати продукт високого ступеня чистоти, а можливість корегування та регенерації електроліту робить процес синтезу безперервним, а технології – безвідхідними;
- ВЕС є перспективним для вирощування монокристалів тугоплавких сполук.

Можливі недоліки методу: необхідність очищення катодних продуктів, а також складнощі одержання сполук строго визначеного складу (табл. 1). Ці недоліки цілком можуть бути нівельованими розробкою безперервних процесів електролізу, підбиранням легкоплавких і дешевих розчинників і вихідних компонентів синтезу, всебічним вивченням структури та властивостей електролітів і процесів електролізу.

Висновки. Порівняльний аналіз розглянутих методів синтезу тугоплавких сполук показав, що синтез з розчинів у розплавах, електроліз і металотермічне відновлення оксидів є найменш розробленими методами. Водночас вони надзвичайно перспективні.

Бібліографічний перелік

1. Лобода П., Федорчук В., Кисла Г., Сисоєв М. Матеріалознавство тугоплавких металів та сполук : навчальний посібник. Центр навчальної літератури, 2017. 320 с. ISBN 978-617-673-667-7.
2. Бірюкович Л.О. Кристалохімія тугоплавких сполук : навчальний посібник. Київ : НТУУ «КПІ», 2016. 112 с.
3. Андриевский Р.А. Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты. *Успехи физических наук*. 2017. Т. 187, № 3. С. 296–310.
4. Геворкян Е.С. Семченко Г.Д., Тимофеева Л.А. Нові матеріали та технології їх отримання : підручник. Харків : УкрДУЗТ, 2015. 341 с.
5. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electro-chemistry*. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573–579.
6. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV–VI А групп. *Успехи химии*. 1995. Т. 64. № 2. С. 133–141.
7. Малышев В.В., Кушхов Х.Б. Успехи высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах на рубеже веков. *Журнал общей химии*. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 1233–1240.
8. Malyshev V.V., Novosyolova I.A., Shapoval V.I. HTES of refractory metal-nonmetal compounds in ionic melts. *Molten Salts Bulletin*. 1997. No. 63. P. 2–8.
9. Жигуц Ю.Ю., Похмурський В.І., Скиба Ю.Ю., Легета Я.П. Матеріали, синтезовані металотермією і СВС-процесами. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Фізика*. 2004. Вип. 16. С. 93–103.
10. Соболев Б.М., Куриный В.В., Марьин С.Б. Основы технологии получения металлов и сплавов : учебное пособие. Комсомольск-на-Амуре : ФГБОУ ВПО «КнАГТУ», 2014. 168 с. ISBN 978-5-7765-1111-0.
11. Родзевич А.П. Физико-химические методы металлургических процессов : учебное пособие. Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 298 с. ISBN 978-5-98298-000-0.
12. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. Москва : Наука, 2007. 169 с. ISBN 978-5-02-034110-4.
13. Поленов Ю.В., Лукин М.В., Егорова Е.В. Физико-химические основы нанотехнологий : учебное пособие. Иваново, 2013. 196 с. ISBN 978-5-9616-0473-3.
14. Новоселова И.А., Малышев В.В., Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Девяткин С.В. Теоретические основы технологий высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах. *Теоретические основы химической технологии*. 1997. Т. 31. № 3. С. 286–295.
15. Новоселова И.А., Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Шаповал В.И. Теоретические основы и практическая реализация технологий ВЭС карбида вольфрама в ионных расплавах. *Теоретические основы химической технологии*. 2001. Т. 35. № 2. С. 185–198.

16. Малышев В.В. Теоретические основы и практическая реализация технологий ВЭС силицидов и боридов хрома, молибдена и вольфрама в ионных расплавах. *Теоретические основы химической технологии*. 2002. Т. 36. № 1. С. 75–88.

References

1. Loboda P., Fedorchuk V., Kysla H., Sysoiev M. Materialoznavstvo tuhoplavkykh metaliv ta spoluk : navchalnyi posibnyk [Materials science of refractory metals and compounds : textbook] Tsentr navchalnoi literatury, 2017. 320 p. ISBN 978-617-673-667-7.
2. Biriukovych L.O. Krystalokhimiia tuhoplavkykh spoluk : navchalnyi posibnyk [Crystal chemistry of refractory compounds : textbook] Kyiv : NTUU «KPI», 2016. 112 p.
3. Andriyevskiy R.A. Tugoplavkiye soyedineniya: novyye podkhody i rezultaty [Refractory compounds: new approaches and results]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2017. Vol. 187, No. 3. P. 296–310.
4. Gevorkian E.S., Semchenko H.D., Tymofeieva L.A. Novi materialy ta tekhnologii yikh otrymanna : pidruchnyk [New materials and technologies for their production : textbook] Kharkiv : UkrDUZT, 2015. 341 p.
5. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electrochemistry*. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573–579.
6. Shapoval V.I., Malyshev V.V., Novoselova I.A., Kushkhov Kh.B. Sovremennyye problemy vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza soyedineniy perekhodnykh metallov IV–VI A grupp [Modern problems of high-temperature electrochemical synthesis of compounds of transition metals IV–VI A groups]. *Uspekhi khimii*. 1995. Vol. 64. No. 2. P. 133–141.
7. Malyshev V.V., Kushkhov Kh.B. Uspekhi vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza v ionnykh rasplavakh na rubezhe vekov [Advances in high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts at the turn of the century]. *Zhurnal obshchey khimii*. 2004. Vol. 74. Iss. 8. P. 1233–1240.
8. Malyshev V.V., Novosyolova I.A., Shapoval V.I. HTES of refractory metal-nonmetal compounds in ionic melts. *Molten Salts Bulletin*. 1997. No. 63. P. 2–8.
9. Zhyhuts Yu.Yu., Pokhmurskyi V.I., Skyba Yu.Yu., Leheta Ya.P. Materialy syntezovani metalotermiieiu i SVS-protsesamy [Materials synthesized by metallothermy and SHS processes]. *Naukovyi visnyk Uzhhorodskoho universytetu. Seriya: Fizyka*. 2004. Iss. 16. P. 93–103.
10. Sobolev B.M., Kuriniy V.V., Marin S.B. Osnovy tekhnologii polucheniya metallov i splavov : uchebnoye posobiye [Fundamentals of the technology of obtaining metals and alloys : textbook] Komsomolsk-na-Amure : FGBOU VPO «KnAGTU», 2014. 168 p. ISBN 978-5-7765-1111-0.
11. Rodzevich A.P. Fiziko-khimicheskiye metody metallurgicheskikh protsessov : uchebnoye posobiye [Physicochemical Methods of Metallurgical Processes : textbook] Tomsk : Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2010. 298 p. ISBN 978-5-98298-000-0.
12. Alymov M.I. Poroshkovaya metallurgiya nanokristallicheskikh materialov [Powder metallurgy of nanocrystalline materials] Moskva : Nauka, 2007. 169 p. ISBN 978-5-02-034110-4.
13. Polenov Yu.V., Lukin M.V., Yegorova Ye.V. Fiziko-khimicheskiye osnovy nanotekhnologiy : uchebnoye posobiye [Physical and chemical foundations of nanotechnology : textbook] Ivanovo, 2013. 196 p. ISBN 978-5-9616-0473-3.
14. Novoselova I.A., Malyshev V.V., Shapoval V.I., Kushkhov Kh.B., Devyatkin S.V. Teoreticheskiye osnovy tekhnologiy vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza v ionnykh rasplavakh [Theoretical foundations of technologies for high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii*. 1997. Vol. 31. No. 3. P. 286–295.
15. Novoselova I.A., Kushkhov Kh.B., Malyshev V.V., Shapoval V.I. Teoreticheskiye osnovy i prakticheskaya realizatsiya tekhnologiy VES karbida volframa v ionnykh rasplavakh [Theoretical foundations and practical implementation of HTES technologies for tungsten carbide in ionic melts]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii*. 2001. Vol. 35. No. 2. P. 185–198.
16. Malyshev V.V. Teoreticheskiye osnovy i prakticheskaya realizatsiya tekhnologiy VES silitsidov i boridov khroma, molibdena i volframa v ionnykh rasplavakh [Theoretical foundations and practical implementation of HTES technologies for silicides and borides of chromium, molybdenum and tungsten in ionic melts]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii*. 2002. Vol. 36. No. 1. P. 75–88.

Malyshev Victor, Professor, Doctor of Technical Sciences, Open International University of Human Development “Ukraine”

Gab Angelina, Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Open International University of Human Development “Ukraine”

Shakhnin Dmytro, Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Open International University of Human Development “Ukraine”

Nesterenko Tetiana, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia national university

Rumyantsev Volodyslav, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia national university

Lichkonenko Nataliya, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia national university

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF REFRACTORY COMPOUNDS SYNTHESIS METHODS

Based on the analysis of classifications of methods for synthesis of refractory compounds given in the literature and compliance with the principles of adequacy of starting components and type of chemical reactions (kinetic mechanism – a certain number and sequence of reaction stages), classification of methods for synthesis of these compounds is proposed. It includes six methods: direct synthesis of elements; synthesis from solutions in melts; metallothermic reduction of metal oxides; reduction of oxides and other compounds by non-metals and their compounds; gas phase synthesis; electrolysis of melts and solutions in melts (high-temperature electrochemical synthesis). The essence, advantages and disadvantages of each method are singled out. Each synthesis method is reflected in the main indicators of technologies and characteristics of synthesized compounds: the presence of inexpensive and affordable components, simplicity of equipment and technologies, control of the synthesis process, large scale, process continuity, finished products, single crystals, accurate compound composition, purity, high yield and simplicity product department, application in industry. The main indicators of the existing methods of realization of synthesis methods are given, namely: initial components, synthesis temperature, atmosphere in the cell, process duration. The main advantages of direct synthesis from elements are the possibility of obtaining large quantities of refractory compounds and the short duration of the process, and the disadvantage is the difficulty in obtaining the exact composition of the compound. The main advantages of synthesis from solutions in melts are the simplicity of the synthesis process and the possibility of obtaining compounds of a certain composition, and the disadvantages – low product yield and cost of expensive solvents.

Keywords: synthesis methods, refractory compounds, kinetic mechanism of reactions, classification, indicators, technologies

Стаття надійшла 15.10.2021 р.

Габ Ангеліна Іванівна, доцент, кандидат хімічних наук, Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»

Шахнін Дмитро Борисович, доцент, кандидат хімічних наук, Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»

Малишев Віктор Володимирович, професор, доктор технічних наук, Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»

Нестеренко Тетяна Миколаївна, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет

Румянцев Володислав Ростиславович, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет

Бережна Ольга Русланівна, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет

КОМПОЗИЦІЙНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ: ОДЕРЖАННЯ, СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ (ОГЛЯД)

Здійснено систематизацію літературних даних щодо одержання композиційних електрохімічних покриттів на основі нікелю, структури та властивостей покриттів нікелю з частинками ультрадисперсних алмазів, фулерену, фторопласту, різних сполук металів. Найбільшого поширення серед композиційних електрохімічних покриттів (КЕП) набули покриття з нікелевою матрицею, які характеризуються високою твердістю та зносостійкістю, а також стійкістю в корозійних середовищах. В останні роки значну увагу приділяють нікелевим покриттям, що містять як дисперсну фазу ультрадисперсних алмазів (наноалмази; УДА), фулерен C_{60} і фторопласт (тефлон). Для осадження КЕП нікель-УДА Зазвичай використовують класичні сірчаноокислі електроліти. УДА позитивно впливають на якість нікель-алмазних покриттів. Коефіцієнти тертя, порівняно з нікелевими покриттями, зменшуються з 0,43 до 0,33, а мікротвердість зростає з 2,45 до 4,31 ГПа. Деталі, покриті КЕП-нікель-УДА, можуть служити в 20 разів довше ніж деталі з нікелевим покриттям. При осадженні алмазних шарів з нікелевим покриттям на різальних інструментах одержують рівномірні КЕП із вмістом частинок від 20000 до 25000 на $см^2$ поверхні. Входження наноалмазних частинок до нікелевої матриці призводить до зменшення розміру зерна, утворення дислокацій у вигляді клубків і сіток уздовж меж зерен. КЕП нікель-УДА має стовпчасту структуру. Збільшення мікротвердості за включенням бору в нікель-алмазні КЕП, можливо, пов'язане з переходом від стовпчастої до ланцюго-розширеної структури. Введення в сірчаноокислий електроліт нікелювання частинок фулерену C_{60} полегшує катодний процес осадження КЕП нікель-фулерен. Одержаний КЕП має шорстку поверхню, мікрорівності якої утворюються за зарощуванням дисперсних частинок металом.

Ключові слова: композиційні покриття, нікель, ультрадисперсний алмаз, фулерен, фторопласт, сполуки металів

Вступ. Створення композиційних електрохімічних покриттів (КЕП) є одним з важливих напрямів сучасної гальванотехніки. Принцип одержання КЕП засновано на тому, що разом з металами з електролітів-суспензій осаджуються дисперсні частинки різних розмірів і видів. Включаючись у покриття, дисперсні частинки істотно покращують їх експлуатаційні властивості (твердість, зносостійкість, корозійну стійкість) і додають їм нових якостей (антифрикційних, магнітних, каталітичних). Завдяки цьому КЕП широко використовують у машинобудуванні, приладобудуванні, за виготовленням медичних інструментів і хімічної апаратури.

Металевою матрицею КЕП зазвичай служать нікель, хром, мідь, залізо, цинк, олово, благородні метали, а також сплави, що осаджують без накладення зовнішнього струму (*Ni-P*, *Ni-B*). Яє дисперсну фазу в електроліті вводять тверді (іноді рідкі) частинки, розміри яких, як правило, не перевищують 3...5 мкм, але в окремих випадках становлять декілька десятків мікрметрів. Це можуть бути оксиди (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2), бінарні сполуки *d*-елементів (TiN , TiB_2 , ZrC , WC , Cr_2C_3 , MoS_2), порошки металів і неметалів (*Cr*, *Mo*, *W*, *Si*, графіт, алмаз), солі ($BaSO_4$, CaF_2), високомолекулярні сполуки (політетрафторетилен, капролактам) тощо. Останнім часом усе активніше досліджуються композиційні покриття з нанорозмірними частинками. Для інтенсифікації осадження КЕП застосовують різні методи: перемішування електроліту, горизонтальне розташування катода, використання концентрованих суспензій, нестационарні режими електролізу, ультразвук, накладення магнітного поля, попередню хімічну обробку дисперсної фази тощо.

Кінетика утворення КЕП включає такі стадії: доставку дисперсних частинок до катода, утримування їх на поверхні катода та зарощування частинок осаджуванним металом. Дисперсні частинки можуть доставлятися до катода за рахунок перемішування, броунівського руху, під дією гравітаційних сил, а також унаслідок адсорбції на їх поверхні катіонів осаджуваного металу. Частинки, утримуючись на катоді, ініціюють зародкоутворення в місцях контакту з його поверхнею, що стимулює зарощування цих частинок металом. Варіюючи умови електроосадження, можна забезпечувати такий мікрорельєф поверхні, коли на ній утримуються дисперсні частинки певного розміру. Це, в свою чергу, дає змогу формувати покриття із заданими властивостями.

В монографіях [1–2] узагальнено дослідження механізму й кінетики утворення КЕП, а також структури та властивостей покриттів. У огляді [3] систематизовано електроліти для електроосадження покриттів нікелю та його сплавів, композиційних покриттів на основі нікелю. Підкреслено важливість цих покриттів для вирішення питань підвищення зносо- та корозійної стійкості конструкційних матеріалів, перспективність застосування на макро- та нанорівнях. В огляді [4] систематизовано різні за складом електроліти для нанесення гальванічних нікелевих покриттів, розглянуто електроосадження композиційних електрохімічних покриттів на основі нікелю зі вмістом карбідів і боридів тугоплавких металів, наведено дані щодо властивостей цих покриттів. У огляді [5] систематизовано літературні дані щодо електроосадження композиційних електрохімічних покриттів *Ni-P* і *Ni-B*, розглянуто склади електролітів, запропоновано механізм електроосадження та галузі застосування покриттів. Порівняльні характеристики трибологічних властивостей КЕП *Ni-W-P*, *Ni-Cu-P*, *Ni-P-SiC*, *Ni-P-TiO₂*, *Ni-P-WC*, *Ni-P-Al₂O₃* наведено в огляді [6].

Найбільшого поширення серед КЕП набули покриття з нікелевою матрицею. Електроліти нікелювання не завжди мають високу розсіювальну здатність і закривають дефектні місця на покривальних поверхнях [7]. Осадження композиційних покриттів є одним з вирішень цієї проблеми. КЕП на основі нікелю характеризуються високою твердістю та зносостійкістю, стійкістю в корозійних середовищах і гарним зовнішнім виглядом. З нікелем легко співосаджуються дисперсні частинки різної природи. В останні роки значна увага приділяється нікелевим покриттям, що містять як дисперсну фазу ультрадисперсні алмази (наноалмази), фулерен C_{60} і фторопласт (тефлон).

Мета. Виконати систематизацію та надати практичні рекомендації щодо одержання композиційних електрохімічних покриттів на основі нікелю, узагальнити дані щодо їх структури та властивостей з частинками ультрадисперсних алмазів, фулерену, фторопласту, різних сполук металів.

КЕП нікель-ультрадисперсний алмаз

Ультрадисперсні алмази (УДА) одержують методом детонаційного синтезу в примкнутому об'ємі [8]. Частинки УДА мають розміри порядку 4...6 нм, овальну або сферичну форму, де відсутній вихід на поверхню ріприльних кромки, вони мають розвинену поверхневу енергію. Структурно УДА є ядром (~4...5 нм) з кубічного алмазу, вміщеним в оболонку з перехідних рентгеноаморфних структур вуглецю товщиною 0,4...1,0 нм. Поверхневий шар УДА насичений різними, переважно кисневмісними функціональними групами, які визначають високу активність частинок і схильність їх до агрегації (коагуляції) в розчинах електролітів [8]. Тому заздалегідь УДА очищають від поверхневих домішок-коагулянтів при допомогою іонообмінних смол [9] або піддають ультразвуковій обробці електроліт, що містить дисперсію УДА [10].

Для осадження КЕП нікель-УДА, при звичай, використовують класичні сірчанокислі електроліти. Концентрація УДА в електроліті може досягати 30 г/л [12]. Експериментальні дані [8–11] свідчать про позитивний вплив УДА на якість нікель-алмазних покриттів. Автори досліджували фізико-механічні властивості нікелевих КЕП з трьома ультрадисперсними алмазними частинками різними при адсорбційно-структурними характеристиками (табл. 1). Дані характеристики варіюються залежно від умов одержання та хімічної обробки УДА. Композиційні покриття мають велюровий вигляд і колір від світло-сірого (тип 1) до сірого (тип 3). Вміст наноалмазних частинок в осадах коливається від 0,2 до 1,0 мас.% залежно від їх типу та концентрації в електроліті.

Таблиця 1 – Властивості різних типів ультрадисперсних алмазних частинок

Тип частинок	Властивості частинок			Колір частинок
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	98,5/1,5	323	0,3...0,6	сірий
2	95/5	287	2,1	темно-сірий
3	75/25	265	4,5	чорний

Примітка: *a* – співвідношення алмазної та неалмазної форм вуглецю, мас.%; *b* – питома поверхня, м²/г; *c* – адсорбція потенціалвизначальних іонів (Н⁺ і ОН⁻), мг-екв/г.

Найбільша кількість частинок включається в нікелеві покриття, які осаджуються з електроліту, що містить УДА типу 3 із концентрацією 20 г/л. Найкращі властивості також мають КЕП з частинками типу 3. Їх коефіцієнти тертя, порівняно з нікелевими покриттями, зменшуються з 0,43 до 0,33, а мікротвердість зростає з 2,45 до 4,31 ГПа. Слід призначити, що дані різних авторів щодо властивостей КЕП нікель-УДА відрізняються. Так, у роботі [10] показано, що при вмістом УДА в електроліті 20 г/л мікротвердість КЕП досягає 5,49 ГПа, а їх зносостійкість збільшується в 5,8 разів. Такі покриття осаджували при катодній густині струму $i_k = 1$ А/дм². Проте при збільшенні i_k до 5 А/дм² мікротвердість і зносостійкість КЕП значно зростають при менших концентраціях УДА (табл. 2).

Таблиця 2 – Вплив вмісту УДА в електроліті на мікротвердість і зносостійкість нікелевих покриттів при різній густині катодного струму [8; 11]

Густина струму, А/дм ²	9,8	14,7	49,0	5,0
Вміст УДА, г/л	Мікротвердість Н, МПа			Зносостійкість, відн. од.
0	2460	2810	3020	1,0
0,5	2950	3060	3240	1,8
1	3140	3250	3470	2,3
2	3520	3730	3710	3,8
5	3630	4000	4630	5,7
10	3870	4580	5720	6,4

Покриття одержують дрібнозернистими, щільними і малопористими. Згідно з даними [9], деталі, покриті КЕП-нікель-УДА, можуть служити в 20 разів довше при деталі з чисто нікелевим покриттям. Нікель-алмазні КЕП пристосовують також для здійснення точкових контактів на дуже малих поверхнях. У цьому разі частинки алмазу, включені в нікелеве покриття, начебто впресовуються на контактній зоні [12]. При осадженні алмазних шарів з нікелевим покриттям на ріприльних інструментах одержують рівномірні КЕП із вмістом частинок від 20000 до 25000 на см² поверхні [13]. Такого ефекту не вдається досягти при використанні алмазного синтетичного мікропорошку (АСМ) як дисперсної фази КЕП. Концентрація 5...100 г/л АСМ призводить до деполіаризації, а при великій концентрації – до пасивації катода. В результаті виникають технологічні ускладнення під час осадження нікель-алмазних КЕП, що призводить до нерівномірного розподілу дисперсних частинок в осадах і погіршення характеристик покриття. Зокрема, значення мікротвердості, виміряні в різних точках одного зразка, можуть відрізнятись в 4...5 разів.

У роботах [14–15] показано ефективність модифікування бором нікель-алмазних осадів. Як боровмісне додавання в електроліт вводили декагідрокарбонат натрію $Na_3B_{10}H_{10}$. Мікротвердість КЕП *Ni-B*-УДА зростає зі збільшенням вмісту бору в покритті. Такий ефект спостерігається при концентрації УДА 5 г/л. При вищій концентрації УДА (10...20 г/л) мікротвердість знижується до 2,7...3,7 ГПа, що ймовірно, пов'язане з деякою нерівномірністю включення наноалмазів у покриття [14].

Фізико-хімічні властивості КЕП зумовлені їх структурою [1, 3–6]. Структурні дослідження останніх років показали, що входження наноалмазних частинок в нікелеву матрицю призводить до зменшення розміру зерна, утворення дислокацій у вигляді клубків і сіток уздовж меж зерен. Металографічне дослідження поперечного перерізу шліфу покриттів виявило, що КЕП нікель-УДА має стовпчасту структуру. Відбувається агрегація достатньо великих частинок у вертикальному напрямі, на поперечному перерізі поверхні осаду нікель-бор-УДА разом з великими частинками спостерігається багато дрібних частинок, які створюють примкнуті ланцюжки, розподілені при всім об'ємі покриття. Збільшення мікротвердості при включенні бору в нікель-алмазні КЕП, можливо, пов'язане зі змінюванням морфології осадів – переходом від стовпчастої до ланцюго-розширеної структури.

В роботі [16] наведено результати досліджень електроосадження композиційних електрохімічних покриттів *Ni-P*-полікристалічний алмаз, вивчено вплив складу електролітів, умов здійснення електролізу, вмісту фосфору та розміру частинок алмазу на зносостійкі властивості покриттів. Доведено значне підвищення зносостійких властивостей покриттів зі вмістом 9–10% (мас.) алмазу.

КЕП нікель-фулерен C_{60}

Фулерен C_{60} , що має примкнуту оболонку при ненасиченості зв'язків, здатний легко й оборотно приймати електрони. Проте молекули фулеренів є гідрофобними й розчинними лише в неполярних розчинниках. Тому було розроблено метод одержання стійких водних дисперсій C_{60} без домішок органічного розчинника. Для одержання КЕП суспензію фулерену підливають до сірчаноокислого електроліту нікелювання [17–18].

Поляризаційні криві осадження нікелю та КЕП *Ni-C₆₀* показують, що введення в електроліт частинок фулерену полегшує катодний процес. КЕП виділяється при менш негативних значеннях E , чим чистіше нікелеве покриття у всій вивченій області потенціалів [18]. Фулерен C_{60} , будучи акцептором електронів у розчині електроліту, схильний до набуття негативного заряду. Це, в свою чергу, повинно сприяти адсорбції на ньому катіонів нікелю, отже зрештою, дисперсні частинки, рухаючись до катода, вбудовуються в кристалічну ґратку осаду.

На відміну від нікелю, КЕП має шорстку поверхню, мікровиступи якої утворюються під час приросування дисперсних частинок металом. Шорсткість зростає з товщиною покриття. Отже, частинки фулерену, вбудовуючись в осад, визначають його подальше зростання. Аналіз КЕП $Ni-C_{60}$ методом вторинно-іонної мас-спектрометрії показав наявність у них вуглецю і зв'язків $C-H$ [17–18]. Очевидно, в процесі електроосадження частинки фулерену гідруються катодним воднем, який співосаджується.

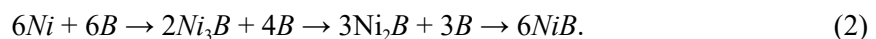
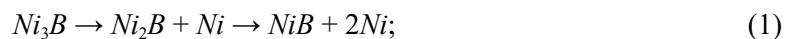
З анодних потенціодинамічних кривих (ПДК) $Ni-C_{60}$ видно, що дисперсні частинки фулерену трохи підвищують потенціал і відповідно зменшують струм активного анодного розчинення композиційних покриттів [17–18]. Потенціали початку пасивації нікелю та $Ni-C_{60}$ є близькими. Характерною особливістю анодної ПДК КЕП $Ni-C_{60}$ є істотне розширення пасивної області. У дальній анодній області потенціалів дисперсні частинки фулерену в покритті чинять найбільший вплив на хід ПДК (потенціали перепасивації покриттів істотно відрізняються). Коефіцієнт тертя ковзання КЕП $Ni-C_{60}$, порівняно з чистими нікелевими осадами, зменшується з 0,34 до 0,10.

КЕП нікель-фторопласт

Композиційні покриття нікель-фторопласт (політетрафторетилен), так само як і інші КЕП на основі нікелю, можна одержувати із сульфатно-хлоридних електролітів [19–20]. Проте формування КЕП даного типу з електроліту Уотса є ускладненим. Молекула політетрафторетилену (ПТФЕ) має форму спіралі, що створює циліндр із щільною зовнішньою оболонкою з електронегативних атомів фтору. Тому частинки ПТФЕ є гідрофобними та схильними до коагуляції в об'ємі сульфатних розчинів при дією Ван-дер-Ваальсових сил притягання. Цю проблему частково можна вирішити з використанням комплексних електролітів, наприклад, сульфаматних або ацетатних, де адсорбційно-сольватний шар на частинках ПТФЕ блокує процес агрегації. Якщо осаження КЕП Ni -ПТФЕ вести із сульфаматного електроліту, то в покриття включається до 20% дисперсної фази, а якщо з сульфатного – то лише 4...8% [21]. У процесі осаження КЕП з ацетатних розчинів у приелектродному шарі відбувається електрокоагуляція частинок фторопласту, зумовлена виникненням дисперсійних сил між частинками. Ця агрегація залежить від рН приелектродного шару, складу електроліту й режиму електролізу. Для підвищення стійкості ПТФЕ в приелектродному шарі при осаженнях КЕП в ацетатні електроліти вводять неіоногенні поверхнево-активні речовини (ПАР). Максимальну агрегативну стійкість частинок ПТФЕ (діаметр 0,3...0,5 мкм), стабілізованих ПАР, досягають при рН ~ 5. Це зумовлено тим, що в електролітах з рН 5 в ацетатних комплексах зв'язано більше 90% нікелю.

Тому для осаження КЕП Ni -фторопласт запропоновано ацетатний електроліт [21] складу (моль/л): $NiCl_2 \cdot 6H_2O - 0,05$; $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O - 0,6$; $CH_3COOH - 0,2$. Покриття, що одержано з даного електроліту, характеризуються рівномірним розподілом частинок ПТФЕ, вони мають на 25...30% вищу корозійну стійкість, а їх трибологічні характеристики поліпшуються в 2...3 рази порівняно з чистими нікелевими покриттями.

Покриття нікель-фторопласт можуть бути модифікованими бором [22]. Автори проаналізували синергетичний ефект зносостійкості та антифрикційних властивостей КЕП $Ni-B$ -фторопласт. Після термообробки в покриттях виявляються фази твердої компоненти Ni , Ni_3B , Ni_2B і фаза змащувальної компоненти – фторопласт. Після виходу на стаціонарний режим при умов сухого тертя в поверхневих шарах КЕП виявляється фаза $Ni B$. Ймовірні процеси хімічного модифікування можна подати таким чином:



Відповідно до моделі «концентраційної хвилі» для даних покриттів були розраховані швидкість лінійного зносу та коефіцієнти тертя. Одержані результати задовільно узгоджуються з експериментальними (табл. 3).

Таблиця 3 – Фізико-механічні характеристики нікелевмісних покриттів

Покриття	Швидкість лінійного зношування, мкм/ГОД		Коефіцієнт тертя	
	$\langle I_L \rangle^{розр.}$	$\langle I_L \rangle^{експ.}$	$\langle f \rangle^{розр.}$	$\langle f \rangle^{експ.}$
Ni-B	1,100	1,100	0,250	0,250
Ni-B-фторопласт	0,767	0,740	0,218	0,210

Інші КЕП на основі нікелю

Великий інтерес дослідників викликають функціональні властивості композиційних покриттів. Такі властивості КЕП, як твердість, електричний опір і стійкість проти корозійної дії залежать від стану міжкристалітних меж між зернами дисперсної фази і металевою матрицею [23]. Високу корозійну стійкість мають неорієнтовані наноконпозиційні нікелеві покриття з частинками корунду [24]. Частинки Al_2O_3 , входячи в нікелеву матрицю, екранують її поверхню і при рахунок цього гальмують корозію. В роботі [25] досліджено електроосадження композиційних електрохімічних покриттів $Ni-ZrO_2$, $Ni-Al_2O_3$, $Ni-ZrO_2-Al_2O_3$ із сульфатних електролітів на сталеві матеріали, умов проведення електролізу, розміру частинок ZrO_2 та Al_2O_3 на процес електроосадження та властивості покриттів. Оптимальними є наступні умови: рН = 4,7...4,8, вміст частинок ZrO_2 та Al_2O_3 в електроліті – 15...20 г/л, температура розчину – 358 К.

Вплив наночастинок Al_2O_3 на властивості КЕП $Ni-P$ досліджено в [26]. Відмічено, що вміст відновлювального агенту (гіпофосфіту натрію) визначає швидкість осадження покриттів та їх товщину.

Аналогічний ефект спостерігається при використанні SiC як дисперсної фази. У [27; 28] показано, що нікелеві покриття мають дуже високі зносостійкість і твердість, якщо в них входять нанорозмірні частинки. Пристосування імпульсного струму при осадженні КЕП нікель – нанорозмірний SiC дозволяє підвищити швидкість вбудовування дисперсних частинок у покриття і знизити їх внутрішню напругу [29]. При допомозі попередньої обробки SiC в HF , а SiO_2 – в HNO_3 можна значно підвищити входження цих частинок в нікелеве покриття, осаджуване з сульфатного електроліту [30]. Механізм входження SiC в частинки нікелю а, отже, і швидкість вбудовування, при низькій густині струму визначається адсорбцією, а при високій густині струму – транспортом частинок іншої фази [31]. У присутності частинок SiC в електроліті збільшується вихід нікелю при струмом [29], проте, ступінь текстурування КЕП нікель – SiC становить 15...90% від характерної для чистих нікелевих покриттів. Імовірно, що при осадженні КЕП на катоді адсорбуються не лише катіони нікелю та частинки карбиду кремнію, але і водень [32]. Аналіз структури нікель – SiC покриттів свідчить, що об'ємний вміст дисперсної фази при товщиною осаду нерівномірний і змінюється від 37% у нижніх шарах до 14% у верхніх. Проте, пристосування КЕП нікель – SiC підвищує ресурс роботи циліндрів двигунів внутрішнього згорання при допустимим зносом в 2...2,5 рази. Твердість нікель – SiC покриттів зростає при збільшенні температури електроліту [33].

В роботі [34] описано електроосадження КЕП $Ni-P$ та $Ni-P-SiC$ на алюмінієві сплави. Показано, що наявність наночастинок SiC значно підвищує мікротвердість $Ni-P$ матриці.

В роботах [35–36] наведено електрохімічний метод формування КЕП і фольги на основі нікелю, армованих нанорозмірним оксидом алюмінію, з сульфатного електроліту. Запропоновано механізм формування композитів і математичну модель, яка відображає зв'язок між вмістом зміцнювальної фази в КЕП та концентрацією гідрозолу Al_2O_3 в електроліті. При допомозі сканувальної електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу встановлено вплив наночастинок Al_2O_3 на морфологію та розмір зерна композитів. Методом атомної силової мікроскопії визначено топографію КЕП і фольги та доведено формування рівномірно глобулярної структури при введенні Al_2O_3 . Інкorporація нанорозмірних частинок оксиду алюмінію до матриці основного металу сприяє зменшенню розмірів зерен і поліпшенню механічних властивостей композитів: мікротвердість і межа міцності композитів збільшуються в 1,5...2 разів та спостерігається значне зростання межі текучості порівняно з нікелевим покриттям. Корозійна стійкість КЕП зростає внаслідок включення в нього частинок оксиду алюмінію. При глибинним показником корозії $Ni-Al_2O_3$ можна віднести до групи досить стійких матеріалів. Автори відмічають, що захисне покриття $Ni-Al_2O_3$ може бути пристосовано в таких галузях промисловості, як приладо- та машинобудування, виробництво підшипників, при виготовлення металорізального інструменту, прес-форм, а також для відновлення зношених деталей.

Для зниження коефіцієнта тертя і підвищення зносостійкості КЕП $Ni-SiC$ й $Ni-Al_2O_3$ в електроліт може бути додатково введена дисперсна фаза дисульфиду молібдену. При співосажденні нікелю з MoS_2 одержують покриття, які самозмащуються [1; 2]. Вміст дисульфиду молібдену в композиційних покриттях, осаждених з фторборатного електроліту, досягає 35,5 %, але із зростанням рН і температури електроліту ця кількість знижується [37]. Ефект сухого мастила виявляється також при включенні в нікелеві покриття графіту [2] та нітриду бору [38], причому використання останнього є найефективнішим.

КЕП на основі нікелю з дисперсною фазою з оксиду та нітриду кремнію у всіх випадках є зносостійкішими, ніж чисті нікелеві покриття. У процесі осаждення КЕП вищезгаданих типів дисперсні частинки рівномірніше вбудовуються в металеву матрицю при циркуляції електроліту в осередку [39]. Включення в осад дисперсної фази хрому або кремнію зменшує інтенсивність зносу нікелевих покриттів у 2...4 рази. Найбільшу зносостійкість має КЕП $Ni-Si$, що пройшли дифузійний відпал і містять виділення нової твердої фази Ni_3Si . Дані роботи [40] підтверджують, що КЕП $Ni-Si$ мають високу зносостійкість і твердість.

Одержання корозійностійких КЕП $Ni-P-SiO_2$ описано в роботі [41]. Електроліз здійснювали в гіпофосфатному електроліті із вмістом наночастинок SiO_2 7 г/л при рН $4,6 \pm 0,2$ і температури 363 ± 2 К. Швидкість осаждення SiO_2 нанокomпозитних покриттів становить 10...12 мкм/год. Вміст фосфору в покритті – до 8 мас.%, наночастинок SiO_2 – до 2 мас.%. Електрохімічні дослідження підтвердили значне підвищення стійкості $Ni-P$ покриттів з наночастинками SiO_2 в атмосфері, яка містить солі.

Для підвищення зносостійкості нікелевих покриттів пропонують вводити в електроліт ультрадисперсний конденсат складу, мас. %: карбід 2...5; графіт 1...15; некристалічний вуглець 3...50; алмаз (залишок). Автори роботи [42] показали, що електролітичні осади $Ni-P-ZrO_2$ мають підвищену твердість і зносостійкість. У свою чергу, входження дисперсних частинок ZrO_2 в аморфні $Ni-B$ -вольфрамові покриття істотно збільшує їх жароміцність. Вони витримують температуру до 1123 К без окиснення [43].

У роботах [44; 45] запропоновано метод одержання композиційних електрохімічних покриттів на основі міді та нікелю, модифікованих оксидом цирконію. Покриття осаждували з електролітів-суспензій на основі сульфатних електролітів міднення та нікелювання з додаванням порошку оксиду цирконію як дисперсної фази. Визначено

мікроструктурні та механічні характеристики одержаних композитів $Cu-ZrO_2$ та $Ni-ZrO_2$, а саме мікротвердість та релаксаційну стійкість, які безпосередньо пов'язані з умовами електроосадження. Показано підвищення фізико-механічних властивостей матеріалів зі зростанням вмісту оксиду цирконію в електроліті.

Роботи [46; 47] присвячено нікель-полімерним КЕП. Згідно з даними [46], поліфенілметилен краще захищає нікелеві покриття від корозії, ніж полівінілхлорид при меншому вмісті в електроліті частинок дисперсної фази. Для збільшення корозійної стійкості нікелевих осадів в електроліт вводять ліофільну зольфторовмісну полімерну суспензію. Якщо в сульфатний електроліт нікелювання додати ϵ -капролактат, що інгібує катодну реакцію, то на катоді формується нікель-полімерне покриття [47], яке має вищу електропровідність, ніж чистий нікель.

Висновки. Систематизовано експериментальні дані щодо одержання композиційних електрохімічних покриттів на основі нікелю, наведено дані щодо їх структури та властивостей.

Бібліографічний перелік

1. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев : Техника, 1986. 200 с.
2. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. Москва : Химия, 1990. 240 с.
3. Sudagar J., Lian J., Sha W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 571. P. 183–204.
4. Lotto C.A. Electroless Nickel Plating – A Review. *Silicon*. 2016. Vol. 8, Iss. 2. P. 177–186.
5. Hari Krishnan K., John S., Srinivasan K.N., Praveen J., Ganesan M., Kavimani P.M. An overall aspect of electroless Ni-P depositions – A review article. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2006. Vol. 37. P. 1917–1926.
6. Sahoo P., Kalyan Das S. Tribology of electroless nickel coatings. *Materials & Design*. 2011. Vol. 32, Iss. 4. P. 1760–1775.
7. Rudy S.S. Finisher's Think Tank – Aluminum: The Lightweight Industry Heavyweight. *Plating and Surface Finishing*. 2003. Vol. 90, Iss. 9. P. 34–46.
8. Долматов В.Ю. Детонационные нанодиазиды: синтез, строение, свойства и применение. *Успехи химии*. 2007. Т. 76, № 4. С. 375–397.
9. Чухаева С.И., Детков П.Я., Ткаченко А.П., Торопов А.Д. Физико-химические свойства фракций, выделенных из ультрадисперсных алмазов. *Сверхтвердые материалы*. 1998. № 4. С. 29–36.
10. Торопов А.Д., Детков П.Я., Чухаева С.И. Получение и свойства композиционных никелевых покрытий с ультрадисперсными алмазами. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1999. Т. 7, № 3. С. 14–19.
11. Долматов В.Ю., Буркат Г.К. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза как основа нового класса композиционных металл-алмазных гальванических покрытий. *Сверхтвердые материалы*. 2000. № 1. С. 84–95.
12. Jelinek T.W. Fortschritte in der Galvanotechnik. Eine Auswertung der internationalen Fachliteratur 2003–2004. *Galvanotechnik*. 2005. Bd. 96, N. 1. S. 42–71.
13. Lee E.C., Choi J.W. A study on the mechanism of formation of electrodeposited Ni-diamond coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2001. Vol. 148, Iss. 2–3. P. 234–240.
14. Ягодкина Л.М., Логинова И.Д., Савочкина И.Е. О композиционных электрохимических покрытиях никель-алмаз, модифицированных бором. *Журнал прикладной химии*. 1998. Т. 71, № 4. С. 618–620.
15. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В. О свойствах композиционных покрытий на основе никеля. *Журнал прикладной химии*. 1999. Т. 72, № 5. С. 789–791.
16. Reddy V.V.N., Ramanoorthy B., Kesavan Nair P. A study on the wear resistance of electroless Ni-P/Diamond composite coatings. *Wear*. 2000. Vol. 239, Iss. 1. P. 111–116.
17. Целуйкин В.Н., Толстова И.В., Соловьева Н.Д., Гуныкин И.Ф. Свойства композиционных покрытий никель-фуллерен C_{60} . *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2006. Т. 14, № 1. С. 28–31.
18. Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Гуныкин И.Ф. Электроосаждение композиционных покрытий никель-фуллерен C_{60} . *Защита металлов*. 2007. Т. 43, № 4. С. 418–420.
19. Саксин Е.В., Шевырев А.А., Шкуранков А.В., Бобровский Л.К., Романюк А.В. Исследование свойств и структуры металлофторопластовых композиционных покрытий. *Журнал прикладной химии*. 1995. Т. 68, № 11. С. 1822–1826.

20. Девятирикова С.В., Хитрин С.В., Фукс С.Л. Исследование маточных растворов производства фторопласта для получения композиционных покрытий. *Журнал прикладной химии*. 2003. Т. 76, № 4. С. 690–692.
21. Тетерина Н.М., Халдеев Г.В. Осаждение никель-тефлоновых композиционных покрытий из сульфатных электролитов. *Защита металлов*. 2000. Т. 36, № 5. С. 515–519.
22. Иванов В.В., Иванов А.В., Балакай В.И., Арзуманов А.В. Анализ синергического эффекта в композиционных электролитических покрытиях никель-бор-фторопласт. *Журнал прикладной химии*. 2006. Т. 79, № 4. С. 619–621.
23. Aust K.T., Palumbo G., Erb U. Intercrystalline defects and some properties of electrodeposited nanocrystalline nickel and its alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*. 2003. Bd. 94, N. 10. S. 1066–1072.
24. Szczygiel B., Kolodziej M. Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance. *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50, Iss. 20. P. 4188–4195.
25. Fan L., Wang Q., Yang P., Chen H., Hong H., Zhang W., Ren J. Preparation of nickel coatings on ZTA particles by electroless plating. *Ceramics International*. 2018. Vol. 44, Iss. 10. P. 11013–11021.
26. Karthikeyan S., Ramamoorthy B. Effect of reducing agent and nano Al₂O₃ particles on the properties of electroless Ni-P coating. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 307. P. 654–660.
27. Maurin G., Lavanant A. Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode. *J. Applied Electrochem.* 1995. Vol. 25. P. 1113–1121.
28. Staia M.H., Conzono A., Cruz M.R. Wear behaviour of Silicon Carbide/Electroless Nickel Composite Coatings at High Temperature. *Surface Engineering*. 2002. Vol. 18, Iss. 4. P. 265–269.
29. Burzynska L., Rudnik E., Koza J. Electrodeposition and heat treatment of nickel/silicon carbide composites. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202, Iss. 12. P. 2545–2556.
30. Grosjean A., Rezrazi M., Bercot P. Some morphological characteristics of the incorporation of silicon carbide (SiC) particles into electroless nickel deposits. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 130, Iss. 2–3. P. 252–256.
31. Benea L., Bonora P.L., Borello A. Preparation and investigation of nanostructured SiC-nickel layers by electrodeposition. *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 151, Iss. 1–4. P. 89–95.
32. Gawne D.T., Ma U. Structure and wear of electroless nickel coatings. *Materials Science and Technology*. 1987. Vol. 3, Iss. 3. P. 228–238.
33. Sahoo P., Das S.K. Tribology of electroless nickel coatings – A review. *Materials & Design*. 2011. Vol. 32, Iss. 4. P. 1760–1775.
34. Franco M., Sha W., Malinov S., Rajendran R. Phase composition, microstructure and microhardness of electroless nickel composite coating co-deposited with SiC on cast aluminium LM24 alloy substrate. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 235. P. 755–763.
35. Sakhnenko N.D., Ovcharenko O.A., Ved M.V. Electrochemical synthesis of nickel-based composite materials modified with nanosized aluminium oxide. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015. Vol. 88. P. 267–271.
36. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Овчаренко О.О. Фізико-механічні властивості композиційних електрохімічних покриттів і фольг на основі нікелю, армованих Al₂O₃. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2017. Т. 53, № 3. С. 76–85.
37. Bapu R.G.N.K. Characteristics of Ni-BN Electrocomposites. *Plating & Surface Finishing*. 1995. Vol. 93. P. 70–73.
38. Pushpavanam M., Natarajan S. R. Nickel-boron nitride electrocomposites. *Metal Finishing*. 1995. Vol. 93, Iss. 6. P. 97–99.
39. Jelinek T.W. Fortschritte in der Galvanotechnik. Eine Auswertung der internationalen Fachliteratur 2001–2002. *Galvanotechnik*. 2003. Bd. 94, No. 1. S. 46–74.
40. Popczyk M., Budniok A., Lagiewka E. Structure and corrosion resistance of nickel coatings containing tungsten and silicon powders. *Materials Characterisation*. 2007. Vol. 58, Iss. 4. P. 371–375.
41. Rabizadeh T., Allahkaram S.R. Corrosion resistance enhancement of Ni-P electroless coatings by incorporation of nano-SiO₂ particles. *Materials & Design*. 2011. Vol. 32, Iss. 1. P. 133–138.
42. Wielage B., Podlesak H., Steinhäuser S., Nickelmann D. Galvanische Nickel- und Nickeldispersions-schichten: Vergleichende elektronenmikroskopische Untersuchungen. *Metalloberfläche*. 1998. Bd. 52, No. 5. S. 386–389.
43. Liqun Z., Qunpeng Z., Jianhua L. Amorphous nickel-tungsten-boron composite electrodeposits with zirconium oxide particles. *Metal Finishing*. 2001. Vol. 99, No. 7. P. 28–30.
44. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Овчаренко О.О., Проскуріна В.О., Ненастіна Т.О. Властивості композиційних електрохімічних покриттів, модифікованих діоксидом цирконію. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ» Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. 2018. Т. 18(1294). С. 80–84.

45. Sakhnenko M.D., Ved M.V., Ovcharenko O.O. Physicochemical properties of composite electrochemical coatings and foils based on nickel and reinforced with Al_2O_3 . *Materials Science*. 2017. Vol. 53, Iss. 3. P. 374–384.

46. Экилик Г.П., Стариченок О.С. Ингибирующие композиционные покрытия на основе никеля. *Защита металлов*. 1990. Т. 26, № 6. С. 1016–1019.

47. Скибина Л.М., Кузнецов В.В., Сухоленцев Е.А. Влияние концентрации ϵ -капролактама на электроосаждение никель-полимерных покрытий. *Прищита металлов*. 2001. Т. 37. № 2. С. 182–185.

References

1. Antropov L.I., Lebedinskiy Yu.N. Kompozitsionnyye elektrohimicheskiye pokrytiya i materialy [Composite electrochemical coatings and materials]. Kiev : Tekhnika, 1986. 200 p.

2. Sayfullin R.S. Fizikohimiya neorganicheskikh polimernykh i kompozitsionnykh materialov [Physicochemistry of inorganic polymer and composite materials] Moscow : Khimiya, 1990. 240 p.

3. Sudagar J., Lian J., Sha W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 571. P. 183–204.

4. Lotto C.A. Electroless Nickel Plating – A Review. *Silicon*. 2016. Vol. 8, Iss. 2. P. 177–186.

5. Hari Krishnan K., John S., Srinivasan K.N., Praveen J., Ganesan M., Kavimani P. M. An overall aspect of electroless Ni-P depositions – A review article. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2006. Vol. 37. P. 1917–1926.

6. Sahoo P., Kylyandas S. Tribology of electroless nickel coatings. *Materials & Design*. 2011. Vol. 32, Iss. 4. P. 1760–1775.

7. Rudy S.S. Finisher's Think Tank – Aluminum: The Lightweight Industry Heavyweight. *Plating and Surface Finishing*. 2003. Vol. 90, Iss. 9. P. 34–46.

8. Dolmatov V.Yu. Detonatsionnye nanoalmazy: sintez, stroenie, svoystva i primeneniye [Detonation nanodiamonds: synthesis, structure, properties, and application]. *Uspekhi khimii*. 2007. Vol. 76, No. 4. P. 375–397.

9. Chuhayeva S.I., Detkov P.Ya., Tkachenko A.P., Toropov A.D. Fiziko-himicheskiye svoystva fraktsiy, vydelennykh iz ultra-dispersnykhalmazov [Physicochemical properties of fractions isolated from ultrafine diamonds]. *Sverhtverdyye materialy*. 1998. No. 4. P. 29–36.

10. Toropov A.D., Detkov P.Ya., Chuhayeva S.I. Polucheniye i svoystva kompozitsionnykh nikelovykh pokrytiy s ultradispersnyimialmazami [Obtaining and properties of composite nickel coatings with ultradispersed diamonds]. *Galvanotekhnika i obrabotka poverhnosti*. 1999. T. 7, No. 3. P. 14–19.

11. Dolmatov V.Yu., Burkat G.K. Ultradispersnyye almazy detonatsionnogo sinteza kak osnova novogo klassa kompozitsionnykh metall-almaznykh galvanicheskikh pokrytiy [Ultrafine Diamonds of Detonation Synthesis as the Basis for a New Class of Composite Metal-Diamond Electroplated Coatings]. *Sverhtverdyye materialy*. 2000. No 1. P. 84–95.

12. Jelinek T.W. Fortschritte in der Galvanotechnik. Eine Auswertung der internationalen Fachliteratur 2003–2004. *Galvanotechnik*. 2005. Bd. 96, No. 1. S. 42–71.

13. Lee E.C., Choi J.W. A study on the mechanism of formation of electrodeposited Ni-diamond coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2001. Vol. 148, Iss. 2–3. P. 234–240.

14. Yagodkina L.M., Loginova I.D., Savochkina I.Ye. O kompozitsionnykh elektrohimicheskikh pokrytyyah nikel-almaz, modifitsirovannykh borom [About composite electrochemical nickel-diamond coatings modified with boron]. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 1998. Vol. 71, No. 4. P. 618–620.

15. Novotortseva I.G., Gayevskaya T.V. O svoystvakh kompozitsionnykh pokrytiy na osnove nikelya [About the properties of nickel-based composite coatings]. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 1999. Vol. 72. No. 5. P. 789–791.

16. Reddy V.V.N., Ramanoorthy B., Kesavan P. Nair. A study on the wear resistance of electroless Ni-P/Diamond composite coatings. *Wear*. 2000. Vol. 239. Iss. 1. P. 111–116.

17. Tseluykin V.N., Tolstova I.V., Solovyeva N.D., Gunkin I.F. Svoystva kompozitsionnykh pokrytiy nikel-fulleren C_{60} [Properties of composite nickel-fullerene C_{60} coatings]. *Galvanotekhnika i obrabotka poverhnosti*. 2006. Vol. 14, No. 1. P. 28–31.

18. Tseluykin V.N., Solovyeva N.D., Gunkin I.F. Elektroosazhdeniye kompozitsionnykh pokrytiy nikel-fulleren C_{60} . *Zashchita metallov*. 2007. Vol. 43. No. 4. P. 418–420.

19. Saksin Ye.V., Shevryev A.A., Shkurankov A.V., Bobrovskiy L.K., Romanyuk A.V. Issledovaniye svoystv i struktury metalloftoroplastovykh kompozitsionnykh pokrytiy [Study of the properties and structure of metal-fluoroplast composite coatings]. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 1995. Vol. 68. No. 11. P. 1822–1826.

20. Devyatirikova S.V., Hitrin S.L., Fuks S.L. Issledovaniye matochnykh rastvorov proizvodstva fluoroplasta dlya polucheniya kompozitsionnykh pokrytiy [Study of mother liquors of fluoroplast production for obtaining composite coatings]. *Zhurnal prikladnoy himii*. 2003. Vol. 76. No. 4. P. 690–692.
21. Teterina N.M., Haldeyev G.V. Osazhdeniye nikel-teflonovykh kompozitsionnykh pokrytiy iz sulfatnykh elektrolitov [Deposition of nickel-teflon composite coatings from sulfate electrolytes]. *Zashchita metallov*. 2000. Vol. 36. No. 5. P. 515–519.
22. Ivanov V.V., Ivanov, A.V., Balakay V.I., Arzumanov A.V. Analiz sinergicheskogo effekta v kompozitsionnykh elektroliticheskikh pokrytyakh nikel-bor-floroplast [Analysis of the synergistic effect in composite electrolytic coatings nickel-boron-fluoroplast]. *Zhurnal prikladnoy himii*. 2006. Vol. 79. No. 4. P. 619–621.
23. Aust K.T., Palumbo G., Erb U. Intercrystalline defects and some properties of electrodeposited nanocrystalline nickel and its alloys. *Zeitschrift fur Metallkunde*. 2003. Bd. 94. No. 10. S. 1066–1072.
24. Szczygiel B., Kolodziej M. Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance. *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50. Iss. 20. P. 4188–4195.
25. Fan L., Wang Q., Yang P., Chen H., Hong H., Zhang W., Ren J. Preparation of nickel coatings on ZTA particles by electroless plating. *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. Iss. 10. P. 11013–11021.
26. Karthikeyan S., Ramamoorthy B. Effect of reducing agent and nano Al₂O₃ particles on the properties of electroless Ni-P coating. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 307. P. 654–660.
27. Maurin G., Lavanant A. Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode. *J. Applied Electrochem*. 1995. Vol. 25. P. 1113–1121.
28. Staia M.H., Conzono A., Cruz M.R. Wear behaviour of Silicon Carbide/Electroless Nickel Composite Coatings at High Temperature. *Surface Engineering*. 2002. Vol. 18. Iss. 4. P. 265–269.
29. Burzynska L., Rudnik E., Koza J. Electrodeposition and heat treatment of nickel/silicon carbide composites. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. Iss. 12. P. 2545–2556.
30. Grosjean A., Rezrazi M., Bercot P. Some morphological characteristics of the incorporation of silicon carbide (SiC) particles into electroless nickel deposits. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 130. Iss. 2–3. P. 252–256.
31. Benea L., Bonora P. L., Borello A. Preparation and investigation of nanostructured SiC-nickel layers by electrodeposition. *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 151, Iss. 1–4. P. 89–95.
32. Gawne D.T., Ma U. Structure and wear of electroless nickel coatings. *Materials Science and Technology*. 1987. Vol. 3. Iss. 3. P. 228–238.
33. Sahoo P., Das S.K. Tribology of electroless nickel coatings – A review. *Materials & Design*. 2011. Vol. 32. Iss. 4. P. 1760–1775.
34. Franco M., Sha W., Malinov S., Rajendran R. Phase composition, microstructure and microhardness of electroless nickel composite coating co-deposited with SiC on cast aluminium LM24 alloy substrate. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 235. P. 755–763.
35. Sakhnenko N.D., Ovcharenko O.A., Ved M.V. Electrochemical synthesis of nickel-based composite materials modified with nanosized aluminium oxide. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015. Vol. 88. P. 267–271.
36. Sakhnenko M.D., Ved M.V., Ovcharenko O.O. Fyzyko-mekhanichni vlastyivosti kompozytsiinykh elektrokhimichnykh pokryviv i folh na osnovi nikeliu, armovanykh Al₂O₃ [Physico-mechanical properties of composite electrochemical coatings and foils based on Nickel, reinforced by Al₂O₃]. *Fyzyko-khimichna mekhanika materialiv*. 2017. Vol. 53. No. 3. P. 76–85.
37. Bapu R.G.N.K. Characteristics of Ni-BN Electrocomposites. *Plating & Surface Finishing*. 1995. Vol. 93. P. 70–73.
38. Pushpavanam M., Natarajan S.R. Nickel-boron nitride electrocomposites. *Metal Finishing*. 1995. Vol. 93, Iss. 6. P. 97–99.
39. Jelinek T.W. Fortschritte in der Galvanotechnik. Eine Auswertung der internationalen Fachliteratur 2001–2002. *Galvanotechnik*. 2003. Bd. 94. No. 1. S. 46–74.
40. Popczyk M., Budniok A., Lagiewka E. Structure and corrosion resistance of nickel coatings containing tungsten and silicon powders. *Materials Characterisation*. 2007. Vol. 58, Iss. 4. P. 371–375.
41. Rabizadeh T., Allahkaram S.R. Corrosion resistance enhancement of Ni-P electroless coatings by incorporation of nano-SiO₂ particles. *Materials & Design*. 2011. Vol. 32. Iss. 1. P. 133–138.
42. Wielage B., Podlesak H., Steinhäuser S., Nickelmann D. Galvanische Nickel- und Nickeldispersions-schichten: Vergleichende elektronenmikroskopische Untersuchungen. *Metalloberfläche*. 1998. Bd. 52. No. 5. S. 386–389.
43. Liqun Z., Qunpeng Z., Jianhua L. Amorphous nickel-tungsten-boron composite electrodeposits with zirconium oxide particles. *Metal Finishing*. 2001. Vol. 99. No. 7. P. 28–30.

44. Sakhnenko M.D., Ved M.V., Ovcharenko O.O., Proskurina V.O., Nenastina T.O. Vlastyvoli kompozytsiinykh elektrokhimichnykh pokryttiv, modyfikovanykh dyoksydom tsyrkoniiu [Properties of composite electrochemical coatings modified with zirconium dioxide]. *Visnyk Natsionalnogo tekhnichnogo universytetu «KhPI» Seria: Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia*. 2018. Vol. 18(1294). P. 80–84.

45. Sakhnenko M.D., Ved M.V., Ovcharenko O.O. Physicochemical properties of composite electrochemical coatings and foils based on nickel and reinforced with Al_2O_3 . *Materials Science*. 2017. Vol. 53. Iss. 3. P. 374–384.

46. Ekilik G.P., Starichenok O.S. Ingibiruyushchiye kompozitsionnyye pokrytiya na osnove nikelya [Nickel-based Inhibitory Composite Coatings]. *Zashchita metallov*. 1990. Vol. 26. No. 6. P. 1016–1019.

47. Skibina L.M., Kuznetsov V.V., Suholentsev Ye.A. Vliyaniye kontsentratsii Σ -kaprolaktama na elektroosazhdeniye nikel-polimernykh pokrytiy [Effect of the concentration of Σ -caprolactam on the electrodeposition of nickel-polymer coatings]. *Zashchita metallov*. 2001. Vol. 37. No. 2. P. 182–185.

Gab Angelina, Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Open International University of Human Development “Ukraine”

Shakhnin Dmytro, Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Open International University of Human Development “Ukraine”

Malyshev Victor, Professor, Doctor of Technical Sciences, Open International University of Human Development “Ukraine”

Nesterenko Tetiana, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia national university

Rumyantsev Volodyslav, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia national university

Berezhna Olga, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia national university

COMPOSITE ELECTROCHEMICAL COATINGS BASED ON NICKEL: OBTAINING, STRUCTURE, PROPERTIES (REVIEW)

Nickel matrix coatings have become the most widespread among composite electrochemical coatings (CECs). Nickel-based CECs are characterized by high hardness and wear resistance, resistance to corrosion. Fine particles of different nature are easily codeposited with nickel. Considerable attention is paid to nickel coatings containing as a dispersed phase ultrafine diamonds (UFD), fullerene C_{60} and fluoroplastic (Teflon). Classical sulfuric acid electrolytes are used for the deposition of nickel-UFD CECs. Experimental data indicate a positive effect of UDA on the quality of nickel-diamond coatings. The coefficients of friction decrease from 0.43 to 0.33, and the microhardness increases from 2.45 to 4.31 GPa. Parts coated with CEC-nickel-UFD can last 20 times longer than parts with nickel coating. When depositing diamond layers with a nickel coating on cutting tools, uniform CECs with a particle content of from 20.000 to 25.000 per cm^2 of surface are obtained. Structural studies have shown that the entry of nanodiamond particles into the nickel matrix leads to a decrease in grain size, the formation of dislocations in the form of balls and grids along the grain boundaries. Metallographic study of the cross section of the coating section revealed that the CEC of nickel-UFD has a columnar structure. The increase in microhardness with the inclusion of boron in the nickel-diamond CEC may be associated with a change in the morphology of deposits – the transition from columnar to chain-expanded structure. The polarization curves of the deposition of nickel and CEC nickel – C_{60} show that the introduction of fullerene particles into the electrolyte facilitates the cathode process. CEC has a rough surface, the microprojections of which are formed during the overgrowth of dispersed particles of metal.

Keywords: composite coatings, nickel, superdispersed diamond, fullerene, teflon, connections of metals

Стаття надійшла: 07.10.2021 р.

Габ Ангеліна Іванівна, доцент, кандидат хімічних наук, Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», ORCID: 0000-0003-3162-7159

Малишев Віктор Володимирович, професор, доктор технічних наук, Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», ORCID: 0000-0003-2756-3236

Шахнін Дмитро Борисович, доцент, кандидат хімічних наук, Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», ORCID: 0000-0001-9657-8621

Куріс Юрій Володимирович, провідний науковий співробітник, доктор технічних наук, Інститут технічної теплофізики НАНУ, ORCID: 0000-0001-7169-9187

Кириченко Олексій Геннадієвич, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-3032-1919

Воденнікова Оксана Сергіївна, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-0496-5435

Воляр Роман Миколайович, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-3182-2536

КОМПОЗИЦІЙНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ХРОМУ, МІДІ, ЦИНКУ, ЗАЛІЗА, ОЛОВА, БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ: ОДЕРЖАННЯ, СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ (ОГЛЯД)

Здійснено систематизацію літературних даних щодо одержання композиційних електрохімічних покриттів на основі хрому, міді, цинку, олова, благородних металів, структури та властивостей покриттів хрому з частинками наповнювачів різної природи. Одним із способів поліпшення фізико-механічних властивостей є одержання комплексних електрохімічних покриттів (КЕП). Вихід за струмом хрому в присутності ультрадисперсних алмазів (УДА) знижується як у стандартному, так і в саморегульованому електролітах хромування. Композиційні покриття хром-графіт можуть бути використані у виробках, які працюють за умов сухого тертя. Зносостійкість і твердість КЕП на основі хрому значно підвищується за введення в стандартний електроліт хромування дисперсних частинок кремнію або діоксиду титану. Основне зазначення КЕП на основі міді – надання металевим поверхням зносостійкості, жароміцності й антифрикційних властивостей. Для одержання КЕП на основі міді найчастіше використовують сульфатні електроліти. Введення в електроліт УДА не змінює природу та механізм електродного процесу. Мікротвердість покриттів, осаджених з електроліту з вмістом УДА зростає майже в півтора разів порівняно з осадами, одержаними з базового електроліту. Електролітичні залісні покриття використовують для відновлення деталей машин і механізмів. Композиційні покриття на основі цинку застосовують для захисту сталевих поверхонь від корозії з поліпшенням їх фізико-механічних властивостей. КЕП на основі срібла з електропровідними частинками осаджують на електричні контакти для поліпшення провідності.

Ключові слова: композиційні покриття, хром, ультрадисперсний алмаз, графіт, мідь, цинк, олово, залізо, благородні метали, сполуки металів.

Вступ. Електролітичні хромові покриття використовують для додання декоративного виду виробів, підвищення твердості та зносостійкості металевих поверхонь, а також для відновлення зношених деталей. В останніх двох випадках, як правило, доводиться наносити товсті шари хрому. Проте це пов'язано зі складнощами як економічного (висока вартість), так і технологічного (низький вихід за хрому струмом) характеру. Одним із способів зниження товщини хромових покриттів за поліпшення їх фізико-механічних властивостей є одержання композиційних електрохімічних покриттів (КЕП). Технології одержання

композиційних покриттів на основі хрому можуть бути використані в машинобудуванні, інструментальній галузі за виготовлення та експлуатації деталей, що працюють в умовах великих навантажень, за тертя, абразивному та корозійному впливі та кавітації [1–3].

Останнім часом увагу науковців усього світу завертають наноструктури. Оскільки поведінка окремих атомів та електронів наноструктур стає важливою, то на передній план виступають цікаві ефекти, що здатні фундаментально змінити властивості нанорозмірних порошкових матеріалів. Отже, наявність твердих нанорозмірних частинок у металевій матриці покриттів може значно покращити їх механічні та хімічні властивості, розширюючи можливості для їх використання [4; 5].

Заклади можливого використання КЕП з додаванням наноструктур:

– двигун і привід у комбінації з відповідними покриттями можуть забезпечити таку саму функціональну поведінку, як і за використання мінеральних мастил, що, в свою чергу, може мінімізувати викиди в навколишнє середовище та зменшити споживання пального;

– тверді, надійні та стійкі композиційні покриття можна використовувати в допоміжних галузях індустрії елементів з'єднання (пластикові та скляні шаблони, підшипники, заводи, прес-форми);

– покривання деталей машин текстильної промисловості – комерційно загальноприйнята практика, особливо, коли йдеться про прядильні операції, а використання зносостійких твердих частинок у композиційних покриттях значно збільшить тривалість використання окремих деталей машин.

Мета. Виконати систематизацію та надати практичні рекомендації щодо одержання композиційних електрохімічних покриттів на основі нікелю, міді, заліза, цинку, олова, благородних металів, узагальнити дані щодо їх структури та властивостей з частинками наповнювачів різної природи.

Головна частина. КЕП на основі хрому КЕП хромо- ультрадисперсний алмаз. Значну кількість публікацій [6–11] присвячено спільному осадженню хрому з частинками ультрадисперсних алмазів (УДА). Згідно з даними роботи [7], вихід хрому за струмом у присутності УДА знижується як у стандартному, так і в саморегульованому електролітах хромування. До складу осадів входить лише 0,01...0,03% дисперсних частинок. Ймовірно, це пов'язано з утворенням за хромування з електролітів на основі сполук $Cr(VI)$ на катодній поверхні фазової плівки колоїдного типу, через яку ускладнено проникнення частинок. Мікротвердість КЕП Cr -УДА зменшується порівняно з чистими хромовими покриттями з 10,03 ГПа до 9,06 ГПа (стандартний електроліт) і з 9,68 ГПа до 9,50 ГПа (саморегульований електроліт) [7]. Проте, подальші дослідження свідчать про зворотне. В роботі [6] показано, що за одержання КЕП Cr -УДА з електроліту складу, г/л: $CrO_3 - 250; H_2SO_4 - 2.5; УДА - 2 \dots 20$ мікротвердість покриттів значно зростає, а коефіцієнти тертя та зношування зменшуються (табл. 1). Вміст УДА в покритті становить 0,3...1,0 мас. %. За результатами експериментів, виконаних у роботі [9], виявлено, що найвищу зносостійкість хромових КЕП досягають за вмістом УДА в електролітах на основі $Cr(VI)$ 15...20 г/л. Підвищення концентрації УДА до 50 г/л не позначається на цьому показникові. Покриття, одержане без додавання УДА, за 20 годин стирання втрачає 15% від своєї маси, а КЕП хром-УДА лише 2...3% маси.

Порівняльні дослідження [8] з осадження хромових покриттів з частинками УДА показали, що найкращу зносостійкість мають КЕП, одержані за температури 333 К з електроліту, що містить метансульфонову кислоту. Втрата маси зразків хром-УДА після стирання на абразивному диску (3000 обертів) становить 0,83...0,85 мг, тоді як покриття без УДА втрачають у масі 1,10...1,65 мг, залежно від складу електроліту. Найвищої мікротвердості осади хром-алмазні КЕП досягають за введення у стандартний електроліт хромування сумішевого додавання УДА і алмазного порошку АСМ.

Таблиця 1 – Вплив вмісту ультрадисперсних алмазів у електроліті на механічні характеристики покриттів

Покриття	Вміст УДА в електроліті, г/л	Знос покриттів, мкм	Коефіцієнт тертя	Мікротвердість, ГПа
<i>Cr</i>	0	20,2	0,15	5,98
<i>Cr-УДА</i>	2	8,9	0,14	6,96
	4	4,8	0,10	9,02
	10	2,9	0,09	14,51
	16	2,0	0,09	20,59
	20	5,3	0,13	18,63

Автори робіт [10,11] досліджували структуру та фізико-механічні властивості КЕП хром-УДА, осаджених з електролітів на основі *Cr(III)*. За введення частинок УДА в електроліт хромування в концентрації 20 г/л мікротвердість покриттів зростає від 9,81 ГПа (чистий хром) до 13,39 ГПа (КЕП). Збільшення вмісту УДА в розчині до 30 г/л призводить до зниження мікротвердості до 9,22 ГПа, що, ймовірно, пов'язано зі зростанням крихкості покриттів за включення більшої кількості дисперсних частинок. Оптимальний вміст дисперсної фази в КЕП *Cr-УДА*, коли спостерігають максимум мікротвердості та мінімум мікрокрихкості осадів [10], становить 10,5 об.% (5,6 мас.%) УДА. Оптимальна концентрація УДА в електролітах на основі *Cr(III)* становить 17 г/л.

З даних щодо структури хромових покриттів і КЕП *Cr-УДА* в осаді хрому чітко видно широкі відкриті тріщини, тоді як у КЕП спостерігають вузькі наскрізні тріщини [10]. Для покриттів *Cr-УДА* характерно включення великого числа дисперсних частинок різного розміру, які рівномірно розподілені в металевій матриці. Відомо [12], що частинки УДА схильні до утворення агрегатів мікронних розмірів. Згідно з даними [10], середній радіус алмазних агрегатів в електролітах хромування становить 4530 нм, а в композиційних покриттях – лише 204 нм. Запускають [10], що в приелектродному шарі відбувається дезагрегація частинок УДА і включення в КЕП дрібніших утворень.

Для зниження собівартості хром-алмазних покриттів у роботі [13] пропонують як дисперсну фазу використовувати первинний продукт одержання наноалмазів – алмазну шихту (АШ), яка може містити до 75 % УДА. Введення додавання АШ в стандартний електроліт хромування практично не впливає на здатність до поляризації і перенапруження виділення водню. Вихід хрому за струмом у присутності АШ зростає незначно (до 3 %). Мікротвердість КЕП з дисперсною фазою АШ зростає на 15...20 %, а зносостійкість – у 2...2,5 разів порівняно з чистими хромовими покриттями. Оптимальна концентрація АШ в електроліті становить 5 г/л. Подальше підвищення концентрації мало впливає на мікротвердість і призводить до збільшення зносу покриттів (табл. 2).

Таблиця 2 – Вплив добавки алмазної шихти на зносостійкість хромових покриттів, одержаних за різних режимах електролізу

Вміст АШ в електроліті, г/л	Зменшення маси покриття (мас.%) за температури, К					
	318±1		323±1		55±1	
	Густина струму i_k , А/дм ²					
	40	50	40	50	40	50
0	3,5	5,40	4,8	5,0	6,2	4,3
1,0	3,2	3,25	3,1	3,5	3,1	2,0
2,5	2,4	2,55	2,6	2,0	3,0	2,4
5,0	2,4	2,80	2,2	1,9	2,4	2,6

В роботі [14] наведено відомі способи одержання КЕП Cr-УДА, зокрема, спосіб одержання композиційних покриттів на основі хрому, що включає електролітичне осадження за присутності колоїдних неабразивних частинок алмазу розміром 0,001...0,01 мкм у кількості 5...40 г/л. Осадження вели з електроліту наступного складу, г/л: CrO_3 – 250; K_3SiF_6 – 15; $BaSO_4$ – 6; H_2SO_4 – 0,5...1,0. Електроліт також містив неабразивний колоїдний порошок алмазу. За реалізації способу спостерігають властивість дисперсних частинок алмазного порошку активно поєднуватися аж до утворення великих агрегатів розміром $10^2...10^3$ нм, що істотно погіршує умови електроосадження та властивості покриттів. У результаті виникає необхідність додаткових операцій для заготування електроліту та підтримки дисперсних частинок у зваженому стані. Щоб зруйнувати агрегатні утворення неабразивних частинок алмазу і поліпшити газовиділення, конвекцію електроліту та протікання струму, доводилося виконувати диспергування колоїдного порошку алмазу у воді або електроліті. Це ускладнює і здорожує спосіб одержання покриттів та не забезпечує відтворюваності результатів за промислової експлуатації. Зазначених недоліків позбавлено спосіб одержання композиційних електрохімічних покриттів на основі хрому й ультрадисперсних частинок алмазу. Спосіб притаманна підвищена стабільність у роботі, однорідність розподілу алмазних частинок в електроліті й у покритті. Він включає підготовку алмазовмісної суспензії, введення її в електроліт та електрохімічне осадження хрому й алмазів на деталь, що є катодом. Даний спосіб відрізняється тим, що ультрадисперсні частинки алмазу попередньо обробляють сильним окисником, що забезпечує адсорбційну активність УДА в межах 0,1...10 мг-екв/м. Ультрадисперсні алмази вводять в електроліт у вигляді водної суспензії за змішування в масовій пропорції алмазу до хромового ангідриду і тривалентного хрому відповідно: УДА: CrO_3 : Cr^{3+} = 1: (7,5...200): (0,15...20). Швидкість осадження алмазних частинок підтримують у межах 0,001...0,15 г/м²хв. Характерними ознаками способу є:

- попередня обробка ультрадисперсних алмазів сильними окисниками для додання частинкам адсорбційної активності 0,1...10 мг-екв/м;
- пропорційне співвідношення між компонентами електроліту УДА: CrO_3 : Cr^{3+} = 1: (7,5...200): (0,15...10);
- осадження хромового покриття за швидкості осадження алмазних частинок становить 0,001...0,15 г/м²хв.

В роботі [15] розроблено спосіб одержання якісного електрохімічного хромового покриття з використанням нового типу алмазовмісного додавання, що має суттєві переваги перед традиційно використовуваними детонаційними наноалмазами (ДНА), застосовуваними у вигляді водних суспензій. Розроблено і використано порошкоподібну композиційне алмазовмісне додавання, яке містить ДНА, одержані підривом зарядів з тетрилу, лужного ($NaHCO_3$) і кислотного (лимонна кислота) агентів. Склад містить 62,5% мас. ДНА. Автори роботи [15] використовували стандартний електроліт хромування: CrO_3 – 250 г/л, H_2SO_4 – 2,5 г/л, ДНА – 0,1...5 г/л, традиційні методології та алгоритм проведення експерименту. Рамки дослідження обмежували створенням і застосуванням конкретного, зручного в роботі та заготуванні складу з ДНА. Модифікований ДНА (МДНА) можна додавати у стандартний електроліт хромування безпосередньо або у вигляді свіжоприготованої водної суспензії. Досягнуто суттєве збільшення виходу хрому за струмом на ~ 5%. Оригінальність способу полягає в поєднанні в алмазовмісному складі «інертних» наноалмазів та активних лужного й кислотного компонентів, що спрацьовують лише за введення у водне середовище і забезпечують необхідну дезагрегацію та стійкість суспензій ДНА. Досягнуто збільшення мікротвердості

зносостійкого хромового покриття у 1,3 разів (до 9,6 ГПа) і твердого хромового покриття у 1,6 разів (до 13,6 ГПа). Зносостійкість одержаних покриттів збільшилася в два рази. Концентрація (у розрахунку на чистий ДНА) становила від 1 до 5 г/л в електроліті.

У роботі [16] описано спосіб одержання композиційних покриттів на основі хрому та кластерних наноалмазів, для реалізації якого в електроліт хромування вводили 4...6%-ний водний колоїд кластерного алмазу. Вміст колоїду в електроліті становить 5,0...40,0 г/л. Оброблюваний виріб є катодом, якого занурювали у ванну з електролітом, попередньо нагрітому до 223...228 К. Як анод використовували свинець або його сплав із сурмою. Перед початком роботи електроліт механічно перемішували із продуванням газом, наприклад стисненим повітрям [16]. Стійкість суспензії кластерних алмазів у електроліті забезпечували за рахунок виділення на аноді й катоді газів та теплової конвекції електроліту. Недоліком даного методу є здійснення масопереносу частинок у напрямку до катода переважно інерційними силами гідропотоку за рахунок малої інерційності кластерів алмазів з розмірами їх частинок 0,001...0,01 мкм. Обмежені можливості масопереносу та, як наслідок, недостатня стійкість суспензії кластерних алмазів у електроліті, а також відносно невелика кількість частинок у покритті призводять до одержання покриттів з порівняно невисокими фізико-механічними характеристиками через наявність процесу пороутворення, а також неоднорідного розподілу наночастинок. Також відомий спосіб одержання композиційних покриттів на основі хрому електрохімічним осадженням із саморегульованого бар'єрового електроліту, що містить кластерні частинки наноалмазу, які знаходяться у колоїдному стані і за підтримання в електроліті хромового ангідриду та сірчаної кислоти в кількості 200...225 і 0,9...1,0 г/л відповідно [16]. Властивості кластерних алмазів забезпечують в аналізованому способі відносну стійкість суспензії в електроліті. Максимальна ефективність покривання досягають у даному способі за концентрації кластерів наноалмазів 15 г/л. Недоліком даного способу є відсутність постійного перемішування електроліту в процесі нанесення покриття, що призводить до коагуляції – об'єднання мікрочастинок у великі агрегати за нейтралізації їх зарядів. За цього дисперсна система прагне перейти в грубодисперсну, яка за рахунок більших розмірів частинок має властивості суспензії. В результаті седиментаційні характеристики електроліту знижуються. Максимальна твердість покриття в описуваному способі досягається в дрібнодисперсній фракції за підвищеної концентрації алмазів і лише за товщини шару до 5 мкм. За подальшим нарощуванням товщини покриття без постійного механічного перемішування електроліту відбувається збільшення розміру зерен і твердість знижується. Відомий спосіб одержання гальванічних покриттів, модифікованих наноалмазами, що включає введення в електроліт фракцій наноалмазу, диспергування і нанесення покриття. В цьому способі вводять фракції наноалмазу розмірністю менше 200 нм, диспергування здійснюють до нанесення покриття і в період всього процесу покривання, впливаючи кавітацією на суспензію електроліту [18]. В даному способі підготовлену фракцію наноалмазу вводять у електроліт, механічно перемішують, диспергують впливом кавітації, здійснюють гальванічне осадження і одночасно пропускають суспензію електроліту через кавітаційний диспергатор. У процесі диспергування на поверхні агрегатів частинок наноалмазу утворюються кавітаційні пухирі. За схлопування бульбашок вивільняється енергія, що йде на руйнування відносно слабких сил зтягання агрегатованих частинок. Якщо суспензії електроліту використовують нерегулярно, перед технологічним процесом здійснюють механічне перемішування для підняття осадженого на дно модифікатора та рівномірного його розподілу за всім об'ємом рідини. Спосіб спрямовано на одержання покриття, модифікованого наноалмазами, що характеризується підвищеними

фізико-механічними характеристиками. Основним недоліком способу є незабезпеченість однорідного розподілу наночастинок впливом на суспензію кавітації в диспергаторах у процесах заготування електроліту та нанесення покриття. З метою підвищення однорідності осадження, твердості та зносостійкості покриття, зниження пороутворення, підвищення однорідності розподілу наночастинок в електролітичних покриттях, здрібнювання зерен за рахунок постійного перебування порошку в рівномірно завислому стані протягом усього періоду технологічного процесу покривання (наприклад, хромування) для утримання наночастинок, введених в електроліт у кількості 10...15 г/л, в завислому стані використовують магнітну мішалку, встановлену під ємністю, де здійснюють процес електролізу [19].

Технологія хромоалмазного хромування [20] дозволяє значною мірою поліпшити фізико-технічні показники такого покриття. Вони, порівняно з твердим хромуванням, збільшились у 2...5 разів, а коефіцієнт тертя зменшився на 15...25%. Завдяки своїй безпористій структурі наноалмазне покриття має також вищу корозійну стійкість. Отже, маючи поліпшені властивості, зміцнювальні покриття за собівартості, вищій на 10...15%, ніж для твердого хромування, можуть у два й більше разів підвищити ресурс роботи деталей та вузлів, які працюють за умов абразивного та корозійного зносу.

КЕП хром-графіт. Композиційні покриття хром-графіт можуть бути використані у виробках, які працюють за умов сухого тертя [21]. Згідно з даними [11], самозмащувальні КЕП хром-графіт можна одержати за вмісту графіту в розчині хромування до 4 г/л. За концентрації графіту більше ніж 4 г/л КЕП характеризуються високою шорсткістю, а за концентрації 8 г/л поверхня осадів покривається чорними плямами. Покриття з матрицею зі сплаву хром-молібден з дисперсною фазою графіту перевершують чистий хром за зносостійкістю більше, ніж удвічі, а за корозійною стійкістю – у шість разів [22]. Гарну корозійну стійкість також мають КЕП *Cr*-графіт-*P*, які можна осаджувати з електролітів як на основі *Cr(VI)*, так і на основі *Cr(III)* [23].

КЕП хром-сполуки металів. В роботах [24,25] показано, що хромові покриття з діоксидом церію, що осаджені в присутності тетраетиламіну, мають дуже високу зносостійкість. Оптимальний діапазон концентрацій SeO_2 в електроліті на основі *Cr(III)*, за яким одержують КЕП з максимальною мікротвердістю (7,72 ГПа), становить 5...8 г/л. За збільшення вмісту SeO_2 до 20 г/л відбувається зменшення мікротвердості до 6,69 ГПа, спостерігається розтріскування та відшарування покриттів, спричинене їх високими внутрішніми напруженнями [23].

Зносостійкість і твердість КЕП на основі хрому значно підвищується за введення дисперсних частинок кремнію або діоксиду титану в стандартний електроліт хромування [26]. За осадження КЕП хром- TiO_2 в імпульсному режимі (співвідношення імпульсу і паузи струму становить 1/3) мікротвердість покриттів зростає від 4,9...6,5 ГПа (чистий хром) до 8,1...8,7 ГПа (КЕП). У такому разі в електроліт додатково вводять галлову кислоту. Якщо використовувати дисперсну фазу TiN у стандартному електроліті хромування то за високої температури відбувається його перетворення на TiO_2 . В подальшому діоксид титану, присутній в електроліті у вигляді високодисперсного осаду з питомою поверхнею, у багато разів вищою за питому поверхню вихідного порошку TiN , сприятливо впливає на дисперсне зміцнення металевої матриці. Чим вища температура електроліту і чим дрібніше порошок, тим швидше досягається рівноважний стан. За взаємодії ультрадисперсного порошку нітриду титану з хромовими кислотами утворюються йони *Cr(III)* без попередньої електричної проробки електроліту.

Автори роботи [27] досліджували спільне осадження хрому з наночастинами оксиду алюмінію та карбиду кремнію. Введення в сульфатно-оксалатний розчин Al_2O_3

або SiC в концентрації 0,5 г/л збільшує перенапруження реакції виділення водню. Частка струму, що йде на виділення металевого хрому зростає, відповідно зростає вихід хрому за струмом. Поверхня осаду чистого хрому покрита сфероподібними елементами (соматоїдами), характерними для росту аморфних структур. За введення в електроліт дисперсної фази Al_2O_3 формуються гладкіші покриття. Частинки оксиду алюмінію входять лише в поверхневий шар осаду і впливають на каталітичні властивості поверхні в реакції виділення водню. В об'єм КЕП частинки Al_2O_3 не входять. Частинки карбіду кремнію, входячи в покриття, помітно підвищують шорсткість КЕП. Включення SiC в об'єм осаду призводить до появи піттингу. Введення в електроліт хромування як Al_2O_3 , так і SiC збільшує мікротвердість покриттів, але на внутрішні напруження осадів впливає незначно.

КЕП на основі міді

КЕП мідь-ультрадисперсний алмаз-фулерен. Головне зазначення КЕП на основі міді – надання металевим поверхням зносостійкості, жароміцності й антифрикційних властивостей [28,29]. Для одержання КЕП на основі міді найчастіше використовують сульфатні електроліти. В роботі [6] досліджували процес осадження КЕП Cu -УДА з електроліту складу, г/л: $CuSO_4$ –80; H_2SO_4 –100. Введення в електроліт УДА в концентрації від 0,1 до 5,0 г/л не змінює природу та механізм електродного процесу. Розсіювальна здатність електроліту з додаванням УДА зростає в три рази порівняно з вихідним розчином. Вхідження УДА в мідну матрицю призводить до зменшення кількості пор з 10 на 1 cm^2 (0,1 г/л УДА) до повної їх відсутності (5,0 г/л УДА). В результаті утворюються щільніші та дрібнокристалічніші покриття. У процесі корозійних випробувань не спостерігали зменшення маси зразків [6]. Мікротвердість покриттів, осаджених з електроліту з концентрацією УДА 5,0 г/л зростає майже в півтора рази порівняно з осадами, одержаними з базового електроліту. Зношування КЕП Cr -УДА в 9...10 разів менше ніж у чистої міді.

Вивчення трибологічних характеристик КЕП Cr -фулерен C_{60} показало [30], що за входження фулерену в мідні осадки коефіцієнт тертя зменшується з 0,50 до 0,22, а шорсткість поверхні – з 1,05 до 0,50. Подібні змінювання пояснюються впливом дисперсної фази. В процесі осадження на катодній поверхні частинки фулерену є центрами кристалізації визначають подальший ріст осаду та сприяють формуванню дрібнокристалічніших покриттів, ніж у разі чистої міді. Наявність фулерену в покриттях визначає зміну стану поверхні і, відповідно, трибологічних характеристик.

КЕП Cr -сполуки металів. В роботі [24] було виконано порівняння зносостійкості різних композиційних покриттів на основі міді, яке показало, що найкращі трибологічні властивості має КЕП $Cu-SiC$. Зменшення коефіцієнта тертя мідних покриттів досягається також за спільним осадженням міді з дисульфідом молібдену [25].

Збільшення мікротвердості мідних покриттів може бути досягнуто за введення ультрадисперсного порошку нітриду титану або оксиду алюмінію з розміром частинок 60...80 нм в сульфатний електроліт міднення [31]. Мікротвердість зростає з 0,85 ГПа (чиста мідь) до 1,27 ГПа ($Cr-TiN$) і 1,77 ГПа ($Cr-Al_2O_3$). Зміцненню осадів КЕП сприяє утворення великої кількості дислокацій за входженням ультрадисперсних частинок, які перешкоджають поширенню деформації зсуву та частково екранують основу. За співосадження міді з алмазним мікропорошком АСМ (розмір частинок 14...20 мкм) також досягається збільшення мікротвердості покриттів до 1,5...1,8 ГПа [32].

В роботах [28,33–34] досліджено вплив природи електроліту на осадження та властивості КЕП $Cu-TiO_2$. Введення поліетиленполіаміну (ПЕПА) в сульфатний електроліт міднення (0,8 М $CuSO_4$; 0,5 М H_2SO_4) сприяє формуванню осадів з високими внутрішніми

напруженнями і дефектами кристалічної будови [33]. В КЕП $Cu-TiO_2$, навпаки, зменшені область когерентного розсіювання і мікронапруження. Такий результат, можливо, пов'язаний зі змінюванням властивостей металу матриці й дисперсної фази в результаті адсорбції на них компонентів електроліту. Структурні змінювання матриці за включення частинок діоксиду титану призводять до зменшення зносу покриттів з 20 г/(м²год) (чиста мідь) до 12,5 г/(м²год) (КЕП $Cu-TiO_2$).

За осадження КЕП $Cu-TiO_2$ з сульфатного електроліту з додаванням молібдату або ванадату амонію зменшується вихід міді за струмом і знижується частка дисперсних частинок у покриттях [34]. Проте, зазначені додавання підвищують жаростійкість $Cu-TiO_2$ -покриттів за 1173 К у 4...6 разів [28], а молібдат-іони надають підвищений блиск осадам [31].

У роботі [35] описано електрохімічний метод формування композиційних покриттів і фольги на основі міді, армованої нанорозмірним оксидом алюмінію, і запропоновано підхід до хімічного диспергування оксиду алюмінію за принципом «зверху вниз», а також склад електроліту, що забезпечує створення композитних матеріалів з різним вмістом модифікувальної фази. Встановлено вплив концентрації оксиду алюмінію в електроліті на фізико-механічні властивості зміцненої фольги. Відмічено зростання міцності (та інших фізико-механічних характеристик) синтезованих матеріалів.

КЕП на основі заліза. Електролітичні залізні покриття за твердістю є близькими до сталі, тому їх використовують для відновлення деталей машин і механізмів [29]. Такі покриття ще більше зміцнюються за використанні УДА як дисперсної фази [29]. Проте за осадження КЕП на основі заліза раціональніше використовувати не чисті наноалмази, а дешевшу алмазну шихту. За введення шихти в електроліт залізнення мікротвердість КЕП зростає вдвічі порівняно з покриттями залізо-УДА. Найкращі результати за зносостійкістю залізо-алмазних КЕП одержані з частково окисненої алмазної шихти.

КЕП залізо-сполуки металів. За входження в залізну матрицю дисперсних частинок B_4C зношування осадів зменшується з 9,8 мкм/км до 4,0 мкм/км, а мікротвердість зростає з 1,8 ГПа до 3,2 ГПа [36]. Разом з тим збільшується швидкість осадження КЕП $Fe-B_4C$, порівняно з чистими залізними покриттями. Входження частинок B_4C у сплав $Fe-Co$ дозволяє істотно підвищити його жаростійкість. Згідно з даними [37] для КЕП $Fe-Co-B_4C$ температура початку окиснення становить 923 К, а температура другій стадії окиснення досягає 1193 К.

В роботі [38] було виявлено, що гетерофазні електролітичні покриття на основі заліза з дисперсною фазою V_2O_5 проявляють високу каталітичну активність у процесі відновлення оксидів азоту. Чисті залізні осади на сталевій основі каталітично неактивні в даному процесі.

В роботі [39] досліджено корозійну поведінку КЕП $Fe-Al_2O_3$ в 0,05 М розчині Na_2SO_4 і в 5% -му розчині $NaCl$. Входження в залізну матрицю дисперсної фази оксиду алюмінію призводить до зсуву потенціалу корозії в позитивний бік і зниження струмів анодного розчинення. Швидкість корозії КЕП знижується порівняно із залізними покриттями. Хіміко-термічна обробка КЕП на основі заліза з Al_2O_3 і CrB_2 шляхом сульфоазотування за 483 К протягом шести годин [40] заводить до зміцнення зв'язку металу матриці з дисперсними частинками і основою. В результаті зростають зносостійкість і корозійна стійкість осадів. Випробування «на задир» до сульфоазотування виявили утворення лунок від випадання дисперсної фази. Після хіміко-термічної обробки цього явища не спостерігали. Швидкість корозії КЕП $Fe-CrB_2$ зменшується з 41,2 г/(м²год.) (без хіміко-термічної обробки) до 28,7 г/(м²год) (після хіміко-термічної обробки).

Для одержання необхідних експлуатаційних характеристик відновлених деталей в роботі [41] пропонується застосувати композиційні електролітичні покриття на основі гальванічного заліза із входженням нанодисперсних порошків нітриду бору (розмір частинок BN досягав 0,01 мкм) і сумісно синтезованої композиції нітридів титану та кремнію (70% TiN + 30% Si_3N_4 з розміром частинок 0,01...0,05 мкм). Вміст наночастинок у покриттях складав до одного масового відсотку. КЕП товщиною 20 мкм, були осаджені на зразки із сталі. Осадження виконано з використанням борфтористого електроліту залізнення та додаванням дисперсних частинок BN та суміші TiN + Si_3N_4 з концентрацією 10 г/л. Запропоновані склади електролітів не є токсичними. На практиці такі покриття піддають термічній обробці у вигляді відпуску за температури близько 600 К у звичайних умовах. Для підвищення механічних, адгезійних і трибологічних властивостей КЕП та утворення перехідної зони з рівноважнішою структурою запропоновано проведення термічної обробки (відпалу) дослідних зразків за вищої температури у вакуумі. Температури відпалу експериментальних зразків вибрано на основі аналізу діаграми стану $Fe-C$ (максимальна температура відпалу – 1000–1200 К). Встановлено, що включення наночастинок BN в композиційні електролітичні покриття на основі заліза, одержані з борфтористого електроліту залізнення, підвищують мікротвердість покриттів в 1,4 разів. Наявність суміші $TiN+Si_3N_4$ підвищує мікротвердість в 3,7 разів порівняно із традиційними гальванічними покриттями на основі заліза. КЕП на основі заліза з додаванням нанорозмірного нітриду бору після термічної обробки зберігають самомастильні властивості. Встановлено, що за збільшення шляху тертя для зразків з КЕП з додаванням нанопорошку нітриду бору лінійний знос практично не збільшується. КЕП на основі заліза з додаванням суміші нанопорошків нітриду титану та нітриду силіцію на стадії припрацювання мають менший лінійний знос, ніж КЕП з додаванням нітриду бору, відсутнє самозмащення, фіксується інтенсивніший знос за збільшені шляху тертя.

КЕП на основі цинку

КЕП цинк-ультрадисперсний алмаз. Композиційні покриття на основі цинку застосовують для захисту сталевих поверхонь від корозії з поліпшенням їх фізико-механічних властивостей. В роботах [6; 42; 43] досліджені корозійні властивості КЕП цинк-УДА, осаджених з лужного цинкатного та слабкокислового хлоридного електролітів. Експериментальним шляхом встановлено, що оптимальний вміст наноалмазів у електроліті становить 10 г/л, за цього в покриття входить 0,7 УДА. Введення дисперсних частинок УДА в цинкатний електроліт спричинює зсув потенціалу в позитивний бік на 20...25 мВ (за концентрації УДА 10 г/л), що вказує на часткову деполаризацію подвійного електролітичного шару [42].

З ростом концентрації УДА в електроліті зростає вміст дисперсної фази в покриттях [42], також збільшується дрібнозернистість осадів [6]. Корозійна стійкість КЕП цинк-УДА значно підвищується за пасивації покриттів шляхом стандартного хроматування або фосфатування [43]. Фосфатування краще, оскільки екологічно менш небезпечне [29].

КЕП цинк-сполуки металів. В роботі [44] розроблено метод осадження покриттів цинк-оксид кремнію. Осади КЕП $Zn-SiO_2$ мають поліпшену адгезію до основи, порівняно з чистим цинком. В роботі [45] запропоновано замість сплавів цинку осаджувати КЕП, що містять близько 20% слюди або оксиду кремнію. В результаті підвищується корозійна стійкість і зносостійкість осадів [46].

КЕП на основі благородних металів

КЕП на основі срібла. КЕП на основі срібла з електропровідними частинками осаджують на електричні контакти для поліпшення провідності. Окрім того, срібні КЕП застосовують для підвищення зносостійкості деталей, що електроконтактують [29].

За введення в синеродистороданистий електроліт сріблення дисперсних наноалмазів одержують щільні дрібнокристалічні напівблискучі осади, що містять до 1,0 мас.% УДА [6; 47]. Якщо вести осадження КЕП срібло-УДА на реверсивному струмі, то вміст дисперсної фази в матриці збільшується до 2,5 мас.% [48].

Залежно від складу електроліту та режиму електролізу, мікротвердість срібноалмазних покриттів зростає на 200...700 МПа порівняно з чистим сріблом [29]. Зносостійкість, за збільшення концентрації УДА в електроліті, зростає в 5...15 разів (табл. 3) [6]. Контактний опір КЕП срібло-УДА ідентичні чистому сріблу [29; 48].

Таблиця 3 – Зносостійкість срібних покриттів

Вміст УДА в електроліті	Товщина покриття, мкм	Час стирання, год	Зменшення маси покриття, %
0	5,0	20	33,3
0,2	1,7	20	6,7
0,5	1,3	20	5,0
1,0	1,3	40	2,5
2,0	1,5	25	0

За входження в срібну матрицю частинок тефлону поліпшується зовнішній вигляд покриттів. КЕП срібло-ПТФЕ не тьмяніє навіть без спеціальної обробки [49].

Золочення в електроніці застосовують для забезпечення стабільного перехідного опору контактів. Осадження КЕП на основі золота здійснюють з ціанистих кислих (цитратних), ціанистих лужних і залізосинеродистих електролітів. Уведення в ці електроліти УДА в концентрації 0,5...10 г/л дає змогу одержувати осади, що містять 0,1...1,0 мас.% алмазів [6]. За входження наноалмазних частинок в золоті покриття істотно поліпшуються фізико-механічні властивості останніх [43; 49; 50]. Мікротвердість КЕП золото-УДА досягає 2,0 ГПа, а зносостійкість збільшується в 2...200 разів (табл. 4) [6; 50]. Як дисперсну фазу КЕП на основі золота може бути використана алмазна шихта. Вміст часток АШ в золотих осадах становить 0,5...0,9 мас.%, мікротвердість даних покриттів може доходити до 1,7 ГПа [29].

Таблиця 4 – Зносостійкість золотих покриттів

Вміст УДА в електроліті, г/л	Зменшення маси покриттів, 10^{-5} г/год
0	93,2
0,1	44,0
0,5	4,8
1,0	0,4
2,0	2,5
5,0	5,6

Для підвищення зносостійкості ювелірних прикрас на них осаджують золоті покриття з дисперсною фазою нітриду титану [51] або карбиду бору [52]. Проте, частинки B_4C в КЕП, одержаних з ціанистих електролітів, розподіляються нерівномірно.

КЕП на основі олова. Олов'янування широко використовують в електротехнічній та харчовій промисловості. Олов'яні покриття мають невисоку стійкість до стирання та корозії. За спільним осадженням олова з наноалмазними частинками з сульфатного електроліту ці показники істотно поліпшуються. Зносостійкість КЕП олово-УДА зростає в три рази порівняно з олов'яними осадами. Кількість пор на 1 cm^2 покриття зменшується з 16...17 (чисте олово) до 0...2 (КЕП) [6], відповідно збільшується і корозійна стійкість.

За цьому залишаються незмінними коефіцієнт розтікання запою (1,8...2,1) і питомий опір (0,18...0,23 Ом·мм²/м). Відомо, що здатність електролітичних олов'яних сплавів до пайки за тривалим зберіганням значно погіршується. Цього недоліку позбавлені КЕП Sn-Vi-УДА [53]. Дані покриття також мають низьку пористість (3...4 пори на 1 см²).

Анодні оксидні плівки. Осадження анодних оксидних плівок (АОП) – головний метод захисту від корозії, підвищення міцності та зносостійкості алюмінію та його сплавів. Даний процес широко використовують у машинобудуванні, авіабудуванні, хімічній промисловості. Основним компонентом АОП є триоксид алюмінію. Анодне оксидування здійснюють, як правило, в кислому середовищі, але іноді – в лужному. Вхідження в АОП дисперсної фази УДА заводить до поліпшення їх властивостей. Наноалмазні частинки в електролітах оксидування набувають негативного заряду і рухаються до анода. Там вони заповнюють пори утвореної АОП і утримуються в них за рахунок механічних і Ван-дер-Ваальсових сил, формуючи композиційне покриття [6]. За цьому маса оксидної плівки збільшується в 2...4 рази. Наявність дисперсних наноалмазів у розчині не зменшує швидкість росту АОП та збільшує розсіювальну здатність електроліту. Величина наповнення оксидних плівок частинками УДА залежить від режиму електролізу і концентрації наноалмазів [6]. Оптимальний вміст УДА в електролітах оксидування становить 2...15 г/л. Зносостійкість АОП з УДА зростає в 10...15 разів, поліпшуються їх корозійна стійкість, електроізоляційні властивості та зовнішній вигляд [6; 29].

Для поліпшення антифрикційних властивостей оксидних плівок на алюмінії і його сплавах до складу лужного електроліту оксидування вводять дисульфід молібдену і гліцерин [6; 29], після чого охолоджують розчин до 275...278 К і ведуть в ньому обробку матеріалу.

Хімічні композиційні покриття. Хімічні композиційні покриття (ХКП), осаджені без накладення струму, наносять на деталі зі складним профілем поверхні для захисту від корозії та зносу. Матрицею ХКП, як правило, служать сплави Ni-P або Ni-B. Вхідження твердих частинок у хімічне нікелеве покриття спричинює в його структурі зсуви, що поліпшують функціональні властивості ХКП [54]. В роботі [55] виконано порівняльне дослідження фізико-механічних та корозійних властивостей ХКП на основі Ni-P з різною дисперсною фазою (розмір часток 1...2 мкм). Найбільшу мікротвердість мають покриття з включеннями карбіду бору й оксиду Cr(III). Найменший знос спостерігають у осадів з дисперсними частинками алмазу, а найбільша корозійна стійкість характерна для ХКП Ni-P-ZrO₂ (табл. 5). За осадження тришарових покриттів найменша швидкість корозії була в осадів Ni-P-оксид титану (0,34 мг/м²·год) [56]. Високу стійкість до корозійного впливу виявляють також багатошарові нікелеві покриття, що містять оксид хрому (III) [55]. В роботі [57] показано, що корозійна стійкість ХКП на основі нікелю з дисперсною фазою TiO₂ і Cr₂O₃ вище, ніж для аналогічних покриттів, одержаних електрохімічним способом. Слід також зазначити, що включення частинок TiO₂ в покриття Ni-P призводить до зниження коефіцієнта тертя [58]. Аналогічний ефект спостерігають за введенням в електроліт хімічного нікелювання дисперсних фаз ПТФЕ [59] або дисульфиду молібдену [60].

Згідно з даними роботи [61] високу зносостійкість мають ХКП Ni-P-SiC, що містять 25–30% дисперсної фази. Проте, твердість і зносостійкість таких покриттів залежить від багатьох факторів, насамперед від властивостей самого карбіду кремнію [62], наявності в електроліті змочувача [63] і кількості фосфору в осадах [64]. Підвищення вмісту фосфору в матриці призводить до підвищення твердості, а зниження – до збільшення зносостійкості.

Таблиця 5 – Властивості хімічних композиційних покриттів на основі нікелю

Покриття	Мікротвердість, МПа	Знос пари тертя, мг	Швидкість корозії в 3% NaCl, мг/м ²
Ni-P	7950	14,95	11,85
Ni-P-Al ₂ O ₃	6330...9090	12,00...23,90	7,74...14,69
Ni-P-B ₄ C	6030...10950	5,55...12,20	6,48...8,70
Ni-P-TiO ₂	7660...10270	6,20...9,80	2,63...6,81
Ni-P-ZrO ₂	6440...8740	19,50...24,20	1,74...2,89
Ni-P-TiN	5790...8410	6,45...8,05	4,13...10,25
Ni-P-алмаз	4290...6440	2,60...2,80	2,32...3,68
Ni-P-Cr ₂ O ₃	8240...10660	6,20...9,50	3,21...7,81

Нанорозмірні частинки оксиду кремнію надають високу твердість ХКП на основі нікелю та міді [65–67]. Твердість хімічних нікелевих покриттів підвищується також за включенні в них алмазних наночастинок. Частинки алмазу мікронних розмірів покращують трибологічні властивості осадів, а більші дисперсні частинки (до 150 мкм) підвищують теплопровідність ХКП на основі нікелю.

Висновки. Розгляд результатів з вивчення структури і властивостей КЕП дає змогу стверджувати, що дана область гальванотехніки продовжує успішно розвиватися. Розроблено методи одержання нових покриттів, що мають підвищену твердість, зносостійкість, корозійну стійкість та інші експлуатаційні властивості. Як тенденцію можна відмітити дослідження композиційних покриттів з дисперсними наночастинами.

Слід зазначити, що застосування префікса «нано» до дисперсної фази КЕП не завжди виправдано: в сильних електролітах нанорозмірні частинки схильні до агрегації. Проте, існують способи запобігання агрегації наночастинок (очищення від домішок-коагулянтів іонообмінними смолами, ультразвукова обробка електроліту, введення в розчин додавань ПАР тощо). Ще однією тенденцією є те, що більшість публікацій присвячено властивостям і структурі композиційних покриттів, у той час як кількість робіт, де обговорюються механізми і кінетичні закономірності формування КЕП, є досить незначним.

Багато КЕП знаходять застосування. У промисловому масштабі реалізовано нанесення хром-алмазних покриттів на різальний інструмент. Низка підприємств виконує осадження КЕП нікель-УДА і нікель-фторопласт на різні деталі. У промисловість упроваджено процеси нанесення композиційних покриттів на основі благородних металів (золото-УДА, срібло-УДА, платина-фторопласт тощо). Це лише кілька закладів, але вони наочно показують практичну значимість дослідження процесів осадження КЕП та їх властивостей.

Бібліографічний перелік

1. Ємченко І.В. Композиційні захисні покриття. *Вісник ЛКА. Серія: Товарознавча.* 2004. Вип. 6. С. 158–163.
2. Гончаренко В.В., Коваленко І.В. Технологія композиційних матеріалів : навчальний посібник. Київ, 2007. 131 с.
3. Геворкян Е.С., Семченко Г.Д., Тимофеева Л.А. Нові матеріали та технології їх одержання : підручник. Харків : УкрДУЗТ, 2015. 341 с.
4. Ghorbani M., Mazaheri M., Khangholi K., Kharazi Y. Electrodeposition of graphite-brass composite coatings and characterization of the tribological properties. *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 148, Iss. 1. P. 71–76.
5. Підгайчук С.Я., Покришко Г.А., Яворська Н.М., Саргинська Л.Л. Електрохімічні композиційні покриття з добавкою наноструктур: актуальність та перспективи їх одержання та дослідження. *Вісник Хмельницького нац ун-ту. Серія: Технічні науки.* 2009. № 1. С. 136–138.
6. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике. *Физика твердого тела.* 2004. Т. 46, № 4. С. 685–692.
7. Ващенко С.В., Соловьева З.А. Электроосаждение износостойких хромовых покрытий из электролитов с ультрадисперсными алмазными порошками. *Гальванотехника и обработка поверхности.* 1992. Т. I. № 5–6. С. 45–48.

8. Mandich N.V., Dennis J.K. Codeposition of nanodiamonds with chromium. *Metal Finishing*. 2001. Vol. 99. No. 6. P. 117–119.
9. Долматов В.Ю., Фуджимура Т., Буркат Г.К., Орлова Е.А. Получение износостойких хромовых покрытий с заменением наноалмазов различной зароды. *Сверхтвердые материалы*. 2002. № 6. С. 16–21.
10. Винокуров Е.Г. Арсенкин А.М., Григорович К.В., Бондарь В.В. Стрoение модифицированных дисперсными частицами хромовых покрытий. *Защита металлов*. 2006. Т. 42. № 2. С. 221–224.
11. Винокуров Е.Г. Арсенкин А.М., Григорович К.В., Бондарь В.В. Электроосаждение модифицированных дисперсными частицами хромовых покрытий и их физико-механические свойства. *Защита металлов*. 2006. Т. 42. № 3. С. 312–316.
12. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и замeнение. *Успехи химии*. 2001. Т. 70. № 7. С. 687–708.
13. Тихонов К.И., Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Орлова Е.А. Использование алмазной шихты в процессе хромирования. *Журнал прикладной химии*. 2007. Т. 80. Вып. 7. С. 1113–1116.
14. Иващенко В.М., Губаревич Т.М., Корженевський О.П., Бородин В.П. Спосіб одержання композиційних покриттів на основі хрому. Патент на винахід UA 59561. Оpubл. 15.09.2003, Бюл. № 9.
15. Долматов В.Ю., Буркат Г.К., Свирь К.А. Исследование процесса электрохимического осаждения хрома в присутствии композиционного алмазосодержащего состава. *Инструментальное материаловедение*. 2020. Вип. 23. Київ : ИМ ім. В.М. Бакуля НАН України, С. 187–194.
16. Скобло Т.С., Ключко О.Ю., Плугатарьев А.В. Спосіб одержання зносостійких електролітичних покриттів, зміцнених наночастинками. Патент на корисну модель UA 95887. Оpubл. 12.01.2015, Бюл. № 1.
17. Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Орлова Е.А., Рыжов Е.В. Способ и электролит для получения композиционных металл-алмазных покрытий, алмазосодержащая добавка и способ ее получения. Международная заявка PCT/RU2009/000032. Оpubл. 09.07.2009, WO 2009/084985 A 2.
18. Макаренко Л.В. Способ получения композиционных покрытий на основе хрома. Патент RU 2031982 C1. Оpubл. 27.03.1995.
19. Петров И.Л. Способ получения гальванических покрытий, модифицированных наноалмазами. Патент RU 2368709 C2. Оpubл. 27.09.2009.
20. Писаренко В.Г., Иващенко В.М., Бородин В.Г. Нанотехнології зносостійкого покриття. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2011. № 1. С. 82–85.
21. Махина В.С., Графушин Р.В., Винокуров Е.Г. Интенсивность износа композиционных электрохимических покрытий хром-графит. *Успехи химии*. 2017. Т. 31. № 5. С. 54–56.
22. Сайфуллин Р.С., Зенцова Е.П., Водопьянова С.В. Композиционные покрытия с матрицей из сплава хром-молибден. *Защита металлов*. 1995. Т. 31. № 3. С. 315–316.
23. Plieth W., Voos B., Shroder N., McCaskel J., Martyak N.M. Elektrochemische Herstellung amorpher Chromschichten. *Galvanotechnik*. 1999. Bd. 90. No. 9. P. 2425–2434.
24. Zhan Y., Zhang G., Liu Z. Influences of counterface materials and reinforcements on the sliding wear of copper matrix composites. *Zeitschrift fur Metallkunde*. 2004. Vol. 95. No. 2. P. 91–96.
25. Wan Y.Z., Wang Y.L., Tao H.M., Cheng G.X., Dong X.H. Preparation and Characterization of Cu-MoSi₂ Composite Coatings. *Transactions of The Institute of Metal Finishing*. 1999. Vol. 77. Iss. 1. P. 52–54.
26. Водопьянова С.В., Зенцова Е.П., Сайфуллин Р.С. Электроосаждение хрома из электролитов-суспензий с использованием импульсного тока. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. № 3. С. 337–339.
27. Лубнин Е.Н., Поляков Н.А., Полукаров Ю.М. Электроосаждение хрома из сульфатно-оксалатных растворов, содержащих наночастицы оксида алюминия и карбида кремния. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2007. Т. 43. № 2. С. 199–206.
28. Сайфуллин Р.С., Фомина Р.Е., Мингазова Г.Г., Хайдаров Р.А. Электроосаждение медных покрытий из ванадат- и молибдатсодержащих электролитов с суспендированным диоксидом титана. *Защита металлов*. 2002. Т. 38. № 5. С. 530–533.
29. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и замeнение. *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 4. С. 375–397.
30. Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф. Влияние фуллерена C₆₀ на свойства электролитических медных покрытий. *Перспективные материалы*. 2007. № 5. С. 82–84.
31. Резчикова Т.В., Куркин Е.Н., Гребцова О.М. Взаимодействие ультрадисперсного порошка TiN с хромовым электролитом. *Журнал закладной химии*. 1993. Т. 66. № 9. С. 1977–1983.

32. Цисарь И.А., Знаменский Г.Н., Ющенко Т.И., Пачес Л.В. Алмазосодержащие износостойкие и абразивные покрытия. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1996. Т. 4. № 1. С. 21–28.
33. Абдуллин И.А., Сайфуллин Р.С. Влияние зароды электролита на структуру и свойства КЭП с матрицей из меди. *Защита металлов*. 1997. Т. 33. № 2. С. 222–224.
34. Фомина Р.Е., Сайфуллин Р.С., Мингазова Г.Г. Роль ванадат- и молибдат-ионов в процессе образования композиционных электрохимических покрытий медь-доксид титана. *Электрохимия*. 1997. Т. 33. № 11. С. 1367–1369.
35. Sakhnenko M.D., Ovcharenko O.O., Lyabuk S.I. Physicomechanical properties of Cu-Al₂O₃ electroplating compositions. *Materials Science*. 2015. Vol. 50. Iss. 5. P. 646–652.
36. Артамонов В.П., Жанзакова И.М. Композиционное покрытие на основе железа. *Защита металлов*. 1992. Т. 28. № 3. С. 478–481.
37. Бобонова Ж.И., Мичукова Н.Ю., Сидельникова С.П. Электроосаждение сплавов железа и композиционных покрытий на их основе. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2000. Т. 8. № 2. С. 17–19.
38. Ахмеров О.И., Кринари Г.И. Фазовый состав и структура гетерофазных железованадиевых электрохимических покрытий. *Журнал прикладной химии*. 1999. Т. 72. № 6. С. 947–951.
39. Ревенко В.Г., Козлова Т.В., Астахов Г.А. Коррозионное и электрохимическое поведение композиционных электролитических покрытий на основе железа. *Защита металлов*. 2003. Т. 39. № 1. С. 84–87.
40. Абдуллин И.А., Сайфуллин Р.С. Химико-термическая модификация композиционных электрохимических покрытий с железной матрицей. *Защита металлов*. 1995. Т. 31. № 5. С. 541–543.
41. Підгайчук С.Я., Дробот О.С., Яворська Н.М., Машовець Н.С. Відновлення деталей машин комбінованими методами обробки. *Динаміка, міцність та моделювання в машинобудуванні* : тези доп. II Міжнар. наук.-техн. конф., 05–08.10.2020. Харків : Ін-т проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України, 2020. С. 109–110.
42. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. Получение и свойства композиционных электрохимических покрытий цинк-алмаз из цинкатного электролита. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2001. Т. 9. № 2. С. 35–40.
43. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: монография. СПб. : Изд-во СПбГПУ, 2003. 344 с.
44. Khan T.R., Erbe A., Auinger M., Marlow F., Rohwerder M. Electrodeposition of zinc-silica composite coatings: challenges in incorporating functionalized silica particles into a zinc matrix. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2011. Vol. 12. Iss. 5. P. 56–69.
45. Khelladi M.R., Mentar L., Boubatra M., Azi A. Study of nucleation and growth process of electrochemically synthesized ZnO nanostructures. *Materials Letters*. 2012. Vol. 67. Iss. 1. P. 331–333.
46. Гальченко Г.Ю. Корозійностійкі композиційні цинкові електролітичні покриття. *Металургическая и горнорудная промышленность*. 2003. № 3. С. 107–109.
47. Целуйкин В.Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т. 45. № 3. С. 287–301.
48. Костин Н.А. Перспективы развития импульсного электролиза в гальванотехнике. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1992. № 1–2. С. 16–18.
49. Tseluikin V.N. Composite electrochemical coatings: Preparation, structure, properties. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2009. Vol. 45. P. 312–326.
50. Loubnin E.N., Pimenov S.M., Bletter A. Electroplating of gold-nanodiamond composite coatings. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*. 1999. Vol. 9. No. 4. P. 273–282.
51. Zielonka A., Raub C.J. Gold-titanium nitride dispersion layers. *MetallOberflache*. 1995. Vol. 49. Iss. 6. P. 409–412.
52. Bozzini B., Cavallotti P.L., Giovannelli G. Electrokinetic behavior of gold alloy and composite plating baths. *Metal Finishing*. 2002. Vol. 100. Iss. 4. P. 50–60.
53. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике. *Физика твёрдого тела*. 2004. Т. 46. Вып.4. С. 685–692.
54. Schutte A., Gray M. Solid material as a function carrier. Nickel-phosphorus dispersion precipitation. *MetallOberflaeche*. 1999. Vol. 53. Iss. 9. P. 41–44.
55. Скопинцев В.Д., Карелин А.В., Котов И.О., Клинский Г.Д. Коррозионные и физико-механические свойства химических композиционных покрытий. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1998. Т. 6. № 3. С. 86–91.

56. Sahayaraj M.E., Jappes J.T.W., Siva I., Rajini N. Investigation on corrosion performance of multilayer Ni-P/TiO₂ composite coating on steel. *Science and Engineering of Composite Materials*. 2016. Vol. 23. No. 3. P. 309–314.
57. Экилик Г.Н. Концентрационные зависимости эффекта комбинированных ингибиторов кислотной коррозии железа. *Защита металлов*. 2003. Т. 39. № 1. С. 34–35.
58. Safavi, M.S., Rasooli A. Ni-P-TiO₂ nanocomposite coatings with uniformly dispersed Ni₃Ti intermetallics: Effects of current density and post heat treatment. *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 372. P. 252–259.
59. You Y.-H., Gu C.-D., Wang X.-L., Tu J.-P. Electrochemical Preparation and Characterization of Ni-PTFE Composite Coatings from a Non-Aqueous Solution Without Additives. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. Vol. 7. P. 12440–12455.
60. Moonir-Vaghefi S.M., Saatchi A., Hejazi J. Deposition and properties of electroless nickel-phosphorus-molybdenum disulfide composites. *Metal Finishing*. 1997. Vol. 95. Iss. 11. P. 46–52.
61. Dunner P.H., Hans R. Coatings to reduce the use of machining lubricants. *Galvanotechnik*. 1997. Vol. 88. No. 12. P. 4096–4102.
62. Chou M.C., Ger M.D., Ke S.T., Huang Y.R., Wu S.T. The Ni-P-SiC composite produced by electro-codeposition. *Materials chemistry and physics*. 2005. Vol. 92. No. 1. P. 146–151.
63. Chang, C.S., Hou K.H., Ger M.D., Chung C.K., Lin J.F. Effects of annealing temperature on microstructure, surface roughness, mechanical and tribological properties of Ni-P and Ni-P/SiC films. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 288. P. 135–143.
64. Hou K.H., Hwu W.H., Ke S.T., Ger M.D. Ni-P-SiC composite produced by pulse and direct current plating. *Materials chemistry and physics*. 2006. Vol. 100. No. 1. P. 54–59.
65. Иванов В.В., Балаклай В.И., Щербаков И.Н. Получение и свойства композиционных покрытий на основе никеля. *Успехи современного естествознания*. 2015. № 1. С. 1335–1338.
66. Колосов В.Н., Шевырев А.А. Электролитические сверхпроводящие материалы. Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 1996. 117 с.
67. Лобанов М.Л., Кардолина Н.И., Расина Н.Г., Юровских А.С. Защитные покрытия : учебное пособие. Екатеринбург : Изд-во Уральского университета, 2014. 200 с.

References

1. Yemchenko I.V. Kompozytsiyni zakhysni pokryttia [Composite protective coatings]. *Visnyk LKA. Seriya: Tovaroznavcha*. 2004. Iss. 6. P. 158–163.
2. Honcharenko V.V., Kovalenko I.V. Tekhnologiya kompozytsiynykh materialiv : navchalnyi posibnyk [Technology of composite materials : textbook]. Kyiv : 2007. 131 p.
3. Hevorkian E.S., Semchenko H.D., Tymofeieva L.A. Novi materialy ta tekhnolohii yikh otrymannia : pidruchnyk. [New materials and technologies for their production : textbook]. Kharkiv : UkrDUZT, 2015. 341 p.
4. Ghorbani M., Mazaheri M., Khangholi K., Kharazi Y. Electrodeposition of graphite-brass composite coatings and characterization of the tribological properties. *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 148, Iss. 1. P. 71–76.
5. Pidhaichuk S.Ya., Pokryshko H.A., Yavorska N.M., Sartynska L.L. Elektrokhimichni kompozytsiyni pokryttia z dobavkoiu nanostruktur: aktualnist ta perspektyvy yikh otrymannia ta doslidzhennia [Electrochemical composite coatings with the addition of nanostructures: relevance and prospects for their production and research]. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Seriya: Tekhnichni nauky*. 2009. No. 1. P. 136–138.
6. Burkat H.K., Dolmatov V.Yu. Ultradispersnye almazы v galvanotekhnike [Ultrafine diamonds in electroplating]. *Fizika tverdogo tela*. 2004. Vol. 46. No. 4. P. 685–692.
7. Vashchenko S.V., Soloveva Z.A. Elektroosazhdenie iznosostoykikh khromovykh pokrytyy iz elektrolitov s ultradispersnyimi almaznymi poroshkami [Electrodeposition of wear-resistant chromium coatings from electrolytes with ultrafine diamond powders]. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 1992. Vol. I. No. 5–6. P. 45–48.
8. Mandich N.V., Dennis J.K. Codeposition of nanodiamonds with chromium. *Metal Finishing*. 2001. Vol. 99. No. 6. P. 117–119.
9. Dolmatov V.Yu., Fudzhimura T., Burkat G.K., Orlova E.A. Poluchenie iznosostoykikh khromovykh pokrytyy s primeneniem nanoalmazov razlichnoy prirody [Wear-resistant chromium coatings obtaining using nanodiamonds of various nature]. *Sverkhтвердые материалы*. 2002. No. 6. P. 16–21.

10. Vinokurov E.G., Arsenkin A.M., Grigorovich K.V., Bondar V.V. Stroenie modifitsirovannykh dispersnyimi chastitsami khromovykh pokrytiy [Structure of chromium coatings modified with dispersed particles]. *Zashchita metallov*. 2006. Vol. 42. No. 2. P. 221–224.

11. Vinokurov E.G., Arsenkin A.M., Grigorovich K.V., Bondar V.V. Elektroosazhdenie modifitsirovannykh dispersnyimi chastitsami khromovykh pokrytiy i ikh fiziko-mekhanicheskie svoystva [Electrodeposition of chromium coatings modified with dispersed particles and their physical and mechanical properties]. *Zashchita metallov*. 2006. Vol. 42. No. 3. P. 312–316.

12. Dolmatov V. Yu. Ul'tradispersnye almazy detonatsionnogo sinteza: svoystva i primeneniye [Ultrafine detonation synthesis diamonds: properties and applications]. *Uspekhi khimii*. 2001. Vol. 70. No. 7. P. 687–708.

13. Tikhonov K.I., Burkat G.K., Dolmatov V.Yu., Orlova E.A. Ispol'zovanie almaznoy shikhty v protsesse khromirovaniya [The use of diamond filling in the chrome plating process]. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2007. Vol. 80. Iss. 7. P. 1113–1116.

14. Ivashchenko V.M., Gubarevich T.M., Korzhenyevskiy O.P., Borodin V.P. Sposib oderzhannya kompozitsionnykh pokrytiy na osnovi khromu [The method of obtaining composite coatings based on chromium]. Patent UA59561. Publ. 15.09.2003, Bull. No. 9.

15. Dolmatov V.Yu., Burkat G.K., Svir K.A. Issledovanie protsessa elektrokhimicheskogo osazhdeniya khroma v prisutstviy kompozitsionnogo almazosoderzhashchego sostava [Investigation of the chromium electrochemical deposition process in the composite diamond-containing composition presence]. *Instrumental'ne materials*. 2020. Iss. 23. P. 187–194.

16. Skoblo T.S., Kliuchko O.Yu., Pluhatarov A.V. Sposib oderzhannya znosostiikykh elektrolitychnykh pokrytiy, zmitsnyykh nanochastynkamy [A method of obtaining wear-resistant electrolytic coatings reinforced with nanoparticles]. Patent UA95887. Publ. 12.01.2015, Bull. No. 1.

17. Burkat G.K., Dolmatov V.Yu., Orlova E.A., Ryzhov E.V. Sposob i elektrolit dlya polucheniya kompozitsionnykh metall-almaznykh pokrytiy, almazosoderzhashchaya dobavka i sposob yeye polucheniya [Method and electrolyte for obtaining composite metal-diamond coatings, diamond-containing additive, and method for its production]. International application PCT/RU2009/000032. Publ. 09.07.2009, WO 2009/084985 A2.

18. Makarchenko L.V. Sposob polucheniya kompozitsionnykh pokrytiy na osnove khroma [A method of obtaining composite coatings based on chromium]. Patent RU 2031982 C1. Publ. 27.03.1995.

19. Petrov I.L., Sposob polucheniya gal'vanicheskikh pokrytiy, modifitsirovannykh nanoalmazami [Method for producing electroplated coatings modified with nanodiamonds]. Patent RU 2368709 S2. Publ. 27.09.2009.

20. Pysarenko V.G., Ivashchenko V.M., Borodin V.G. Nanotekhnologii znosostiikoho pokryt'ya [Nanotechnologies of wear-resistant coating]. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu*. 2011. No. 1. P. 82–85.

21. Makhina V.S., Grafushin R.V., Vinokurov E.G. Intensivnost' iznosa kompozitsionnykh elektrokhimicheskikh pokrytiy khrom-grafit [Wearing rate of chromium-graphite composite electrochemical coatings]. *Usp. khim. khim. tekhn.* 2017. Vol. 31. No. 5. P. 54–56.

22. Sayfullin R.S., Zentsova E.P., Vodop'yanova S.V. Kompozitsionnye pokryt'ya s matritsey iz splava khrom-molibden [Composite coatings with a matrix from chromium-molybdenum alloy]. *Zashchita metallov*. 1995. Vol. 31. No. 3. S. 315–316.

23. Plieth W., Voos B., Shroder N., McCaskel J., Martyak N.M. Elektrochemische Herstellung amorpher Chromschichten. *Galvanotechnik*. 1999. Bd. 90. No. 9. P. 2425–2434.

24. Zhan Y., Zhang G., Liu Z. Influences of counterface materials and reinforcements on the sliding wear of copper matrix composites. *Zeitschrift fur Metallkunde*. 2004. Vol. 95. No. 2. P. 91–96.

25. Wan Y.Z., Wang Y.L., Tao H.M., Cheng G.X., Dong X.H. Preparation and Characterization of Cu-MoSi₂ Composite Coatings. *Transactions of The Institute of Metal Finishing*. 1999. Vol. 77. Iss. 1. P. 52–54.

26. Vodop'yanova S.V., Zentsova E.P., Sayfullin R.S. Elektroosazhdenie khroma iz elektrolitov-suspenziy s ispol'zovaniem impul'snogo toka [Electrodeposition of chromium from electrolyte suspensions using a pulsed current]. *Elektrokimiya*. 1998. Vol. 34. No. 3. P. 337–339.

27. Lubnin E.N., Polyakov N.A., Polukarov Yu.M. Elektroosazhdenie khroma iz sul'fatno-oksalatnykh rastvorov, soderzhashchikh nanochastitsy oksida alyuminiya i karbida kremniya [Electrodeposition of chromium from sulfate-oxalate solutions containing nanoparticles of aluminum oxide and silicon carbide]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*. 2007. Vol. 43. No. 2. P. 199–206.

28. Sayfullin R.S., Fomina R.E., Mingazova G.G., Khaydarov R.A. Elektroosazhdenie mednykh pokrytiy iz vanadat- i molibdatsoederzhashchikh elektrolitov s suspendirovannym dioksidom titana [Electrodeposition of copper coatings from vanadate- and molybdate-containing electrolytes with suspended titanium dioxide]. *Zashchita metallov*. 2002. Vol. 38. No. 5. P. 530–533.
29. Dolmatov V.Yu. Detonatsionnye nanoalmazy: sintez, stroenie, svoystva i primeneniye [Detonation nanodiamonds: synthesis, structure, properties, and application]. *Uspekhi khimii*. 2007. Vol. 76. No. 4. P. 375–397.
30. Tseluykin V.N., Solov'eva N.D., Gun'kin I.F. Vliyanie fullerena C_{60} na svoystva elektroliticheskikh mednykh pokrytiy [Influence of C_{60} fullerene on the properties of electrolytic copper coatings]. *Perspektivnye materialy*. 2007. No. 5. P. 82–84.
31. Rezchikova T.V., Kurkin E.N., Grebtsova O.M. Vzaimodeystvie ul'tradispersnogo poroshka TiN s khromovym elektrolitom [Interaction of ultrafine TiN powder with chromium electrolyte]. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 1993. Vol. 66. No. 9. P. 1977–1983.
32. Tsisar I.A., Znamenskiy G.N., Yushchenko T.I., Paches L.V. Almazosoderzhashchie iznosostoykie i abrazivnye pokrytiya [Diamond-containing wear-resistant and abrasive coatings]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 1996. Vol. 4. No. 1. P. 21–28.
33. Abdullin I.A., Sayfullin R.S. Vliyanie prirody elektrolita na strukturu i svoystva KEP s matritsey iz medi [Influence of the electrolyte nature on the structure and properties of CECs with a copper matrix]. *Zashchita metallov*. 1997. Vol. 33. No. 2. P. 222–224.
34. Fomina R.E., Sayfullin R.S., Mingazova G.G. Rol' vanadat- i molibdat-ionov v protsesse obrazovaniya kompozitsionnykh elektrokhimicheskikh pokrytiy med'-doksida titana [The role of vanadate and molybdate ions in the formation of composite electrochemical coatings of copper-titanium dioxide]. *Elektrokhiimiya*. 1997. Vol. 33. No. 11. P. 1367–1369.
35. Sakhnenko M.D., Ovcharenko O.O., Lyabuk S.I. Physicomechanical properties of Cu- Al_2O_3 electroplating compositions. *Materials Science*. 2015. Vol. 50. Iss. 5. P. 646–652.
36. Artamonov V.P., Zhanzakova I.M. Kompozitsionnoye pokrytie na osnove zheleza [Iron based composite coating]. *Zashchita metallov*. 1992. Vol. 28. No. 3. P. 478–481.
37. Bobonova Zh.I., Michukova N.Yu., Sidel'nikova S.P. Elektroosazhdenie splavov zheleza i kompozitsionnykh pokrytiy na ikh osnove [Electrodeposition of iron alloys and composite coatings based on them]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2000. Vol. 8. No. 2. P. 17–19.
38. Akhmerov O.I., Krinari G.I. Fazoviy sostav i struktura geterofaznykh zhelezovanadiyevykh elektrokhimicheskikh pokrytiy [Phase composition and structure of heterophase iron-vanadium electrochemical coatings]. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 1999. Vol. 72. No. 6. P. 947–951.
39. Revenko V.G., Kozlova T.V., Astakhov G.A. Korrozionnoye i elektrokhimicheskoye povedeniye kompozitsionnykh elektroliticheskikh pokrytiy na osnove zheleza [Corrosion and electrochemical behavior of iron-based composite electrolytic coatings]. *Zashchita metallov*. 2003. Vol. 39. No. 1. P. 84–87.
40. Abdullin I.A., Sayfullin R.S. Khimiko-termicheskaya modifikatsiya kompozitsionnykh elektrokhimicheskikh pokrytiy s zheleznoy matritsey [Thermochemical modification of composite electrochemical coatings with an iron matrix]. *Zashchita metallov*. 1995. Vol. 31. No. 5.1. P. 541–543.
41. Pidgaychuk S.Ya., Drobot O.S., Yavorska N.M., Mashovets N.S. Vidnovlennia detalei mashyn kombinovanyimi metodami obrobky [Restoration of machine parts by combined processing methods]. *Dynamika, mitsnist ta modeliuvannia v mashynobuduvanni* : tezy dop. II Mizhnar. nauk.-tekhn. konf., 5-8 zhovt. 2020 r. Kharkiv. P. 109–110.
42. Burkat G.K., Dolmatov V.Yu. Poluchenie i svoystva kompozitsionnykh elektrokhimicheskikh pokrytiy tsink-almaz iz tsinkatnogo elektrolita [Obtaining and properties of composite electrochemical coatings zinc-diamond from zincate electrolyte]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2001. Vol. 9. No. 2. P. 35–40.
43. Dolmatov V.Yu. Ul'tradispersnye almazy detonatsionnogo sinteza [Ultrafine detonation synthesis diamonds]. SPb. : Izd-vo SPbGPU, 2003. 344 p.
44. Khan T.R., Erbe A., Auinger M., Marlow F., Rohwerder M. Electrodeposition of zinc-silica composite coatings: challenges in incorporating functionalized silica particles into a zinc matrix. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2011. Vol. 12. Iss. 5. P. 45–56.
45. Khelladi M.R., Mentar L., Boubatra M., Azizi A. Study of nucleation and growth process of electrochemically synthesized ZnO nanostructures. *Materials Letters*. 2012. Vol. 67. Iss. 1. P. 331–333.

46. Galchenko G. Yu. Korozionnostiyki kompozytsiyni tsynkovi elektrolitychni pokryttia [Corrosion-resistant composite zinc electrolytic coatings]. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost*. 2003. No. 3. P. 107–109.
47. Tseluykin V.N. Kompozitsionnye elektrokhimicheskie pokrytiya: poluchenie, struktura, svoystva [Composite electrochemical coatings: production, structure, properties]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*. 2009. Vol. 45. No. 3. P. 287–301.
48. Kostin N.A. Perspektivy razvitiya impul'snogo elektroliza v gal'vanotekhnike [Prospects for the development of pulse electrolysis in electroplating]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 1992. No. 1–2. P. 16–18.
49. Tseluikin V.N. Composite electrochemical coatings: Preparation, structure, properties. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2009. Vol. 45. P. 312–326.
50. Loubnin E.N., Pimenov S.M., Bletter A. Electroplating of gold-nanodiamond composite coatings. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*. 1999. Vol. 9. No. 4. P. 273–282.
51. Zielonka A., Raub C.J. Gold-titanium nitride dispersion layers. *Metalloberflaeche*. 1995. Vol. 49. Iss. 6. P. 409–412.
52. Bozzini B., Cavallotti P.L., Giovannelli G. Electrokinetic behavior of gold alloy and composite plating baths. *Metal Finishing*. 2002. Vol. 100. Iss. 4. P. 50–60.
53. Burkat G.K., Dolmatov V.Yu. Ul'tradispersnye almazы v gal'vanotekhnike [Ultrafine diamonds in electroplating]. *Fizika tverdogo tela*. 2004. Vol. 46. Iss. 4. P. 685–692.
54. Schutte A., Gray M. Solid material as a function carrier. Nickel-phosphorus dispersion precipitation. *Metalloberflaeche*. 1999. Vol. 53. Iss. 9. P. 41–44.
55. Skopintsev V.D., Karelin A.V., Kotov I.O., Klinskiy G.D. Korrozionnye i fiziko-mekhanicheskie svoystva khimicheskikh kompozitsionnykh pokrytiy [Corrosion, physical, and mechanical properties of chemical composite coatings]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 1998. Vol. 6. No. 3. P. 86–91.
56. Sahayaraj M.E., Jappes J.T.W., Siva I., Rajini N. Investigation on corrosion performance of multilayer Ni-P/TiO₂ composite coating on steel. *Science and Engineering of Composite Materials*. 2016. Vol. 23. No. 3. P. 309–314.
57. Ekilik G.N. Kontsentratsionnye zavisimosti efekta kombinirovannykh inhibitorov kislotnoy korrozii zheleza [Concentration dependences of the effect of combined iron acid corrosion inhibitors]. *Zashchita metallov*. 2003. Vol. 39. No. 1. P. 34–35.
58. Safavi M.S., Rasooli A. Ni-P-TiO₂ nanocomposite coatings with uniformly dispersed Ni₃Ti intermetallics: Effects of current density and post heat treatment. *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 372. P. 252–259.
59. You Y.-H., Gu C.-D., Wang X.-L., Tu J.-P. Electrochemical Preparation and Characterization of Ni-PTFE Composite Coatings from a Non-Aqueous Solution Without Additives. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. Vol. 7. P. 12440–12455.
60. Moonir-Vaghefi S.M., Saatchi A., Hejazi J. Deposition and properties of electroless nickel-phosphorus-molybdenum disulfide composites. *Metal Finishing*. 1997. Vol. 95. Iss. 11. P. 46–52.
61. Dunner, P.H., Hans R. Coatings to reduce the use of machining lubricants. *Galvanotechnik*. 1997. Vol. 88. No. 12. P. 4096–4102.
62. Chou M.C., Ger M.D., Ke S.T., Huang Y.R., Wu S.T. The Ni-P-SiC composite produced by electro-codeposition. *Materials chemistry and physics*. 2005. Vol. 92. No. 1. P. 146–151.
63. Chang, C.S., Hou K.H., Ger M.D., Chung C.K., Lin J.F. Effects of annealing temperature on microstructure, surface roughness, mechanical and tribological properties of Ni-P and Ni-P/SiC films. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 288. P. 135–143.
64. Hou K.H., Ke S.T., Ger M.D. Ni-P-SiC composite produced by pulse and direct current plating. *Materials chemistry and physics*. 2006. Vol. 100. No. 1. P. 54–59.
65. Ivanov V.V., Balaklay V.I., Shcherbakov I.N. Poluchenie i svoystva kompozitsionnykh pokrytiy na osnove nikelya [Preparation and properties of nickel-based composite coatings]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. 2015. No. 1. P. 1335–1338.
66. Kolosov V.N., Shevyrev A.A. Elektroliticheskie sverkhprovodyashchie materialy [Electrolytic superconducting materials]. Apatity. : Izd-vo KNTS RAN, 1996. 117 p.
67. Lobanov M.L., Kardonina N I., Rasina N.G., Yurovskikh A.S. Zashitnye pokrytiya : uchebnoe posobie [Protective coverings : textbook] Ekaterinburg : Izd-vo Ural'skogo universiteta, 2014. 200 p.

Gab Angelina, Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Open International University of Human Development “Ukraine”

Malyshev Victor, Professor, Doctor of Technical Sciences, Open International University of Human Development “Ukraine”

Shakhnin Dmytro, Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Open International University of Human Development “Ukraine”

Kuris Yuri, Chief researcher, Doctor of Technical Sciences, Institute of Engineering Theophysic NANU, Kyev

Kyrychenko Aleksiy, Head of Department, Candidate of Technical Sciences, Zaporozhe National University

Vodennikova Oksana, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporozhe National University

Volyar Roman, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporozhe National University

COMPOSITE ELECTROCHEMICAL COATINGS BASED ON CHROME, COPPER, ZINC, IRON, TIN, PRECIOUS METALS: OBTAINING, STRUCTURE, PROPERTIES (REVIEW)

One of the ways to improve the metal parts physical and mechanical properties is to deposit complex electrochemical coatings (CEC) onto them. The chromium current yield in the presence of ultrafine diamonds (UFD) is reduced in both standard and self-regulating chroming electrolytes. The microhardness of chromium – UFD CECs decreases compared to pure chromium coatings from 1.03 GPa to 9.06 GPa (standard electrolyte) and from 9.68 GPa to 9.50 GPa (self-regulating electrolyte). Chromium-graphite composite coatings can be used in products operating under dry friction conditions. Self-lubricating chromium-graphite CECs can be obtained if the graphite content in the chromium solution is up to 4 g/L. Cerium dioxide containing chromium coatings deposited in the tetraethylamine presence have a very high wear resistance. The wear resistance and hardness of chromium-based CECs is significantly increased by introducing of silicon or titanium dioxide dispersed particles into the standard chroming electrolyte. The main purpose of copper-based CECs is provision of metal surfaces with wear resistance, heat resistance, and antifrictional properties. Sulfate electrolytes are most often used to obtain copper-based CECs. The UFD particles introduction into the electrolyte up to a concentration from 0.1 to 5.0 g/L does not change the nature and mechanism of the electrode process. The microhardness of coatings deposited from an electrolyte with UFD concentration 5.0 g/L increases almost one and a half times compared to the deposits obtained from the standard electrolyte. The copper – UFD CEC wearing degree is 9–10 times less than that of pure copper. Electrolytic iron coatings are used to restore parts of machines and mechanisms. Zinc-based composite coatings are used to protect steel surfaces from corrosion with simultaneous improvement of their physical and mechanical properties. Silver-based CECs with electrically conductive particles are deposited onto electrical contacts to improve their electrical conductivity.

Keywords: composition coverages, chrome, ultrasuper diamond, graphite, copper, zinc, tin, iron, noble metals, connections of metals

Стаття надійшла: 10.10.2021 р.

УДК 621.771:658.562

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2021-2-08>

Белоконь Юрій Олександрович, завідувач кафедри, доктор технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-9327-5219

Бондаренко Юлія Володимирівна, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-3978-1604

Проценко Віктор Максимович, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-5148-0361

Явтушенко Анна Володимирівна, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-1112-5426

Кругляк Дмитро Олегович, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-7812-8360

ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ СОРТОВОЇ ПРОКАТКИ ДУПЛЕКСНОЇ НЕІРЖАВКОЇ СТАЛІ З МЕТОЮ ПОЛІПШЕННЯ ЯКОСТІ МЕТАЛУ

Виконано аналіз технології прокатування заготовки за діючою технологією на стані 1050 ПрАТ «Дніпроспецсталь». За допомогою різних видів неруйнівного контролю досліджено поверхневі та внутрішні дефекти заготовки. З метою поліпшення якості прокату розглянуто можливість зміни діючої технології прокатки дуплексної нержавіючої марки сталі особливого призначення 03X22H5AM3. Пропонується удосконалити технологію прокатування, що дозволить поліпшити якості прокату, а саме: прокатувати зливки з холодного усаду після вибіркової зачистки (повного видалення поверхневих дефектів). Це дасть можливість: скоротити кількість поверхневих дефектів у сорті, так як зливки перед прокаткою вже пройшли вибіркочну зачистку дефектів; скоротити витрати на паливо для нагрівання (нагрів зливка для прокатки сорту відбувається лише один раз, минаючи етап повторного нагріву проміжної заготовки); виключити додаткову обріз утягнутих кінців; скоротити кількість відходів на стружку. Проведено розрахунок енергосилових параметрів прокатки і режиму деформації зливка масою 3,7 т. Результати розрахунку показали, що найбільше зусилля на валок буде спостерігатися при прокатуванні у першому калібрі (на гладкій бочці) і складає 10 МН.

Ключові слова: гарячий посад, стан, неруйнівний контроль, зливок, ад'юстаж

Вступ. На світовому ринку виробництво аустенітних та феритних сталей становить приблизно 95% всіх неіржавких сталей, що використовують у промисловості. Галузі застосування таких сталей: атомна енергетика, суднове та енергетичне машинобудування, а також нафтохімічна промисловість.

Неіржавкі сталі використовують для виготовлення високотемпературного обладнання атомних електростанцій з рідко-металевим натрієвим теплоносієм; трубопроводів із середовищами підвищеної агресивності; для виготовлення зварних конструкцій з підвищеними вимогами щодо корозійної стійкості та рівня міцності; трубопроводів навантаження-розвантаження та ємностей танкерів [1–3].

Дуплексні неіржавкі сталі набувають все більшого поширення, оскільки вони мають значну міцність, корозійну стійкість, а також гарну зварюваність виробів значної товщини та високу ударну в'язкість.

Проте помітне зростання виробництва дуплексних сталей припадає тільки на останні тридцять років. Пояснюється це удосконаленням технології виробництва сталі.

Така перевага, як висока міцність під час обробки металу тиском, миттєво перетворюється на недолік.

Сукупність вимог до металу певного призначення повинна відповідати стандарту на металургійну продукцію. Стандартами передбачено низку вимог до поверхні сортової сталі. Сортову сталь звичайної якості не допускається поставляти з тріщинами, закатами, пленами, пухирями та шлаковими включеннями. На більшість стандартів сортового прокату із якісних і високоякісних сталей встановлено вимоги до поверхні металу залежно від характеру його використання у споживачів [1].

Постановка завдання. Проаналізувати та змінити, за потребою, існуючу технологію сортової прокатки дуплексної нержавіючої сталі особливого призначення чи розробити нову технологію для покращення якості прокату та ад'юстажної обробки.

Основна частина досліджень. Виконано аналіз поверхневих дефектів результатів технології прокатки за діючою технологією на стані 1050 візуальним методом контролю, що здійснюють шляхом огляду об'єкта неозброєним оком або із застосуванням нескладних оптичних засобів: дзеркал і луп [4; 5]. Дефекти, що були виявлені на зразках дуплексної сталі наведено на рис. 1.

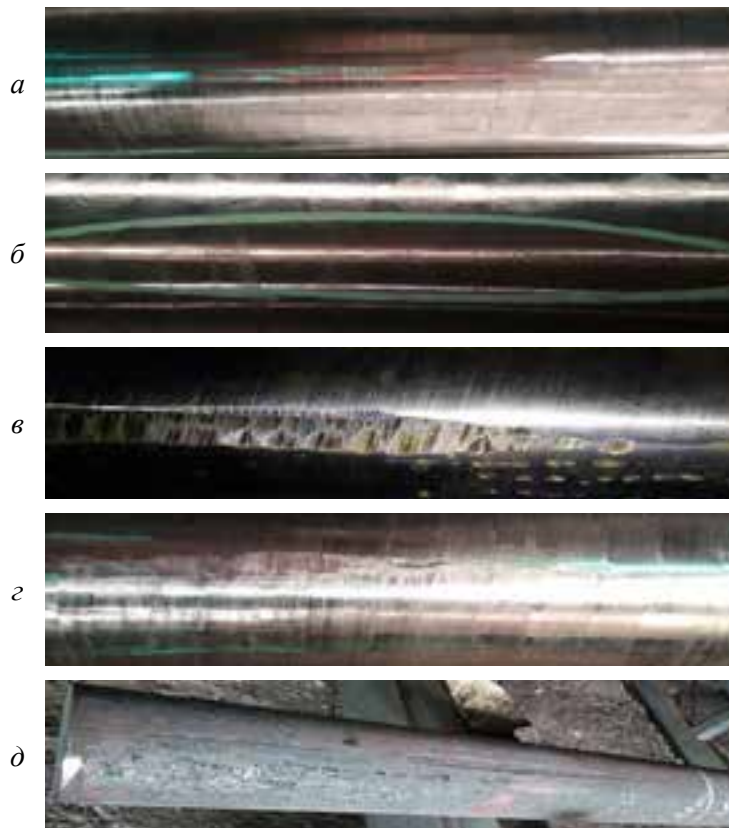


Рисунок 1 – Дефекти, що виявлено на зразках:

a – розкатане забруднення; *б* – розкатана тріщина після шліфування; *в* – розкатана тріщина після шліфування; *г* – деформаційна тріщина після обдирання; *д* – закат

Доведено, що під час прокатки сорту з гарячого посаду на поверхні зливка залишаються дефекти (тріщини, раковини, плени, шлакові включення), які після прокатки залишаються на поверхні металу. Деякі з них мають досить велику глибину залягання, що призводить до додаткових витрат: виконання додаткових операцій для видалення поверхневих дефектів; збільшення кількості стружки; збільшення відсотку браку.

Пропонується удосконалити технологію прокатки, що дозволить поліпшити якість прокату, а саме: прокатувати зливки з холодного посаду після вибіркової зачистки (повного видалення поверхневих дефектів). Це дасть можливість: скоротити кількість поверхневих дефектів у сорті, тому що зливки перед прокаткою вже пройшли вибірково зачистку дефектів; скоротити витрати на паливо для нагрівання (нагрівання зливка для прокатки сорту відбувається лише один раз, минаючи етап повторного нагрівання проміжної заготовки); виключити додаткову обрізь утягнутих кінців; скоротити кількість відходів на стружку за рахунок прокатування прутків Ш 185 з обдиранням до Ш 180 (раніше було Ш 190 з обдиранням до Ш 180).

Вдосконалення технології прокатки дає можливість зменшити кількість поверхневих дефектів, (рис. 2), а подальша термічна обробка (загартування) дасть можливість уникнути наявності крупнозернистої структури.

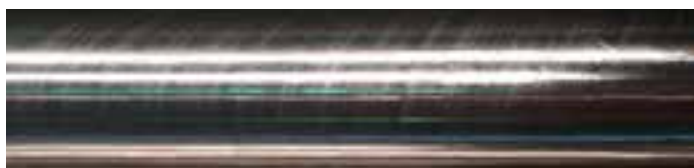


Рисунок 2 – Обточений пруток без дефектів

Для дослідження та виявлення внутрішніх дефектів прокату використовували метод ультразвукової дефектоскопії (рис. 3) [6–8].

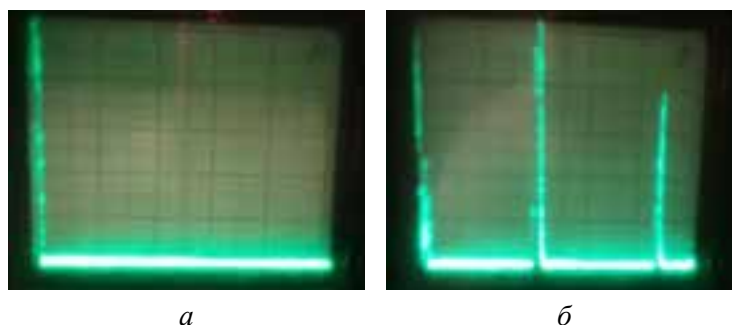


Рисунок 3 – Результати досліджень під час проведення ультразвукового контролю:
а – зондуючий ехо-сигнал; б – донний ехо-сигнал

Методика розрахунку. Для того, щоб виконати розрахунок режиму деформації необхідно на першому етапі вибрати схему прокатки [9–12]. Далі виконуємо розрахунок режиму деформації для зливка масою 3,7 т прокатного 185...85 мм для сталі спеціального призначення 03X22H5AM3. Для розрахунку приймаємо схему прокатки з урахуванням рекомендацій базового підприємства та з урахуванням удосконалення технології.

Виконуємо розрахунки енергосилових параметрів гарячої прокатки зливка перетином 590×590 мм на блюмінгу 1050 (рис. 4, 5).

Результати розрахунку показали, що найбільше зусилля на валок буде спостерігатися при прокатуванні у першому калібрі (на гладкій бочці) – $P_{10} = 10$ МН. У калібрах 2, 3, 4, 5 прокатують блюми перетином: 515×320 мм, 345×240 мм, 260×220 мм, 240×190 мм. При цьому найбільше навантаження буде в калібрі 1 – $P_{10} = 10$ МН.

Висновки. 1. Внесення змін у діючу технологію прокатки заготовок на блюмінгу 1050 ПрАТ «Дніпроспецсталь» дасть змогу мінімізувати кількість часу на нагрівання зливків і прокатку, обробку сорту на ад'юстажі, майже повністю виключити поверхневі та внутрішні дефекти.

2. Виконаний розрахунок показує, що режим деформації на стані 1050 повністю визначається кількістю проходів, потужністю двигунів, розподілом обтисків за клітями, наявністю систем регулювання міжвалкового зазору та контролю розмірів заготовки.

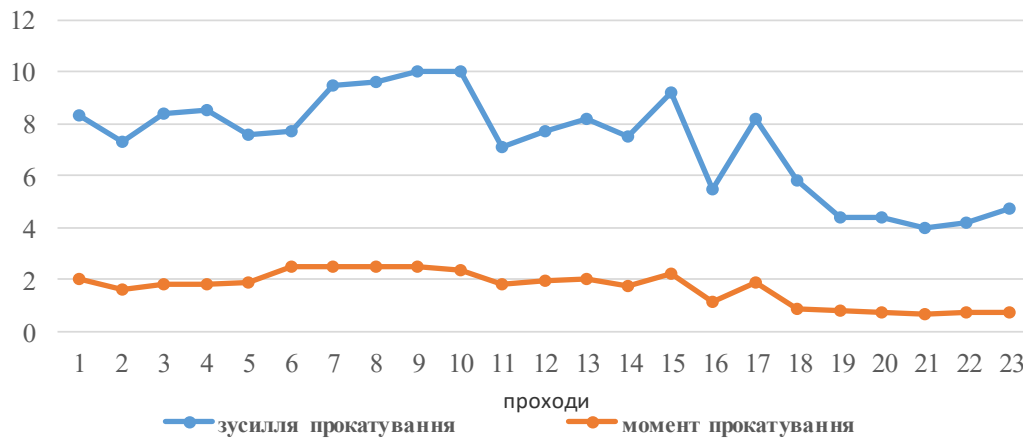


Рисунок 4 – Графічна залежність енергосилових параметрів прокатки зливка перетином 590×590 від кількості проходів



Рисунок 5 – Графічна залежність потужності двигуна за прокатки зливка перетином 590×590 від кількості проходів

Бібліографічний перелік

1. Уйгели В.В. Технология пластической обработки специальных сталей и сплавов : учебн. пос. для вузов. Старый Оскол : СТИ МИСиС, 2004. 112 с.
2. Сорокин В.Г. Марочник сталей и сплавов. Москва : Машиностроение, 1989. 640 с.
3. Чубенко В.А., Хіноцька А.А. Технология прокатного виробництва : навч. посіб. Кривий Ріг : Видавничий центр КНУ, 2017. 169 с.
4. Ермолов И.Н., Остапин Ю.Я. Методы и средства неразрушающего контроля качества. Москва : Высшая школа, 1988. 368 с.
5. Бублик Г.Ф. Фізичні процеси в приладах і системах : навч. посіб. Київ : Либідь, 1997. 200 с.
6. Білокур І.П. Основи дефектоскопії : підручник. Київ : Азимут-Україна, 2004. 496 с.
7. Маєвський С.М., Бабак В.П., Щербак Л.М. Основи побудови систем аналізу сигналів у неруйнівному контролі : навч. посіб. для вузів. Київ : Либідь, 1993. 200 с.
8. Выборнов Б.И. Ультразвуковая дефектоскопия. Москва : Металлургия, 1985. 256 с.
9. Королев А.А. Конструкция и расчет машин и механизмов прокатных станов : учебн. пос. для вузов. Москва : Металлургия, 1985. 376 с.
10. Шишко В.Б., Трусов В.А., Чиченев Н.А. Проектирование формоизменения металла при прокатке на сортовых прокатных станах : монография. Москва : Изд. дом МИСиС, 2012. 434 с.
11. Yavtushenko A.V., Protsenko V.M., Belokon Yu.A., Bondarenko Y.V. Productivity optimization of cold rolling mills. *Steel in Translation*. 2020, Vol. 50, No. 5, pp. 335–339.

12. Серета Б.П., Коваленко А.К., Белоконь Ю.А. Технология производства прутков из стали 40 ХГМ диаметром 200...275 мм. *Металургія* : зб. наук. праць. Вип. 21. С. 166–170.

References

1. Uygeili V.V. Tekhnologiya prakticheskot obrabotki spetsialnykh staley i splavov : uchebn. pos. dlya vuzov. Staryy Oskol : STPI NUSiS, 2004. 112 s.
2. Sorokin V.G. Marochnik staley i splavov. Moskva : Mashinostroenie, 1989. 640 s.
3. Chubenko V.A., Khinotska A.A. Tekhnologiya prolatnogo vyrobnytstva : navch. posib. Kryvyy Rih : Vydabnychy tsestr KNU, 2017. 169 s.
4. Ermolov I.N., Ostapyn Yu.Ya. Metody i sredstva nerazrushayuchego kontrolya kachestva. Moskva : Vysshaya shkola, 1988. 368 s.
5. Bublik G.F. Sizychni protseky v prykladakh i systemakh : navch. posib. Kyiv : Lybid, 1997. 200 s.
6. Bilokur I.P. Osnovy defektoskopii : pidruchyk. Kyiv : Azymut-Ukraina, 2004. 496 s.
7. Maevskiy S.M., Babak V.P., Csherbak L.M. Osnovt pobudovy system analizu sygnaliv u neruynivnomu kontroli : navch. posib. dlya vuziv. Kyiv : Lybid, 1993. 200 s.
8. Vybornov B.I. Ultrazvukovaya defektoskopiya. Moskva : Metallurgiya, 1985, 256 s.
9. Korolev A.A. Kostruktsiya i raschet mashin i mekhanizmov prokatnykh stanov : uchebn. pos. dlya vuzov. Moskva : Metallurgiya, 1985. 376 s.
10. Shishko V.B., Trusov V.A., Chichenev N.A. Proektirovanie formoizmeneniya metalla pri prokatke na sortovykh prokatnykh stanakh : monografiya. Moskva : Izd. don MISiS, 2012. 434 s.
11. Yavtushenko A.V., Protsenko V.M., Belokon Yu.A., Bondarenko Y.V. Productivity optimization of cold rolling mills. *Steel in Translation*. 2020. Vol. 50. No. 5. Pp. 335–339.
12. Sereta B.P., Kovalenko A.K., Belokon Yu.A. Tekhnologiya proizvodstva prutkov iz stali 40 KHGM diametrom 200...275 мм. *Metallurgiya* : naukovy pratsi Zaporizkoy derzhavnoy unzhenernoy akademii. Zaporizhzhya : RVV ZDIA, 2010. Vyp. 21. S. 166–170.

Belokon Yuriy, Head of Department, Doctor Technical Sciences, Zaporozhzhia National University
Bondarenko Yulia, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University
Protsenko Victor, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University
Yavtushenko Ganna, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University
Krugliak Dmytro, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University

IMPROVEMENT OF TECHNOLOGY HIGH-QUALITY PROSKATING RINKS OF DUPLEX CORROSION-PROOF STEEL FOR THE PURPOSE OF IMPROVEMENT OF QUALITY OF METAL

The analysis of technology preparation proskating rinks on operating technology on a camp of 1050 PrAT “Dneprospetsstal” is made. By means of various kinds of not de-destroying control are investigated superficial and internal defects of preparation. For the purpose of improvement of quality of hire possibility of change of existing technology proskating rinks of duplex corrosion-proof mark of a steel of special function 03X22H5AM3 is considered. It is proposed to improve the rolling technology, which will improve the quality of rolling, namely: rolling ingots from cold shrinkage after selective stripping (complete removal of surface defects). This will make it possible to: reduce the number of surface defects in the variety, as the ingots before rolling have already un-dergone selective cleaning of defects; reduce the cost of fuel for heating (heating of the ingot for rolling the variety occurs only once, bypassing the stage of reheating of the intermediate workpiece); to exclude an additional cut of the involved ends; reduce the amount of waste on chips. Calculation of power power parametres proskating rinks and a mode of deformation of an ingot in weight of 3,7 tons is executed. The calculation results showed that the greatest effort on the roll will be observed when rolling in the first caliber (on a smooth barrel) and is 10 MN.

Keywords: hot embarkation, the rolling mill, an ingot, adjuster, not destroying control

Стаття надійшла: 20.10.2021 р.

Левченко Сергій Андрійович, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-2947-3963

Коваленко Віктор Леонідович, професор, доктор технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-5950-4412

Артемчук Віктор Васильович, професор, доктор технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-6056-5344

Башлій Сергій Вікторович, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-6134-4849

Єрофєєва Аліна Анатоліївна, старший викладач, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-2981-4118

ЕЛЕКТРОДИНАМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕМІШУВАННЯ МЕТАЛУ

Запропоновано методика виконання теоретичних досліджень за допомогою конформних відображень щодо визначення дії сил на розплав металу в електросталеплавильних печах з урахуванням цілеспрямованої дії магнітного поля. Проаналізовано вид магнітного поля з двофазним статором. На підставі запропонованої методики використання конформного відображення є можливим визначити тягове зусилля у кожній точці розплаву. Запропоновані функції конформних відображень, використання яких дозволяє перейти від нерівномірного магнітного поля до сукупності взаємоперпендикулярних прямих. Запропоновано функції переходу від нерівномірного магнітного поля до рівномірного. Вказано на складнощі за підбирання функцій перетворення та застосування інтегралу Кристоффеля-Шварца. Заміна інтегральних рівнянь для визначення загальної сили, яка створює рух розплаву металу, на алгебраїчні функції конформних відображень дає можливість розробити відповідні комп'ютерні програми для автоматичного регулювання потужності індукційно-дугових сталеплавильних печей, що є підґрунтям для проектування сучасних електрометалургійних комплексів з покращеними техніко-економічними показниками, які спроможні забезпечити конкурентоздатність вітчизняного металургійного виробництва.

Ключові слова: дугова сталеплавильна піч, конформні відображення, тягове зусилля, течія розплаву металу, інтеграл Кристоффеля-Шварца

Вступ. Низька ефективність роботи існуючих дугових сталеплавильних печей (ДСП) пояснюється недостатнім вивченням електрофізичних процесів, що відбуваються в них, та, як наслідок, недосконалим конструктивним виконанням електросталеплавильного обладнання та нераціональним, з точки зору економії електроенергії, технологічним процесом. Тому є дуже актуальним, особливо через постійне подорожчання електроенергії, виконання подальших науково-експериментальних досліджень електрофізичних процесів у таких печах, створення за їх результатами високо-ефективного електросталеплавильного обладнання та удосконалення технологічних процесів. Підвищення ефективності роботи ДСП й одержання високоякісних металів та їхніх сплавів можливо досягти за рахунок застосування цілеспрямованого впливу електромагнітного поля, який прискорює рух розплаву металу та призводить до інтенсифікації процесу плавлення та дає змогу забезпечити необхідну мікроструктуру готової продукції [1].

Під час ретельного та досконалого вивчення питання щодо пошуку можливостей з метою інтенсифікації плавлення а скорочення енергетичних витрат у ДСП потрібно

мати на увазі, що тривалість усього металургійного процесу виплавляння сталі $\tau_{пл}$ складається з трьох основних періодів:

$$\tau_{пл} = \tau_n + \tau_{розп} + \tau_{мо}, \quad (1)$$

де τ_n – період нагрівання; $\tau_{розп}$ – період розплавлення металу та доведення до кипіння; $\tau_{мо}$ – період металургійної обробки металу.

Перші два періоди пов'язані з потужністю, що споживається піччю. На перший погляд, вирішити цю проблему можливо було би шляхом збільшення електричної потужності, що вводиться до печі. Але таке просте вирішення має низку недоліків:

- обмежену теплопередачу від дуги рівномірно до всього об'єму металу, що призводить до різкого зростання температури на поверхні розплаву біля електродів та, як наслідок, підвищений вигар металу, збільшення викидів пічних газів, що, в свою чергу, призводить до надмірних витрат електроенергії;

- суттєве перевантаження пічного трансформатора та «короткої мережі», що призводить до перевитрат електроенергії та може спричинити аварійні ситуації;

- понаднормове збільшення температури верхньої частини футерівки печі, що спричинює його інтенсивний знос і скорочує термін експлуатації.

Тривалість $\tau_{мо}$ залежить, в основному, від інтенсивності металургійних процесів, які можливо прискорити шляхом збільшення швидкості перемішування.

Це можливо здійснити завдяки використанню ДСП з різними індукційними пристроями [2]. У таких печах із збільшенням їхньої місткості та потужності зростає сила струму та збільшується потреба у перемішуванні розплаву металу за рахунок електромагнітних сил. Проте, в існуючих дугових печах цих сил не завжди достатньо для необхідного збільшення швидкості перемішування, тим більше, що із збільшенням місткості печі, частина ванни, яка охоплюється цим перемішуванням, зменшується: так у печі місткістю 0,5 т струмами дуг перемішується приблизно 30% об'єму металу, а у печі місткістю 30 т – приблизно 3,5% [3].

Таким чином, щоб найуспішніше розв'язати завдання підвищення ефективності роботи печей, потрібно дослідити структуру течії розплаву металу та результативність цілеспрямованого впливу магнітного поля на нього.

Аналіз досліджень і постановка проблеми. Питаннями електромагнітного перемішування металу займалися професори С.І. Тельний, В.П. Шамота та М.В. Окорочков. Аналогічні найвдаліші експериментальні дослідження також виконували у Шведській електротехнічній компанії (ASEA) та інших металургійних підприємствах, у тому числі в Україні на ВАТ «Дніпроспецсталь», інституті електродинаміки НАНУ [5; 8].

Зараз цими питаннями займаються відомі світові металургійні компанії «World Steel Association», «Arcelor Mittal» (Польща), «Nippon Steel» (Японія), «JFE» (Японія), «PORCO» (Італія), «Baosteel» (КНР), «U.S. Steel» (США) та багато інших.

Аналіз результатів цих робіт показав, що безпосереднє дослідження процесів електро- та гідродинаміки перемішування металу у ванні дугової печі дуже складне через те, що розплав металу є непрозорим і має високу температуру, тому для їх вивчення потрібно припустити наступне:

- теоретичний розрахунок зусиль і швидкостей по об'єму ванни можливо виконати тільки зі значними припущеннями;

- до перемішувальних пристроїв не завжди можливо використати залежності, які є справедливими для інших електромагнітних пристроїв;

- окрім швидкості руху металу, виключно важливе значення має якість руху, під якою розуміється відповідність руху вимогам металургійного процесу (відсутність пульсацій на поверхні, рівномірність руху за всією товщиною розплаву металу, а також

вибір оптимальної частоти струму, від якої залежить глибина проникнення, що для кожного окремого періоду роботи печі виконується особливо;

– пристрій для електромагнітного перемішування металу слід розглядати як допоміжний додатковий пристрій у конструкції печі, призначений для покращення технологічного й енергетичного режиму плавлення.

Головними вимогами до конструкції пристрою для перемішування металу є раціональні геометричні й електричні параметри, які забезпечують оптимальні для технологічного процесу та якості металу швидкість і якість руху останнього.

Неможливість виконання високоточного теоретичного розрахунку, з одного боку, та необхідність у короткий термін створити економічні дослідно-промислові зразки ДСП, з іншого, визначили переважно емпіричний метод вивчення цього питання. Не зважаючи на те, що існує багато методів виконання аналогічних досліджень, всі вони не дають суттєвих позитивних результатів, які б цілком задовольнили вимогам реального металургійного виробництва. Тому запропоновано застосування методу конформних відображень.

Головна частина досліджень. Здійснюємо застосування конформних відображень магнітного поля в електросталеплавильній печі дозволить за спрощеною методикою визначити тягове зусилля у кожній точці розплаву.

Відомо, що на висоті h зусилля P_h на 1 см^2 пропорційне квадрату щільності індукційованих струмів. Можна, також, записати [2]:

$$P_h = k \cdot B_h \cdot j_h = k' \cdot B_h^2, \quad (2)$$

де B_h – магнітна індукція на висоті h від дна ванни; j_h – щільність струму; k, k' – коефіцієнти пропорційності.

Магнітне поле над індуктором є доволі нерівномірним, магнітна індукція безперервно та суттєво змінюється у межах об'єму поля за величиною та напрямком, що підтверджує рис. 1 [2].

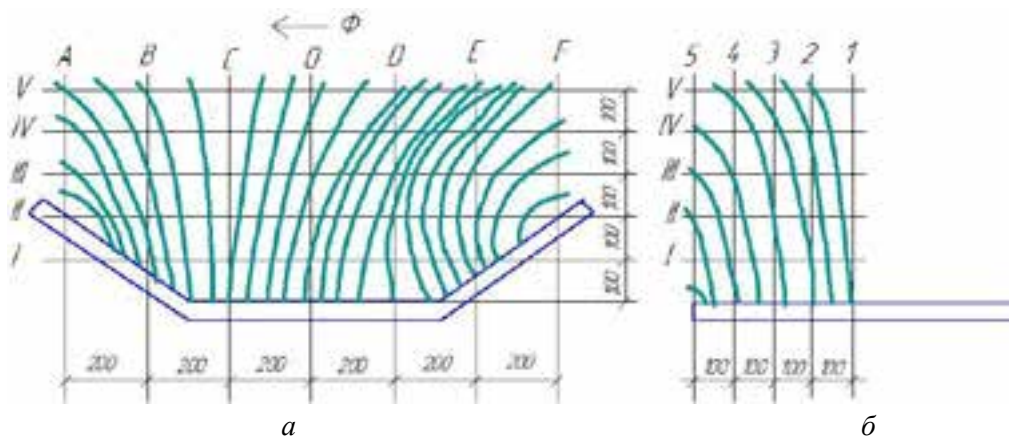


Рисунок 1. Магнітне поле над двофазним статором:
а – у поздовжній площині; б – у поперечній площині

Через те, що ванна є усіченим конусом з меншою нижньою основою, то глибина нижнього шару h_n більше глибини h_e верхнього шару. Через це поділ магнітних та електромагнітних сил в об'ємі розплаву є нерівномірним: у нижній частині значно більший, ніж на поверхні. Результуюча сила на вертикальний стовп металу з основою в 1 см^2 дорівнює різниці двох сил [2]:

$$P_{рез} = \int_0^{h_n} P_h dh - \int_{h_n}^{h_n+h_e} P_h dh. \quad (3)$$

Внаслідок неоднорідності поля в усіх напрямках і неоднорідності повітряного зазору між дном ванни і статором за всю площу дна загальна сила, яка створює рух металу, виражається виключно складною формулою:

$$P_{заг} = \iiint_{V_u} P_h dh dy dx - \iiint_{V_e} P_h dh dy dx. \quad (4)$$

Необхідно врахувати, що зі змінюванням h змінюються й межі інтегрування за вісями x і y .

Для практичного визначення сили $P_{заг}$, яка діє у кожній точці розплаву, запропоновано застосування конформних відображень, які відображають одну нерівномірну задану область (рис. 1) на іншу (сукупність взаємоперпендикулярних прямих) (рис. 2). Знаходження сили, яка діє на метал, у рівномірному полі не спричинює складнощів.

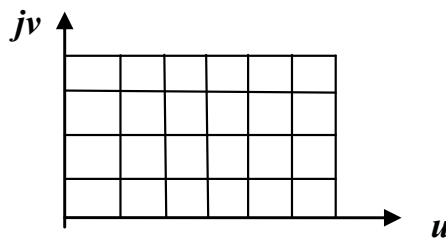


Рисунок. 2. Сукупність взаємоперпендикулярних прямих

Якщо кожному комплексному числу $z = x + j \cdot y$ з множини g (реальна довільна область) поставлено у відповідність одне або декілька (у випадку багатозначної функції) комплексних чисел $w = u + j \cdot v$ з множини G (область, на яку здійснюють конформне відображення), то вважають, що w є функцією комплексного змінного z , яка визначається з множини g

$$w = f(z). \quad (5)$$

Маючи деяку аналітичну функцію $w = f(z)$, можна довільну область g , в якій ця функція є однолистою [6] (або взаємно однозначною [7]), відобразити конформно на деяку область G .

Для практики значний інтерес має питання, як за заданими областями g і G знайти функцію, яка здійснює конформне відображення однієї з цих областей на іншу.

Під час розв'язання головної задачі конформних відображень – задачі пошуку функції, яка здійснює конформне відображення заданої області, доводиться застосовувати різні спеціальні методи. Одним з методів є підбирання потрібних комбінацій елементарних функцій за умови, що вдасться знайти області, які відображаються цими функціями. Такий підхід передбачає вільне володіння геометричними властивостями елементарних функцій комплексного змінного.

З функцій, що мають практичне застосування для вирішення даної задачі, представляє інтерес функція

$$w = m \cdot \operatorname{arch} \left(\frac{z}{k} \right), \quad (6)$$

яка здійснює конформне перетворення сукупності взаємоперпендикулярних еліпсів та гіпербол на площині z в сукупність взаємоперпендикулярних прямих (рис. 2), де m та k – деякі числові коефіцієнти, які знаходять з граничних умов. Також можуть застосовуватися дробово-лінійні, ступеневі, показникові, логарифмічні, тригонометричні функції та їх суперпозиції [4].

Слід зауважити, що конформні відображення слід виконувати для поздовжньої та поперечної площин, а загальну силу, яка діє у кожній точці, знаходити шляхом векторного додавання.

Якщо статор представити у вигляді ламаної лінії, то поле на площині z з кінцевим числом зламів може бути конформно відображеним на верхню напівплощину w за допомогою інтеграла Кристоффеля-Шварца [4]:

$$w = C \cdot \int_0^z \prod_{k1}^n (z - \lambda_k)^{\alpha_k - 1} dz + C_1. \quad (7)$$

Зворотній перехід має вигляд

$$z = A \cdot \int_0^w \prod_{k1}^n (w - u_k)^{\alpha_k - 1} \cdot \exp(j\gamma\pi) dw + C_1, \quad (8)$$

де λ_k – точки на вісі x ; u_k – точки на вісі u ; α_k – кути ламаної лінії; A , C – комплексні постійні; C_1 – комплексна постійна інтегрування.

Висновки.

1. Для визначення тягового зусилля P_h у кожній точці розплавленого металу запропоновано використовувати конформне відображення заданої області нерівномірної магнітної індукції у рівномірну $w = f(z)$, що дає змогу обчислювати рівномірне силове поле P_0 у кожній точці розплаву.

2. Для розрахунків значень реального тягового зусилля P_h у кожному елементарному перерізі розплавленого металу потрібно значення тягового зусилля у рівномірному полі P_0 перерахувати через зворотню аналітичну функцію перетворення координат $z = F(w)$. Точність визначення реальної сили P_h залежить від того, наскільки точно підібрана функція конформного відображення $w = f(z)$ або їх суперпозиція.

3. Заміна інтегральних рівнянь для визначення загальної сили, яка створює рух розплаву металу, на алгебраїчні функції конформних відображень дає змогу розробити відповідні комп'ютерні програми для автоматичного регулювання потужності індукційно-дугових сталеплавильних печей, що є підґрунтям для проектування сучасних електromеталургійних комплексів з покращеними техніко-економічними показниками, які спроможні забезпечити конкурентоздатність вітчизняного металургійного виробництва.

Бібліографічний перелік

1. Пачколін Ю.Е. Розробка та дослідження електросталеплавильного комплексу з індукційно-дуговим перетворенням електроенергії : дис. канд. техн. наук. Запоріжжя, 2007. 172 с.
2. Огороков Н.В. Электромагнитное перемешивание металла в дуговых сталеплавильных печах. Москва : Государственное научно-техническое издательство по черной и цветной металлургии, 1961. 176 с.
3. Огороков Н.В., Мальцев Л.А. Теплообмен в ванне дуговой электропечи при стационарном тепловом потоке. *Сборник трудов Московского института стали XXXVIII*. Москва : Металлургия, 1958. 159 с.
4. Лаврик В.И., Савенков В.Н. Справочник по конформным отображениям. Киев : Наукова думка, 1970. 252 с.
5. Антонов М.Л., Бондаренко О.О., Пачколін Ю.Е. Патент на корисну модель «Спосіб плавлення металу на сталеплавильних комплексах» № 23419. Зареєстровано в державному реєстрі патентів України на корисні моделі 25.052007 р. МПК (2006).
6. Сборник задач по математике для ВТУЗов. Специальные разделы математического анализа. *Главная редакция физико-математической литературы*. Москва : Наука, 1981. 368 с.
7. Голубев В.В. Однозначные аналитические функции. Автоморфные функции. Москва : Физ.-мат. гиз, 1961.
8. Токаревський А.В., Глухенький О.І., Максименко В.Ю., Гориславец Ю.М. Патент на корисну модель «Спосіб електромагнітного перемішування рідкого металу» UA 89970 U. Зареєстровано в державній службі інтелектуальної власності України 12.05.2014 р.

9. Подольцев А.Д., Кучерявая И.Н. Мультифизическое моделирование электротехнических устройств. *Технічна електродинаміка*. 2015. № 2. С. 3–15.
10. Тир Л.Л., Столов М.Я. Электромагнитные устройства для управления циркуляцией расплава в электропечах. Москва : Металлургия, 1991. 280 с.
11. Dubodelov V.I., Gorislavets Yu.M., Glukhenkyi A.I., Fikssen V.M. Electromagnetic stirrer of liquid metal with alternate action of traveling and pulsating magnetic fields. *Proceedings of the 8th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials EPM2015*. October 12–16, 2015. Cannes, France. Pp. 605–608.
12. Non ferrous casting. Equipment MHD Technology. Riga : Krrsainie lējumi, 2004.

References

1. Pachkolin Y.E. Research and Development of electric steel-melting complex with induction arc energy transformation [Rozrobka ta doslidzhennya electrostaleplavilnogo kompleksu z induktsiyno-dugovym peretvorennyam electroenergii] : Dis. PhD in Technical Sciences. Zaporizhia, 2007. 172 p.
2. Okorokov N.V. Electromagnetic metal stirring in electric arc steel furnaces [Electromagnitnoe peremeshivanie metalla v dugovykh staleplavilnykh pechakh]. Moskva : State scientific and technical publishing house in ferrous and nonferrous metallurgy, 1961. 176 p.
3. Okorokov N.V., Maltsev L.A. Heat-exchange in the electric arc furnace bath at continuous heat flux. *Collection of studies of the Moscow Steel Institute of XXXVIII* [Teploobmen v vanne dugovoy elektropechi pri stacionarnom teplovom potoke. Sbornik trudov Moskovskogo instituta stali XXXVIII]. Moskva : Metallurgiya, 1958. 159 p.
4. Lavrik, V.I., Savenkov V.N. Reference book of conformal maps [Spravochnik po konformnym otobrazheniyam]. Kiev : Naukova Dumka, 1970. 252 p.
5. Antonov M.L., Bondarenko O.O., Packolin Y.E. Patent for utility model «Method of melting metal in the steel complexes» [Patent na korysnu model “Sposib plavlennya metalu na staleplavilnykh kompleksakh”]. No. 23419. Registered in the state register of patents of Ukraine for utility models may 25, 2007, IPC (2006).
6. Collection of problems in mathematics for colleges. Special topics in mathematical analysis [Sbornik zadach po matematike dla VTUzov. Spetsialnye razdely matematicheskogo analiza]. *The main edition of physico-mathematical literature*. Moskva : Nauka, 1981. 368 p.
7. Golubev V.V. Unambiguous analytical functions. Automorphic functions [Odnznachnye analiticheskie funktsii. Avtomorfnye funktsii]. Moskva : Phys.-Mat. Guise, 1961.
8. Tokarevskiy A., Gluhenskiy O., Maksymenko V., Goryslavez Y. Patent for utility model [Patent na korysnu model «Sposib elektromagnitnogo peremishuvannia ridkogo metalu»]. UA 89970 U. Registered in the state register of Ukraine 12.05.2014 p.
9. Podoltsev A.D., Kucheriava I.N. Multiphysics modeling of electrotechnical devices. *Tekhnichna Elektrodynamika*. 2015. No. 2. Pp. 3–15.
10. Tir L.L., Stolon M.Ya. Electromagnetic devices to control the circulation of the melt in electric furnaces. Moskva: Metallurgiya, 1991. 280 p.
11. Dubodelov V.I., Gorislavets Yu.M., Glukhenkyi A.I., Fikssen V.M. Electromagnetic stirrer of liquid metal with alternate action of traveling and pulsating magnetic fields. *Proceedings of the 8th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials EPM2015*. October 12–16, 2015. Cannes, France. Pp. 605–608.
12. Non ferrous casting. Equipment MHD Technology. Riga: Krrsainie lējumi, 2004.

Levchenko Serhii, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University

Kovalenko Victor, Chief of Department, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University

Artemchuk Victor, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University

Bashliy Serhii, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University

Yerofieieva Alina, Senior Lecturer, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University

ELECTRODYNAMIC FEATURES OF METAL MIXING

The method of theoretical research is proposed with the help of conformal reflections on determination of forces on metal melting in electro-steel furnaces taking into account the purposeful action of the magnetic field. The type of magnetic field with two-phase stator is analyzed. Based on the proposed method of using conformal display, it is possible to determine the traction force at each melt point. Proposed functions of conformal reflections, the use of which allows you to switch from non-dimensional magnetic field to a set of mutually perpendicular lines. The functions of transition from uneven magnetic field to uniform field are proposed. It is noted that the difficulty in the selection of conversion functions and the application of the Kristoffel-Schwartz integral. Replacement of integral equations to determine the overall force that creates the movement of metal melt, to algebraic functions of conformal reflections makes it possible to develop appropriate computer programs for automatic regulation of power of induction-arc steel furnaces, which are the basis for the design of modern electrometallurgical complexes with improved technical and economic indicators that are able to ensure the competitiveness of domestic metallurgical production.

Keywords: arc steel melting furnace, conformal reflection. traction force, metal melt current, Kristoffel-Schwartz integral

Стаття надійшла: 29.10.2021 р.

UDC 620.178:620.22-419.8

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2021-2-10>

Ivanov Victor, Senior Researcher, Engineering Education and Scientific Institute after Yu.M. Potebnya, Zaporizhzhya National University, ORCID: 0000-0001-8816-3506

Skachkov Victor, Professor, Doctor of Technical Sciences, Engineering Education and Scientific Institute after Yu.M. Potebnya, Zaporizhzhya National University, ORCID: 0000-0002-4447-4641

Nesterenko Tatiana, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Engineering Education and Scientific Institute after Yu.M. Potebnya, Zaporizhzhya National University, ORCID: 0000-0001-7900-8512

Kharchenko Aleksandr, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences. Engineering Education and Scientific Institute after Yu.M. Potebnya, Zaporizhzhya National University, ORCID: 0000-0003-3717-3872

ABOUT DIFFUSIVE TRANSFER OF THERMAL ENERGY AND MASS OF COMPONENTS IN THERMODYNAMICS HEAT-RESISTANT SYSTEMS

Thermodynamics of irretrievable processes of transfer of energy and mass of matter is the special scientific direction, which examines equalization of the second principle of thermodynamics as starting mathematical model for balance of energy and mass of matter in the elementary volume of the thermodynamics system during it co-operating with an environment. In accordance with positions of thermodynamics of irretrievable processes motive forces of processes of transfer of warmth and mass of matter are by vectors and according to principle Curie their fully possible combination, id est force which predetermines stream of thermal energy can to entail a mass stream and back to front. The closed thermodynamics heat-resistant system which interchanges thermal energy and mass of components with an environment is examined. The noted process is limited by absence of convective constituent of process of transfer in the system. The volume of the system does not change during a diffusive transfer and by treason of enthalpy in the system, as by the result of treason of thermal energy and concentration of mass, it is possible to neglect. The mathematical design of diffusive transfer of thermal energy and mass of components in the thermodynamics heat-resistant system at presence of and to absence of cross effects is executed.

Keywords: heat-resistant systems, physic-mathematical models, diffusive transfer, thermodynamics of irretrievable processes

Introduction. Thermodynamics of irreversible processes is the special scientific direction examines the processes of energy and mass transfer of, being based on the substantive theoretical provisions of thermodynamics of convertible processes. Thus its examine equation of the second beginning of thermodynamics as starting mathematical model of balance of energy and mass of matter in the elementary volume of the thermodynamics system at it co-operating with an environment.

A thermodynamics process is characterized by the change of parameters for the state of the system in space-time co-ordinates. Consequently, a task consists in transformation of equation

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} P dV - \frac{1}{T} \cdot \sum_{k=1}^n \mu_k dM_k, \quad (1)$$

where dS is a complete differential of the thermal state of the thermodynamics system; dU , dV are a change of internal energy and volume of the system respectively; P , T are pressure and temperature in the system respectively; μ_k is chemical potential of k -th component of the system; dM_k is an increase of mass of k -th component of the system, – in substantive interpretation, id est to pass from the complete derivative functions of the state to substantive function.

We will take the functions of the state in equation (1) to unit of its mass (M):

$$dS_m = \frac{1}{T} dU_m + \frac{1}{T} P dV_m - \frac{1}{T} \cdot \sum_{k=1}^n \mu_k d\rho_{k_0}, \quad (2)$$

where $U_m = u/M$; $V_m = V/M$; $\rho_{k_0} = M_{k_0}/M = \rho_k/\rho$ – relative concentration of k -th component in unit of mass of the system, kg/kg; V_m is a specific volume of the system, m³/kg.

Multiplying both parts of equation (2) by the density of the system ρ , get

$$dS_V = \frac{1}{T} dU_V + \frac{\rho \cdot P}{T} dV_m - \frac{1}{T} \cdot \sum_{k=1}^n \mu_k d\rho_k. \quad (3)$$

In substantive interpretation equation (3) for irreversible processes looks like:

$$\frac{dS_V}{d\tau} = \frac{1}{T} \frac{dU_V}{d\tau} + \frac{\rho \cdot P}{T} \frac{dV_m}{d\tau} - \frac{1}{T} \cdot \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{d\rho_k}{d\tau}, \quad (4)$$

where τ is time.

Diffusive transfer of thermal energy We examine the closed thermodynamics heat resistant system which interchanges thermal energy absents with an environment. The convective constituent of transfer of thermal energy to the system absents. As the noted system is a solid treasons of its volume V can to scorn.

Then, taking it into account $dS_V/d\tau \approx \partial S_V/\partial\tau$, equation of transfer have a kind

$$\frac{dS_V}{d\tau} = -\frac{1}{T} \frac{dU_V}{d\tau}, \quad (5)$$

where S_V , U_V are enthalpy and internal energy of system in equation respectively; which characterizes treason of parameters of state of system at space-time co-ordinates for irretrievable processes.

It is well known that

$$\frac{dU_V}{d\tau} = -\text{div } J_U. \quad (6)$$

Equation (5) may to rewrite as:

$$\frac{\partial S_V}{\partial\tau} = -\frac{1}{T} \cdot \text{div } J_U. \quad (7)$$

Using known correlation $\text{div}(y \cdot \vec{x}) = y \cdot \text{div } \vec{x} + \vec{x} \cdot \nabla y$ and considering, that $y = -\frac{1}{T^2} \cdot \text{grad } T$ nad $\vec{x} = \vec{J}_U$, we get

$$\frac{\partial S_V}{\partial\tau} = -\text{div} \left(\frac{\vec{J}_U}{T} \right) + \frac{J_U}{T^2} \cdot \text{grad } T. \quad (8)$$

According to Umov equation we can be written down

$$\frac{\partial S_V}{\partial\tau} = -\text{div } J_S + \theta. \quad (9)$$

Comparison of equation (6) i (7) allows to get correlation

$$J_S = \frac{J_U}{T}, \quad \theta = -\frac{J_U}{T^2} \cdot \text{grad } T. \quad (10)$$

Coming from a theorem about the production of energy

$$\theta \cdot T = \sum J_i \cdot X_i, \quad (11)$$

where $\partial S_V/\partial\tau$ is speed of production of energy into the system due to the dissipative effect irretrievable processes of transfer of thermal energy; J_i is a special thermal stream of diffusive

transfer of thermal energy, which is caused by the action of X_i -th force, – it is possible to write down:

$$\theta \cdot T = -\dot{J}_U \cdot \frac{1}{T} \cdot \text{grad } T = J_U \cdot X_U. \quad (12)$$

Whence

$$X_U = -\frac{1}{T} \cdot \text{grad } T. \quad (13)$$

On the basis principle of linearity stream of internal energy at the system, in equation determined by correlation

$$\dot{J}_U = L_U \left(-\frac{1}{T} \cdot \text{grad } T \right) = -\frac{L_U}{T} \cdot \text{grad } T, \quad (14)$$

where L_U is a kinetic coefficient of transfer of internal energy which represents physical properties of system.

Enter denotation $-L_U/T = \lambda$, we write down

$$\dot{J}_U = -\lambda \cdot \text{grad } T. \quad (15)$$

Putting correlation (15) to question (3), we get

$$\frac{\partial U_V}{\partial \tau} = -\text{div } \dot{J}_U = \lambda \cdot \text{div grad } T = \lambda \cdot \nabla^2 T. \quad (16)$$

As enthalpy $h_V = U_V + P \cdot V$ then at $dV \approx 0$ $h_V = U_V$ and question (10) looks like:

$$\frac{\partial h_V}{\partial \tau} = \lambda \cdot \text{div grad } T. \quad (17)$$

Equation (17) is differential equation of transfer of specific enthalpy during co-operating of the closed system with an environment.

It is known that, where C_V is a specific mass heat capacity of the system, then we get

$$\rho \cdot C_V \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \cdot \nabla^2 T \quad (18)$$

or

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{C_V \cdot \rho} \cdot \nabla^2 T. \quad (19)$$

Taking to account that $\lambda/C_V \cdot \rho = a$ it is possible to write down

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \cdot \nabla^2 T. \quad (20)$$

Thus, the thermodynamics analysis of co-operation of the system with an environment allows to get differential equation of heat-conducting for diffusive transfer of thermal energy.

$$\frac{\partial U_V}{\partial \tau} = \lambda \cdot \text{div } \nabla T, \quad (21)$$

where $U_V = C_V \cdot T \cdot \rho$, C_V is special mass thermal capacity of system.

At $\rho, C_V \neq f(\tau)$ we can to write

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{C_V \cdot \rho} \cdot \nabla^2 T. \quad (22)$$

As far as $\lambda/C_V \cdot \rho = a$, differential equation of thermal capacity at diffusive transfer for closed energy for a closed refractory system can be given as [4]

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \cdot \nabla^2 T. \quad (23)$$

Diffusive transfer of mass. We examine the open thermodynamics system which interchanges with an environment mass of matter. Such process is limited to absence of convective constituent of process of transfer of mass in the system. The volume of the system V does not change during diffusive transfer of mass, and by treason of enthalpy in the system it is possible to scorn as a result of treason of concentration of mass.

At that rate equation of the second law of thermodynamics acquires a kind:

$$\frac{dS_V}{d\tau} = -\frac{1}{T} \cdot \sum_{k=1}^n \mu_k \cdot \frac{d\rho_k}{d\tau}, \quad (24)$$

where μ_k is chemical potential of k -th component.

Process, that is examined, limit to transfer of one component at $\mu_k = 0$. Then from equation (21) we get

$$\frac{\partial S_m}{\partial \tau} = -\frac{\mu}{T} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \tau}. \quad (25)$$

Taking it into account, that $\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = -\text{div } J_D$, it is possible to write down

$$\rho \cdot \frac{dS_m}{d\tau} = -\frac{\mu}{T} \cdot \text{div } J_D, \quad (26)$$

where J_D is a specific stream of mass.

Using the known correlation from a vectorial analysis, have

$$\rho \cdot \frac{dS_m}{d\tau} = \text{div} \left[\frac{\mu}{T} \cdot J_D \right] - J_D \cdot \text{grad} \frac{\mu}{T}. \quad (27)$$

In equation (20) distinguish dissipative member which represents the quantitative measure of irreversibility of process:

$$\theta = -J_D \cdot \text{grad} \frac{\mu}{T}. \quad (28)$$

From a theorem about the production of entropy

$$\theta \cdot T = J_D \cdot X_D, \quad (29)$$

where X_D is speed of production of entropy into the system due to the dissipative effects of irretrievable processes of transfer of matter mass

$$X_D = -T \cdot \text{grad} \frac{\mu}{T}. \quad (30)$$

Taking into account that $\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) = \frac{1}{T} \cdot \nabla \mu - \frac{\mu}{T^2} \cdot \nabla T$, at $\nabla T \cong 0$ we get

$$X_D = -\text{grad} \mu. \quad (31)$$

On the basis of phenomenological principle of linearness the stream of mass of matter in the system is given to correlations

$$J_D = L_D \cdot X_D = -L_D \cdot \text{grad} \mu. \quad (32)$$

where L_D is a kinetic coefficient of transfer of matter mass, $L_D = D$, D is a coefficient of diffusion.

Thus, differential equation of mass capacity at diffusive transfer of one component in the system looks like:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = D \cdot \nabla^2 \mu. \quad (33)$$

During consideration of the double-base system potential of transfer of mass of one of components determine the difference of chemical potentials of transfer ($\mu_1 - \mu_2$), id est. relative size of energy, that it is necessary for transfer of mass of one component to the spatial area, which is busy at other component which has the chemical potential.

We bring corresponding treasons to the formula (26)

$$\theta = -\sum_{k=1}^2 J_D \cdot \text{grad} \frac{\mu_1 - \mu_2}{T}. \quad (34)$$

As according to Gibbs-Dugan equation of at $P = \text{const}$ and $T = \text{const}$

$$\rho_{10} d\mu_1 = \rho_{20} d\mu_2, \quad (35)$$

where ρ_{10} , ρ_{20} are relative concentrations of first and second components in the system with a average density ρ , $\rho_{10} = \rho_1/\rho$; $\rho_{20} = \rho_2/\rho$, – at presence of one chemical reaction the gradient of potential of transfer mass is evened:

$$[\nabla(\mu_1 - \mu_2)]_{T,P} = \left(1 + \frac{\rho_{10}}{\rho_{20}}\right) \cdot (\nabla\mu_1)_{T,P} = \frac{1}{\rho_{20}} \cdot \left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho_{10}}\right)_{T,P} \cdot \nabla\rho_{10}. \quad (36)$$

Keeping in mind that, we get

$$X_{D_{12}} = -\frac{1}{\rho_{20}} \cdot \left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho_{10}}\right)_{T,P} \cdot \text{grad} \rho_{10}. \quad (37)$$

Then

$$j_{D_{12}} = L_{D_{12}} \cdot X_{D_{12}} = -\frac{L_{D_{12}}}{\rho_{20}} \cdot \left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho_{10}}\right) \cdot \text{grad} \rho_{10}. \quad (38)$$

Enter denotation we write down

$$J_{D_{12}} = -D_{12} \cdot \rho \cdot \text{grad} \rho_{10}. \quad (39)$$

Then equation of mss capacity during diffusion of the first component to space area which is busy at the second component, acquires a kind:

$$\frac{\partial\rho_1}{\partial\tau} = D_{12} \cdot \rho \cdot \nabla^2\rho_{10} = D_{12} \cdot \nabla^2\rho_1. \quad (40)$$

Diffusive transference during cross effects. In accordance with positions of thermodynamics of irreversible processes motive forces of processes of transfer of warmth and mass of matter it is been accordingly:

$$X_q = \frac{\nabla T}{T}, \quad X_D = T \cdot \nabla \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{T}\right). \quad (41)$$

These thermodynamics forces are vectors (by the tensors of the first grade) and their combination fully it admits according to principle of Curie, when force, stipulating the stream of thermal energy, can cause a mass stream and back to front.

Thus, the streams of thermal energy and mass of matter at cross effects are determined respectively by correlations:

$$j_q = -L_{qq} \cdot \frac{\text{grad} T}{T} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{qk} \cdot T \cdot \text{grad} \left(\frac{\mu_k - \mu_n}{T}\right); \quad (42)$$

$$j_m = -L_{iu} \cdot \frac{\text{grad} T}{T} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{mk} \cdot T \cdot \text{grad} \left(\frac{\mu_k - \mu_n}{T}\right), \quad (43)$$

where L_{qi} , L_{qk} , L_{mi} , L_{mk} are kinetic coefficients of transfer.

Having because of, that for the double-base system potential of mass transfer is described by correlation

$$[\nabla(\mu_1 - \mu_2)]_{T,P} = \left(1 + \frac{\rho_{10}}{\rho_{20}}\right) \cdot (\nabla\mu_1)_{T,P} = \frac{1}{\rho_{20}} \cdot \left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho_{10}}\right)_{T,P} \cdot \nabla\rho_{10}. \quad (44)$$

Enter denotations: $\partial\mu_1/\partial\rho_{10} = \mu'_1$; $L_{qq}/T = \lambda_1$; $L_{11} \cdot \mu'_1/\rho_{20} = D$; $L_{q1} \cdot \mu'_1/\rho_{20} = \lambda_{q1}$; $L_{iq}/T = D_{1q}$, we get:

$$\dot{J}_q = -\lambda \cdot \frac{\text{grad}T}{T} - (\lambda_{q1} \cdot \nabla\rho_1)^*; \quad (45)$$

$$\dot{J}_D = \left(D_{iiq} \cdot \frac{\text{grad}T}{T}\right)^{**} - D \cdot \nabla\rho_1, \quad (46)$$

where * is an effect of diffusive heat conductivity; ** is an effect of thermodiffusion.

Respective to Umov equation, it is possible to write down:

$$\frac{\partial h}{\partial\tau} = -\text{div} \dot{J}_q; \quad (47)$$

$$\rho \cdot \frac{\partial\rho_{10}}{\partial\tau} = -\text{div} \dot{J}_D. \quad (48)$$

Taking into account that $\lambda/c_{qm} = D_{1q}$ from equation (45) we get:

$$-\text{div} \dot{J}_{D1} = D_{1q} \cdot \nabla^2 T, \quad (49)$$

where D_{1q} is a coefficient of diffusivity of the system at the transfer of thermal energy in her due to the gradient of temperature.

For zonal calculations, id est. at $\lambda = \text{const}$ and $\lambda_{q1} = \text{const}$ equation (46) assumes at a kind:

$$\frac{\partial T}{\partial\tau} = \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \cdot \text{div} \text{grad} T + \frac{\lambda_{q1}}{c \cdot \rho} \cdot \text{div} \text{grad} \rho_1. \quad (50)$$

Thus, equation of heat conductivity at presence of transfer of mass (47) it is possible to write down as

$$\frac{\partial T}{\partial\tau} = a \cdot \nabla^2 T + \frac{a}{C_{mq}} \cdot \nabla^2 \rho_1. \quad (51)$$

There is like examined the process of mass transfer at a cross effect.

From equation (41) taking into account the accepted denotations we get

$$\rho \cdot \frac{\partial\rho_{10}}{\partial\tau} = -\text{div} (-D_{1q} \cdot \text{grad} T - D \cdot \text{grad} \rho_1) = D_{1q} \cdot \nabla^2 T + D \cdot \nabla^2 \rho_1. \quad (52)$$

Thermodynamics interpretation of this coefficient follows from the next reasoning. Distinguish part of diffusive stream of mass in equation (43), obliged by the origin to the gradient of temperatures

$$\dot{J}_{D1} = -D_{1q} \cdot \nabla T. \quad (53)$$

This stream can be presented as

$$\dot{J}_{D1} = \frac{1}{C_{qm}} \cdot \dot{J}_q, \quad (54)$$

where C_{qm} is a coefficient of specific power-hungriness of the system on the mass transfer.

Then

$$-\text{div} \dot{J}_{D1} = \frac{1}{C_{qm}} \cdot \text{div} \dot{J}_q = \frac{\lambda}{C_{qm}} \cdot \nabla^2 T, \quad (55)$$

or taking to account that $\lambda/C_{qm} = D_{1q}$, it is possible to write down.

$$-\text{div} \dot{J}_{D1} = D_{1q} \cdot \nabla^2 T. \quad (56)$$

Thus, the analysis of features of diffusive processes of transfer of thermal energy and mass of matter in the heat-resistant system from positions of phenomenological thermodynamics allows to get the system of differential equations of transfer of warmth and mass at presence of cross effects.

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \cdot \nabla^2 T + \frac{a}{C_{mq}} \cdot \nabla^2 \rho_1 ; \quad (57)$$

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial \tau} = D_{iq} \cdot \nabla^2 T + D \cdot \nabla^2 \rho_1 . \quad (58)$$

Conclusions. There are considered physical-mathematical models of diffusive transfer of thermal energy and mass of components, and also their cross effects for the heat-resistant system from positions of thermodynamics of irreversible processes. The higher brought going over near the analysis of processes of transfer allows to get fundamentally new decisions in relation to the package of problem questions of modern technique, in particular transfer of energy and mass of matter at treatment of dispersible powders pressure [8].

References

1. Khasse R. Termodinamika neobratimnykh processov. Moskva : Mir, 1967. 544 s.
2. Kubo R. Termodinamika. Moskva : Mir, 1970. 304 s.
3. Lykov A.V., Mikhajlov Yu.A. Teotiya teplo- i massoperenosa. Moskva, Leningrad : Energiya, 1063. 536 s.
4. Ivanov V.I., Skachkov V.O. Terodynamichni osnovy matematychnoi modeli dyfuzijnogo perenesennya teplovoi energii. *Nauchniyat potentsial na cveta-2013* : materialy IX Mezhd. nauch.-prakt. konf. 17–25.09.2013. Sofiya : «Byal GRAD-BG» OOD, 2013. T. 21. S. 41–43.
5. Lykov A.V. Teplomassooen. Moskva : Energiya, 1978. 479 s.
6. Ivanov V.I., Skachkov V.O., Kharchenko I.G. Tremodynamichni osnovy matematychnoi modeli dyfuzijnogo perenesennya masy rehovyny. *Nauchniyat potentsial na cveta-2013* : materialy IX Mezhd. nauch.-prakt. konf. 17–25.09.2013. Sofiya : «Byal GRAD-BG» OOD, 2013. T. 46. S. 41–43.
7. Ivanov B.I., Kharchenko I.G., Radchenko Yu.M. Fizikomatematichna model dyfuzijnogo perenesennya teplovoi energii ta ta masy rechyny za perekhrestnykh efektiv. *Nauka v infor-natsinomy prostori* : materialy IX mizhn. nauk.-prakt. konf. 10–11.10.2013. Dnipropetrivsk : PDABiA, 2013. T. 3. Tekhnichni nauky. S. 83–86.
8. Kharchenko I.G. Phenomenological theory of energy and mass transfer for pressure shaping of disperse materials. *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1975. Vol. 18. P. 953–959.

Ivanov Victor, Senior Researcher, Zaporizhzhya National University

Skachkov Victor, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhzhya National University

Nesterenko Tatiana, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhya National University

Kharchenko Aleksandr, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhya National University

ABOUT DIFFUSIVE TRANSFER OF THEAT ENERGY AND MASS OF COMPONENTS IN THERMODYNAMICS HEAT-RESISTANT SYSTEMS

Thermodynamics of irretrievable processes of transfer of energy and mass of matter is the special scientific direction, which examines equalition of the second principle of thermodynamics as starting mathematical model for balance of energy and mass of matter in the elementary volume of the thermodynamics system during it co-operating with an environment. In accordance with positions of thermodynamics of irretrievable processes motive forces of processes of transfer of warmth and mass of matter are by vectors and

according to principle Curie their fully possible combination, id est force which predetermines stream of thermal energy can to entail a mass stream and back to front. The closed thermodynamics heat-resistant system which interchanges thermal energy and mass of components with an environment is examined. The noted process is limited by absence of convective constituent of process of transfer in the system. The volume of the system does not change during a diffusive transfer and by treason of en-thalpy in the system, as by the result of treason of thermal energy and concentration of mass, it is possible to neglect. The mathematical design of diffusive transfer of thermal energy and mass of components in the thermodynamics heat-resistant system at pres-ence of and to absence of cross effects is executed.

Keywords: heat-resistant systems, physic-mathematical models, diffusive transfer, thermodynamics of irretrievable processes

Стаття надійшла: 30.11.2021 р.

Міняйло Наталія Олександрівна, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-0628-5188

СИСТЕМА ПІДТРИМКИ ПРИЙНЯТТЯ РІШЕНЬ ЩОДО УПРАВЛІННЯ РАЦІОНАЛЬНИМ РЕЖИМОМ РОБОТИ РУДНОГО ДВОРУ ЗА УМОВ УСЕРЕДНЕННЯ СИРОВИНИ

Процеси підготовки шихти металургійної сировини до агломерації та переділу відносяться до процесів, що характеризуються складністю вимірювання головних технологічних параметрів, їх невизначеністю, наявністю взаємовпливових внутрішніх зв'язків, транспортним запізнюванням на управляльні впливи, тому розробка систем управління такими процесами передбачає наявність математичних моделей прогнозування та розрахунку рекомендацій на упередження. Розглядається питання створення системи підтримки прийняття рішень щодо управління процесом усереднення сипких матеріалів на рудному дворі металургійного підприємства з метою забезпечення стабільного хімічного складу сировини. За допомогою математичних моделей, побудованих на базі балансового методу та теорії нечітких множин, описують кожний етап процесів перевантаження сировини, виконують прогнозування її хімічного складу у полях приймальної траншеї, в обсязі грейфера перевантажувача, гребня та шару штабеля та розраховують рекомендації для розвантаження партій і класів сипких матеріалів, які надходять на підприємство з гірничо-збагачувальних комбінатів.

Ключові слова: сировина, рудний двір, перевантаження, усереднення, моделювання, система управління, алгоритм, програма

Вступ. Створення автоматизованих систем управління для об'єктів, що характеризуються складністю вимірювання основних технологічних параметрів, їх невизначеністю або необхідністю прогнозування, наявністю взаємовпливових внутрішніх зв'язків, транспортним запізнюванням у контурах управління, передбачає виконання науководослідних робіт на етапі формування та вибору концепції автоматизованої системи управління технологічним процесом (АСУТП) з метою пошуку нестандартних підходів та рішень на базі розроблених математичних моделей.

Процеси, що пов'язані з підготовкою шихти, відносяться саме до таких об'єктів. Наприклад, складність процесу усереднення хімічного та гранулометричного складу залізородних матеріалів на відкритих дворах зі штабельною схемою зумовлена його багатостадійністю, масовістю, використанням різного технологічного обладнання та технологічними обмеженнями, а також відсутністю чіткої інформації про параметри сировини на кожному етапі її транспортування, перевантаження, усереднення та грудкування [1]. Тому формування алгоритмів та пошук підходів під час створення АСУТП, потрібно виконувати із застосуванням математичних моделей, що з деякою долею ймовірності дозволяють описувати фізико-хімічні процеси, прогнозувати поточний стан сипких матеріалів і визначати оптимальні значення технологічних параметрів на кожному етапі підготовки сировини та формувати необхідні значення управляльних впливів з мінімальним часом запізнювання.

Ефективність технологічного процесу агломерації шихтових матеріалів та доменного переділу металургійних підприємств визначається їх базою сировини і якістю підготовки залізородних матеріалів на рудних дворах. Забезпечення необхідної продуктивності агломераційних фабрик і доменних печей здійснюється в результаті поставок

одного виду металургійної сировини від декількох постачальників або гірничо-збагачувальних комбінатів (ГЗК), що призводить до додаткових коливань хімічного і гранулометричного складу у загальному об'ємі [2]. Для підвищення однорідності речовинного складу шихтових матеріалів на рудних дворах використовують різні схеми їх усереднення а накопичення, які залежать від пропускну здатності складу, структури його формування та рівня механізації.

Існуючі системи контролю й управління розподілом сировини та роботою технологічного обладнання за її усередненням полягають у видаванні бригадиром рудного двору рекомендацій щодо розвантаження сипких матеріалів до приймальної траншеї та розподілу робіт між механізмами на території складу. При цьому ведеться статистичний облік кількості сировини, що подають на рудний двір підприємства, та середній хімічний склад матеріалу, що перевантажують зі складу у приймальні бункери агломераційного та доменного цехів. Такі системи дають змогу забезпечити задовільну організацію робіт, максимальну швидкість розвантаження сировини, що надходить на рудний двір, стабільність маси матеріалів у полях приймальної траншеї та штабеля. Недоліком систем є низькі показники процесу усереднення хімічного складу залізородних матеріалів, що зумовлено наявністю технологічних обмежень і відсутністю засобів контролю ефективності перевантажень сировини на кожному етапі її усереднення. Це не дозволяє оперативно отримувати інформацію та виконувати необхідне коригування в даний процес.

Постановка завдання. Основним завданням створеної системи підтримки прийняття рішень (СППР) є одержання сипкого матеріалу з максимально стабільним хімічним складом за оптимальної роботи та раціонального розташування технологічного обладнання на території складу. Система повинна на основі моделей процесу перевантаження матеріалів і прогнозування хімічного складу шихтових матеріалів вести облік та аналіз змінювання хімічного та гранулометричного складу сировини на кожному етапі її усереднення, розраховувати і видавати рекомендації з розвантаження різних класів сировини з залізничних вагонів.

Головна частина. Основою СППР є математичний опис процесів перевантаження сировини на рудному складі. Виконані науково-дослідні роботи [3; 4] дозволили встановити, що у процесі приймання, перевантаження та складування залізородної сировини на рудному дворі значення технологічних параметрів і факторів змінюються в деяких межах і містять невизначеність через складність достовірного їх вимірювання. На підставі отриманих висновків було знайдено підхід до вирішення задач ідентифікації хімічного складу а фізичних властивостей залізородних матеріалів на кожному етапі їх перевантаження на рудному дворі на базі балансового методу [5; 6] та теорії нечітких множин [7; 8].

Для раціонального формування багатошарових штабелів зі стабільним хімічним складом необхідно уявляти послідовність процесів перевантаження металургійної сировини за заданої структури формування складу усереднення та знати параметри сипких матеріалів на кожному етапі їх перевантаження.

Перевантаження сипкого матеріалу на рудному дворі під час його усереднення здійснюють у два етапи з дотриманням основного балансу:

$$M^m = M^T + M^{um}, \quad (1)$$

де M^m – маса матеріалу, що подано з ГЗК, т; M^T – маса матеріалу, що знаходиться у приймальній траншеї, т; M^{um} – маса матеріалу, що знаходиться у штабелі, т.

Згідно рівняння (1), вміст заліза в об'ємі матеріалу, що знаходиться в полях приймальної траншеї, залежить від кількості та хімічного складу сировини, вивантаженої із залізничних вагонів, що надійшли, мінус кількість матеріалу, який перевантажено

РГП у штабель, що формується, до надходження наступної партії сировини. Відповідно у приймальні траншеї формується багатошаровий об'єм матеріалу, який можна описати системою рівнянь:

$$\begin{aligned}
 M_{11}^T + M_{12}^T + M_{1i}^T + \dots M_{119}^T &= M_{1\Sigma}^M \\
 M_{21}^T + M_{22}^T + M_{2i}^T + \dots M_{219}^T &= M_{2\Sigma}^M \\
 &\dots\dots\dots \\
 M_{m1}^T + M_{m2}^T + M_{mi}^T + \dots M_{m19}^T &= M_{m\Sigma}^T \\
 \\
 X_{11}^{T_cep} \cdot M_{11}^T + X_{12}^{T_cep} \cdot M_{12}^T + X_{1i}^{T_cep} \cdot M_{1i}^T + \dots + X_{119}^{T_cep} \cdot M_{119}^T &= X_1^{M_cep} \cdot M_{1\Sigma}^M \\
 X_{21}^{T_cep} \cdot M_{21}^T + X_{22}^{T_cep} \cdot M_{22}^T + X_{2i}^{T_cep} \cdot M_{2i}^T + \dots + X_{219}^{T_cep} \cdot M_{219}^T &= X_2^{M_cep} \cdot M_{2\Sigma}^M \\
 &\dots\dots\dots \\
 X_{m1}^{T_cep} \cdot M_{m1}^T + X_{m2}^{T_cep} \cdot M_{m2}^T + X_{mi}^{T_cep} \cdot M_{mi}^T + \dots + X_{m19}^{T_cep} \cdot M_{m19}^T &= X_m^{M_cep} \cdot M_{m\Sigma}^M \\
 X_1^{M_cep} \cdot M_{1\Sigma}^M + X_2^{M_cep} \cdot M_{2\Sigma}^{MT} + \dots + X_m^{M_cep} \cdot M_{m\Sigma}^T &= X^{T_cep} \cdot M_{\Sigma}^T
 \end{aligned} \tag{2}$$

де M_{mi}^T – маса матеріалу m -го шару i -го поля, т; $M_{m\Sigma}^T$ – сумарна маса матеріалу m -го шару приймальної траншеї, т; $X_{mi}^{T_cep}$ – середній вміст хімічного компоненту в матеріалі m -го шару i -го поля,%; $X_m^{M_cep}$ – середній вміст хімічного компоненту в матеріалі m -го шару приймальної траншеї,%; X^{T_cep} – значення середнього вмісту хімічного компоненту в матеріалі приймальної траншеї,%; M_{Σ}^T – маса матеріалу в приймальній траншеї, т.

Під час перевантаження матеріалу з вагонів до приймальної траншеї для оцінки її заповнення обчислюють висоту одержаного шару (h_i) в кожному полі залежно від маси матеріалу, геометричних розмірів поля траншеї та щільності сировини.

Перевантаження матеріалу з приймальної траншеї в штабель здійснюють за допомогою РГП. Характеристика гребеня поля штабеля, якого закладають, відповідає параметрам сировини, що знаходиться в об'ємі грейфера. Вміст хімічного компоненту в об'ємі матеріалу грейфера залежно від глибини його заглиблення визначається з системи, що наведено у роботі [9]:

$$X^{cp} = \begin{cases} X_1 & \text{якщо } h^{загл} \leq h_1 \\ \sum_{i=1}^{m-1} \frac{h_i}{h^{загл}} \cdot (X_i - X_m) + X_m, & \text{якщо } \sum_{i=1}^{m-1} h_i < h^{загл} \leq \sum_{i=1}^m h_i \\ \frac{\sum_{i=1}^m h_i \cdot X_i}{\sum_{i=1}^m h_i}, & \text{якщо } \sum_{i=1}^m h_i < h^{загл} \leq h^{загл_max} \end{cases} \tag{3}$$

де $h^{загл_max}$ – максимально можлива глибина заглиблення грейфера, що зумовлено його конструкцією, м; X^{cp} – вміст хімічного компоненту в матеріалі грейфера,%; X_i – вміст хімічного компоненту в i -ому шарі матеріалу,%; $h^{загл}$ – заглиблення грейфера, м; h_i – висота i -го шару, м; i – номер шару, $i \in [1, m]$.

Кількість РГП необхідних для перевантаження матеріалу з траншеї в штабель за проміжок часу між подачею маршрутів (ΔT) залежить від часу виконання РГП циклічних

операцій; маси матеріалу, що необхідно перевантажити РГП за ΔT ; фактичного часу роботи РГП; часу, що необхідно вагоперекидачу для вивантаження матеріалу; маси матеріалу в об'ємі грейфера.

Система n -рівнянь для штабелю, відповідає кількості шарів, що закладають. Об'єм шару штабелю характеризується властивостями матеріалу, що знаходиться у всіх полях. Шар поля штабеля є матеріалом, закладеним у гребні.

Під час пошуку способів розподілу сировини щодо фронту розвантаження отримано, що при розподілі матеріалу за масою ($\sum_{i=1}^{p-1} (M_{mi}^T - M_{m(i+1)}^T) \rightarrow \min$) спостерігають значні коливання вмісту заліза за висотою штабелю та між полями. Це призводить до нестійкої роботи наступних дільниць агломераційного цеху. У разі розподілу за вмістом, наприклад, заліза ($\sum_{i=1}^{p-1} (X_{mi}^T - X_{m(i+1)}^T) \rightarrow \min$) спостерігають значні перекоси в траншеї та штабелі за масою, що неприпустимо за технологічною інструкцією та збільшує завантаженість вагоперекидача та РГП для забезпечення рівномірного заповнення приймальних бункерів агломераційного та доменного цехів.

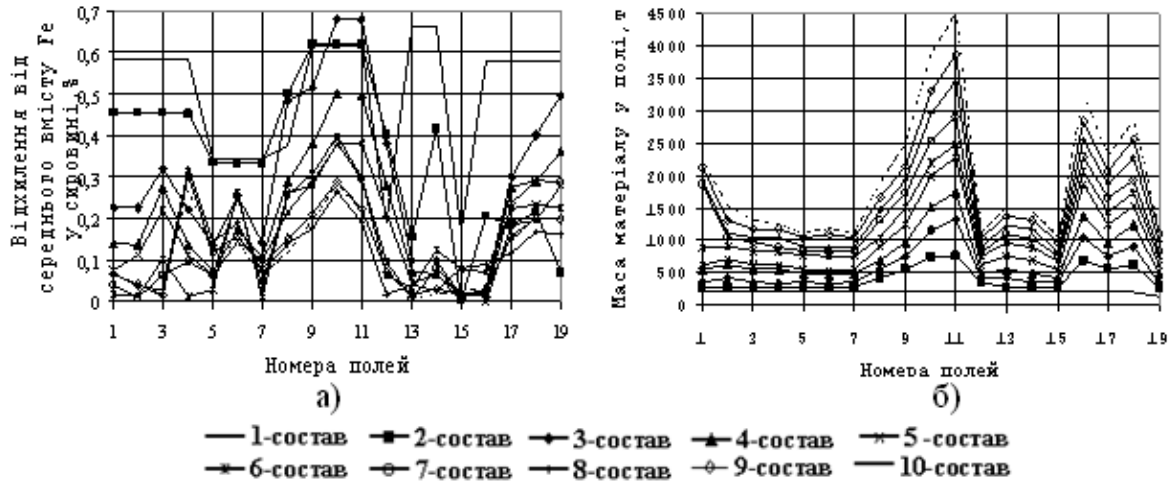


Рисунок 1 – Розподіл матеріалу за полями траншеї залежно від маси (а) та вмісту в ньому заліза (б)

Таким чином, сформульоване завдання раціонального розподілу сировини за полями приймальної траншеї та штабеля полягає в наступному: з маршрутів, що надходять з залізрудним матеріалом різного класу, для кожного з полів приймальної траншеї потрібно вибрати таку кількість вагонів з сировиною, що, у поєднанні з раніше укладеною у полі кількістю матеріалу, забезпечить мінімальне відхилення середнього відсоткового вмісту заліза від заданого. Цільова функція визначається виразом:

$$\Delta X = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^k \left| \frac{X_i^T M_i^T + X_j^M M_{ij}^M}{M_i^T + M_{ij}^M} - X^{сеп} \right| \rightarrow \min, \quad (4)$$

де ΔX – сума відхилень вмісту хімічного компонента в сировині від встановленого значення $X^{сеп}$ за полями приймальної траншеї після розвантаження маршруту, %; i – номери полів приймальної траншеї, ($i = 1, 2, \dots, p$); X_i^T – вміст хімічного компонента в сировині i -го поля приймальної траншеї, %; M_i^T – маса сировини в i -му полі приймальної траншеї, т; X_j^M – вміст хімічного компонента в сировині j -го класу маршруту, що прибув, %; M_{ij}^M – маса сировини j -го класу, яка вивантажена в i -е поле, т.

При розв'язанні задачі оптимізації враховували технологічні особливості роботи рудного двору. Це зумовило наявність наступних обмежень:

- не в кожне поле траншеї та штабеля можна розвантажувати матеріал, що прийшов з маршруту;
- залізорудна сировина має бути повністю вивантаженою з вагону у поле приймальної траншеї;
- має бути здійсненим повне розвантаження маршруту, що прийшов.

При цьому розподіл залізорудного матеріалу за полями приймальної траншеї та штабеля істотно залежить від заданого значення X^{cp} . Якщо X^{cp} – середній вміст заліза в раніше сформованому штабелі, то для штабеля, що формують прийняття значення X^{cp} з деякою помилкою спричинить значні «перекоси» за висотою штабеля між полями. Якщо X^{cp} прийняти як середній зростаючий процентний вміст заліза в сформованому штабелі, то в процесі формування штабелю він буде мінятися, що спричинить значне коливання хімічного складу штабеля по висоті. Якщо X^{cp} – середній процентний вміст заліза в сировині, що надійшла, то він буде мінятися в міру надходження нових маршрутів і спричинить коливання хімічного складу штабеля за його висотою.

Оскільки значення факторів і параметрів, що впливають на стабільність якісних характеристик залізорудних матеріалів знаходяться в деяких межах, то для визначення X^{cp} використовували теорію нечітких множин. Її застосування дозволило встановити взаємозв'язок між значеннями параметрів на рівні логічних висловлювань і вирішити завдання нечіткого виведення [7].

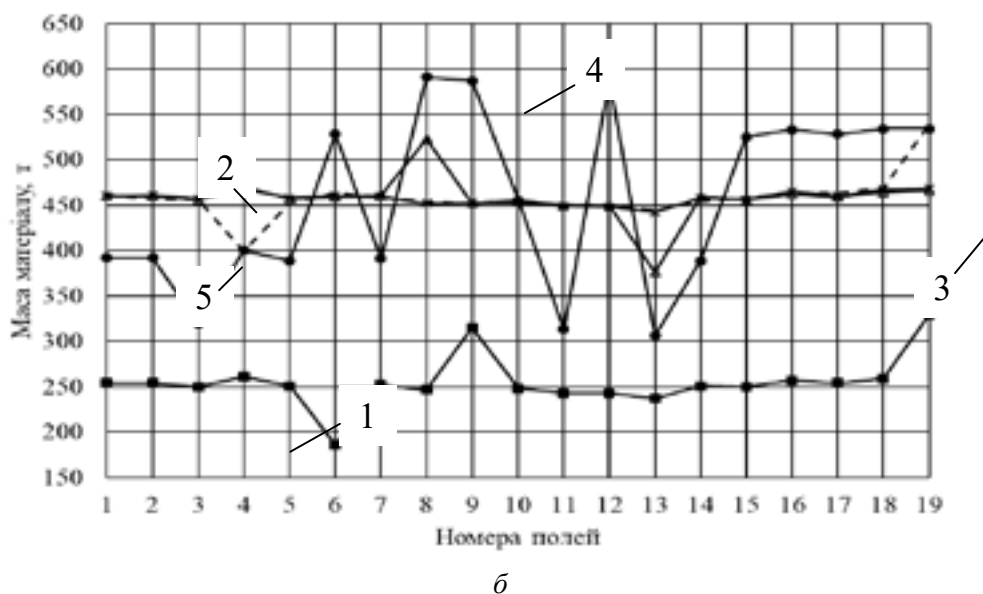
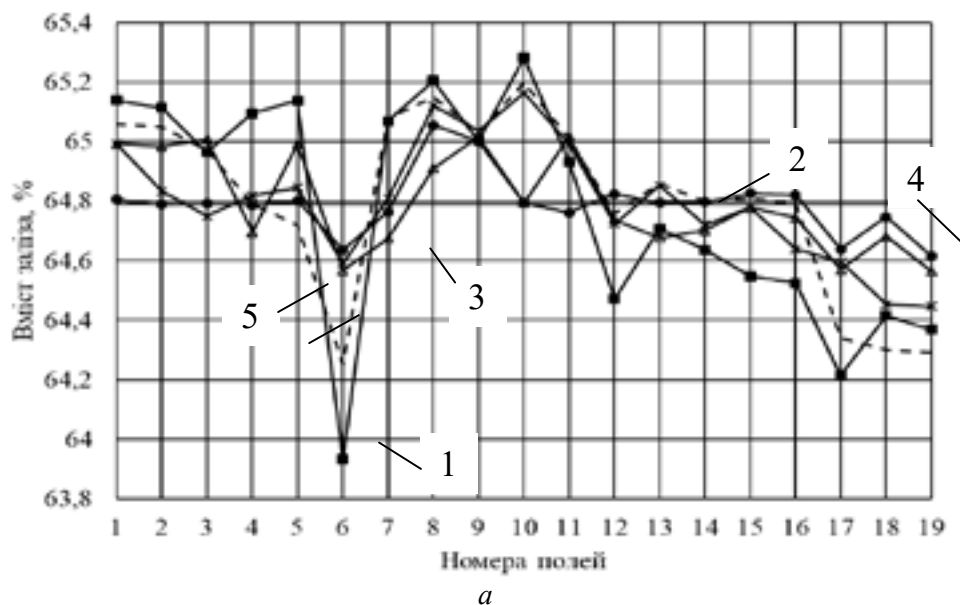
Для всіх факторів на основі експертної оцінки визначено терми та отримано функції приналежності, що дозволило перейти до логічних змінних і на підставі встановлених логічних взаємозв'язків між чинниками, що впливають на ефективність процесу усереднення, розробити бази знань. Методом дефазифікації центра ваги виконано перехід від отриманого нечіткого виведення у чіткі значення.

Для створення нечіткої моделі та здійснення чисельних експериментів використовували програмний пакет MatLab. За допомогою додатку «Fuzzy Logic Toolbox» описували вхідні та вихідні параметри та вказували метод розв'язування. Формування бази знань у вигляді набору правил виконували у редакторі «Rule Editor». Реалізацію нечіткої моделі для використання її в режимі реального часу було виконано у додатку «Simulink».

Пошук шляхів розв'язання завдання оптимізації спрощувався у результаті розгляду розподілу кожного класу сировини окремо. Дане припущення можливо з точки зору особливості формування маршрутів на ГЗК, коли класи залізорудних матеріалів подаються послідовно один за одним.

Як вихідні дані в алгоритмі раціонального розподілу сипких матеріалів на рудному дворі задають їх маса та вміст хімічного компоненту в сировині за полям приймальної траншеї на момент подачі нового маршруту. З паспорту на маршрут вводяться параметри класу сировини (вміст хімічного компоненту в сировині та маса класу). Також розраховують і вводять значення прогнозованого вмісту хімічного компоненту (X^{cp}) після розвантаження всього маршруту, тобто значення вмісту хімічного компоненту, до якого необхідно прагнути за перевантаження всіх класів сировини. Після перевірки «перекосів» матеріалу між полями за масою здійснюють розрахунок ΔX_j при розвантаженні кожного вагону у поля з максимальним і мінімальним вмістом хімічного компоненту. Приймається той з варіантів, що забезпечує виконання $\Delta X_j \rightarrow \min$. Після розвантаження всіх вагонів j -го класу сировини розглядають розвантаження $j+1$ класу. Для реалізації розробленого алгоритму мовою «С» створена відповідна програма.

Результати розрахунків для конкретної виробничої ситуації на прикладі комбінату ПАТ «ЗМК «Запоріжсталь» подано на рис. 2.



$Fe^{ср.уст}, \%$	$M^{max} - M^{min}, т$	$Fe^{ср.факт}, \%$	$\sum \Delta Fe, \%$	Номер кривої
Вихідні дані		64,785	6,346	1
64,79	< 70	64,797	2,977	2
	< 210		2,695	3
	< 350		1,206	4
	Існуючий розподіл		4,390	5

Рисунок 2 – Порівняльні результати розподілу сировини по полям приймальної траншеї рудного двору: а – коливання вмісту заліза у сировині, яка знаходиться у полях приймальної траншеї; б – коливання маси сировини, яка знаходиться у полях приймальної траншеї

При перевантаженні сировини у поля приймальної траншеї значення сумарного відхилення вмісту заліза ($\sum \Delta Fe, \%$) від середнього значення ($Fe^{ср.факт}, \%$) за існуючим на

комбінаті методом становить 4,39%, за запропонованим у роботі підходом, залежно від обмеження коливання маси між полями ($M^{\max} - M^{\min}$), даний показник коливається від 1,2% до 2,98%.

Висновки. Порівняльні результати розподілу матеріалу за полями приймальної траншеї згідно запропонованого підходу та прийнятою, наприклад, на комбінаті ПАТ «ЗМК «Запоріжсталь», методикою показали, що при розподілі сировини, що надходить з ГЗК, відповідно до розробленого алгоритму спостерігають зниження сумарних відхилень вмісту заліза від середнього у 1,5 рази, а коливання за масою матеріалів між полями не перевищує 350 т.

Слід зазначити, що послідовність подавання окремих класів сировини також впливає на змінювання значень розглянутих показників. Якщо середній вміст компонента в матеріалі полів приймальної траншеї нижче встановленого значення, то мінімальні сумарні відхилення досягають під час подавання спочатку класів сировини з високим вмістом заліза та навпаки.

Бібліографічний перелік

1. Зарайский В.Н. Николаев К.П., Казанский С.В. Усреднение руд. Москва : Недра, 1975. 296 с.
2. Миняйло Н.А., Пазюк М.Ю., Николаенко А.Н. Анализ стабильности состава сырья, поступающего на металлургический комбинат «Запорожсталь». *Металлургия* : сб. научн. трудов. Запорожье : ЗГИА, 2001. Вып. 5. С. 14–17.
3. Миняйло Н.А., Николаенко А.Н. Исследование эффективности усреднения железорудного сырья в процессе его подготовки к окускованию. *Металлургия* : сб. научн. трудов. Запорожье : ЗГИА, 2002. Вып. 7. С. 9–12.
4. Миняйло Н.А., Пазюк М.Ю. Эффективность усреднения железорудного сырья на ОАО «Металлургический комбинат «Запорожсталь». *Металургія* : зб. наук. праць. Запоріжжя : ЗДІА, 2004. Вип. С. 16–20.
5. Пазюк Ю.М., Пазюк М.Ю., Миняйло Н.А. Применение балансового метода для исследования и моделирования процессов подготовки рудного сырья к окускованию. *Металургія* : зб. наук. праць. Запоріжжя : ЗДІА, 2013. Вип. 1(29). С. 5–11.
6. Миняйло Н.А. Математическое моделирование процессов перегрузки сыпучих материалов на рудном дворе. *Теория и практика металлургии*. 2009. № 5–6(72–73). С. 23–27.
7. Миняйло Н.О. Прогнозування ефективності усереднення залізородних матеріалів на рудному дворі в умовах нечіткої інформації про їх хімічний склад. *XV науково-технічна конференція студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ЗДІА, 12–16.04.2010 р.* : тези доповідей. Запоріжжя, 2010. Ч. III. С. 127.
8. Миняйло Н.А., Пазюк М.Ю. Применение теории нечетких множеств при описании процесса усреднения сыпучих материалов. *Праці Луганського відділення Міжнародної Академії інформатизації*. Луганськ, 2005. № 1(10). С.161–163.
9. Миняйло Н.А., Пазюк М.Ю. Управление процессом перегрузки сыпучего материала грейфером с учетом глубины его погружения в многослойный объем. *Металургія* : зб. наук. праць ЗДІА. Запоріжжя : ЗДІА, 2009. Вип. 20. С. 20–26.

References

1. Zarajski V.N. Nilolaev K.P., Kazanski S.V. Usreddnenie rud. Moskva : Nedra, 1975. 296 s.
2. Minyajlo N.A., Pazyuk M.Yu., Nikolaenko A.N. Analiz stabilnosti sostava syrya, postupayuschego na metallurgicheski kombinat «Zaporozhstal». *Metallurgiya* : sb. nauchn. trudov. Zaporozhe : ZGIA, 2001. Iss. 5. S. 14–17.
3. Minyajlo N.A., Nikolaenko A.N. Issledovanie effektivnosti usredneniya zhelezorudnogo syrya v protsesse ego podgotovki k okuskovaniyu. *Metallurgiya*: sb. nauchn. trudov. Zaporozhe : ZGIA, 2002. Iss. 7. S. 9–12.
4. Minyajlo N.A., Pazyuk M.Yu. Effektivnost usredneniya zhelezorudnogo syrya na ОАО «Metallurgicheski kombinat «Zaporozhstal». *Metallurgiya*: sb. nauchn. trudov. Zaporozhe : ZGIA, 2004. Iss. S. 16–20.

5. Pazyuk Yu.M., Pazyuk M.Yu., Minyajlo N.A. Primenenie balansovogo metoda dlya issledovaniya i modelirovaniya protsessov podgotovki rudnogo syrya k okuskovaniyu. *Metallurgiya: zb. nauk. prats. Zaporizhzhze : ZDIA*, 2013. Iss. 1(29). S. 5–11.
6. Minyajlo N.A. Matematicheskoe modelirovanie protsessov peregruzki sypuchikh na rudnom dvore. *Teoriya i praktika metallurgii*. 2009. No 5–6(72–73). S. 23–27.
7. Minyajlo N.A. Prognozuvannya efektyvnosti userednennya zalizorudnykh materialiv na rudnom dvore v umovakh nechyykoi informatsii pro ikh khimichniy sklad. *XV nauk.-tekhn. konf. studentiv, magistrantiv, aspirantiv i vykladachiv ZDIA, 12–16.04.2010 r. : tezy dopovidej. Zaporizhzhze*, 2010. Ch. III. S. 127.
8. Minyajlo N.A., Pazyuk M.Yu. Primenenie teorii nechetykikh mnozhestv pri opisani protsessa usredneniya sypuchikh materialov. *Pratsi Luganskogo viddilennya Mizhnarodnoi Akadeii infornaty-zatsii*. Lugansk, 2005. No. 1(10). S. 161–163.
9. Minyajlo N.A., Pazyuk M.Yu. Upravlenie protsessom peregruki sypuchego materiala grejferom s uchetom glubiny ego porguzheniya v mngoslojny obem. *Metallurgiya : zb. nauk. prats ZDIA. Zaporizhzhze : ZDIA*, 2009. Iss. 20. S. 20–26.

Minaiilo Nataliia, Associate Professor, Candidate of Technical Science, Zaporizhzhia National University

DECISION SUPPORT SYSTEM FOR MANAGING THE RATIONAL REGIME OF ORE YARD WORKING UNDER CONDITIONS OF AVERAGE OF RAW MATERIALS

The processes of charge preparation of metallurgical raw materials for agglomeration and redistribution refer to processes that are characterized by the complexity of measuring the main technological parameters, their uncertainty, the presence of mutually influencing internal connections, transport delays for control actions, therefore, the development of control systems for such processes presupposes the presence of mathematical models for forecasting and calculating for warning. The paper considers the issue of creating a decision support system for managing the process of averaging bulk materials at the ore yard of a metallurgical enterprise in order to ensure a stable chemical composition of raw materials. Using mathematical models based on the balance method and the theory of fuzzy logic, each stage of the raw material handling processes is described, its chemical composition is predicted in the fields of the receiving trench, in the volume of the loading grab, the ridge and the stack layer, and recommendations for unloading batches of materials are calculated, which come to the enterprise from mining and processing plants.

Keywords: raw materials, ore yard, reloading, averaging, modeling, control system, algorithm, program

Стаття надійшла: 30.11.2021 р.

УДК 62.192:620.18

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2021-2-12>

Скачков Віктор Олексійович, професор, доктор технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-4447-4641

Бережна Ольга Русланівна, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-6728-5221

Румянцев Володислав Ростиславович, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-3182-2536

Скоморохов Ігор Олегович, магістрант, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет

Яценко Артем Віталійович, магістрант, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет

МЕТОД ОЦІНКИ НАДІЙНОСТІ ЗНАЧНО НАВАНТАЖЕНИХ КОНСТРУКЦІЙ ПІД ЧАС МАЛОЦИКЛОВОГО ВАНТАЖЕННЯ

Підвищення точності оцінки надійності значно навантажених конструкцій, що працюють в умовах циклічних навантажень припускає розробку спеціальних методів і підходів. Відомі методи розрахунків надійності використовують статистичні методи, що базуються на теоріях вірогідності та випадкових процесів. У цих методах не враховуються мікроструктурні властивості матеріалів конструкцій і їх змінювання під час вантаження. У роботі пропонується використовувати методи статистичної механіки неоднорідних середовищ. З цією метою використовують модель середовища класу B_2 . У моделі вводяться елементи структури першого порядку мализни, на яких задаються макроскопічні властивості матеріалу конструкції та елементи другого порядку мализни, на яких задаються характеристики мікроструктури. У запропонованому підході вирішується статистичне пов'язане завдання деформації та руйнування неоднорідного середовища в умовах циклічних навантажень. При цьому обчислюється розподіл випадкового мікроструктурного напруження, перевищення якими граничних значень міцності мікроструктурних компонентів матеріалу призводить до їх руйнування. В умовах циклічних навантажень відбувається процес накопичення мікроструктурних пошкоджень. Накопичення мікроструктурних пошкоджень вище граничного значення призводить до руйнування елементів першого порядку мализни. Для оцінки граничного значення накопичення пошкоджень елементів першого порядку мализни пропонується раніше розроблена методика. Обчислення вірогідності руйнування елементів першого порядку мализни і задає вірогідність безвідмовної роботи (надійність) конструкції, що працює в умовах циклічного вантаження.

Вступ. Створення відповідальних і значно навантажених конструкцій, руйнування яких призводить до катастрофічних наслідків, передбачає розробку спеціальних методів оцінки їх надійності.

Аналіз досягнень. Відомі методи оцінки надійності конструктивних елементів і конструкцій є заснованими на положеннях теорії вірогідності та випадкових процесів [1]. Проте такі відомі методи не враховують структуру і механічну поведінку матеріалу конструкцій під час експлуатації.

У роботі [2] оцінку надійності конструкцій передбачають виконувати з урахуванням структурних напружень, які реалізуються у вигляді випадкових полів. У такому підході не враховуються структурні змінювання, які накопичуються під час функціонування конструкцій.

Постановка завдання. Розробка методу оцінки надійності значно навантажених конструкцій, в основу якого закладають процеси появи і розвитку мікроструктурних пошкоджень. При цьому мікроструктурні ушкодження визначаються розподілом мікроструктурних напружень в елементах мікроструктури.

Головна частина. За характеристику надійності конструкцій використовують вірогідність їх безвідмовної роботи. Одним з уточнених підходів її оцінки є структурно-механічний підхід, який враховує змінювання структурних параметрів матеріалу за умов тривалих статичних або циклічних навантажень. Як базову основу використовують модель неоднорідних тіл у вигляді середовища класу B_2 , де враховуються елементи першого порядку малості $d^I V$ і елементи другого порядку $d^{II} V$.

Руйнування матеріалів відбувається в результаті проходження значної кількості стадій, кожна з яких здійснюється на масштабному рівні, що порівнянний з елементами мікроструктури а супроводжується руйнуванням структурних елементів, як першого, так і другого порядків мализни.

Поява мікропошкоджень характеризується перевищенням випадкового поля мікронапружень, які формуються в елементах мікроструктури під впливом експлуатаційних навантажень, над рівнем межово припустимої поверхні, яка визначається критеріями руйнування.

Для розрахунків полів мікронапружень вирішується пов'язане завдання деформації та руйнування неоднорідних тіл за умов циклічних навантажень [3]:

$$\xi_{i\alpha,\alpha} = 0; \quad (1)$$

$$\xi_{ij} = Q_{ij\alpha\beta} \cdot [1 - \aleph^{II}(\xi, S, N)] \cdot \varepsilon_{\alpha\beta}; \quad (2)$$

$$\varepsilon_{ij} = 0,5 (\chi_{i,j} + \chi_{j,i}); \quad (3)$$

$$\chi_i \llbracket_S = U_i^S, \quad (4)$$

де ξ_{ij} , $\varepsilon_{\alpha\beta}$, χ_i – випадкові тензори напружень, деформацій і переміщень відповідно; U_i^S – детермінований вектор переміщень межі тіла; Q_{ijmn} – випадковий тензор модулів пружності матеріалу; $\aleph^{II}(\xi, S, N)$ – випадкова функція накопичення мікропошкоджень; S – тензор міцності елементів мікроструктури; N – кількість циклів вантаження.

Як впливає з рівняння (2), випадкове мікроструктурне напруження стає залежним від кількості циклів вантаження $\xi_{ij} = \xi_{ij}(N)$.

Під час циклічного навантаження процес накопичення пошкоджень стає залежним від передісторії вантаження та функцію накопичення мікропошкоджень можна записати як

$$\aleph^{II}(\xi, S, N) = \int_0^N F(n) \cdot \omega^{II}(\xi, S) dn, \quad (5)$$

де $F(n)$ – функція, яка враховує передісторію розвитку мікропошкоджень; \aleph^{II} – безрозмірна випадкова функція мікропошкоджень; N – кількість циклів вантаження.

Безрозмірна випадкова функція мікропошкоджень задається співвідношенням:

$$\omega^{II}(\xi, S) = \frac{\omega^*(\xi, S)}{d^{II}V} \begin{cases} 1 & \text{з ймовірністю } P^{II}(\xi, S) \\ 0 & \text{з ймовірністю } 1 - P^{II}(\xi, S) \end{cases} \quad (6)$$

де $P^{II}(\xi, S)$ – вірогідність руйнування елементів $d^{II}V$; $d^{II}V$ – елементи другого порядку мализни.

Моментні функції першого та другого порядку мализни для $\aleph^{II}(\xi, S, N)$ визначаються як

$$\langle \mathfrak{N}^{\text{II}}(\xi, S, N) \rangle = \int_0^N \left\{ (F(r))(\omega^{\text{II}}) + (\widehat{F}(r) \cdot \widehat{\omega}^{\text{II}}) \right\} d\eta; \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathfrak{N}^{\text{II}}(\xi_1, S, N_1) \rangle \cdot \widehat{\mathfrak{N}}^{\text{II}}(\xi_2, S, N_2) &= \int_0^{N_1} \int_0^{N_2} \left(\langle \Phi_{11} \cdot \Phi_{22} \rangle + \langle \widehat{F}_1 \cdot \Phi_{12} \rangle \langle \omega_1 \rangle + \right. \\ &+ \langle \widehat{F}_2 \cdot \Phi_{21} \rangle \langle \omega_{\delta 2} \rangle + \langle \widehat{\omega}_1 \cdot \Phi_{22} \rangle \langle F_1 \rangle + \langle \widehat{\omega}_2 \cdot \Phi_{11} \rangle \langle F_2 \rangle + K_{12} \cdot \langle \omega_1 \rangle \langle \omega_2 \rangle + \\ &\left. + \Omega_{12} \cdot \langle F_1 \rangle \langle F_2 \rangle + \langle \Phi_{12} \rangle \langle F_2 \rangle \langle \omega_2 \rangle + \langle \Phi_{21} \rangle \langle \omega_1 \rangle \langle F_1 \rangle - \langle \Phi_{11} \rangle \langle \Phi_{22} \rangle \right) dn_1 dn_2, \end{aligned} \quad (8)$$

де $F_i = F(n_i)$; $\omega_i = \omega^{\text{II}}(\xi, S, N)$; $\widehat{Q}_{ij} = Q - \langle Q \rangle$ – пульсації випадкових функцій; $K_{ij} = \langle \widehat{F}(n_i) \cdot \widehat{F}(n_j) \rangle$; $\Phi_{ij} = \widehat{F}(n_i) \cdot \widehat{\omega}_j^{\text{II}}$; $\Omega_{ij} = \langle \widehat{\omega}_i^{\text{II}} \cdot \widehat{\omega}_j^{\text{II}} \rangle$; $i, j = 2$; $\langle \rangle$ – оператор статистичного усереднювання.

Функція $\omega^{\text{II}}(\xi, S, N)$ є локально-ергодичною, а функція $\mathfrak{N}^{\text{II}}(\xi, S, N)$ задовольняє умовам локальної стаціонарності щодо трактування роботи [4], які записуються у вигляді

$$f_{\mathfrak{N}^{\text{II}}}(N_1, N_2) = \langle \mathfrak{N}^{\text{II}}(\xi_1, S, N_1) \rangle - \langle \mathfrak{N}^{\text{II}}(\xi_2, S, N_2) \rangle = f_{\mathfrak{N}^{\text{II}}}(N_1 - N_2); \quad (9)$$

$$D_{\mathfrak{N}^{\text{II}}}(N_1, N_2) = \left\langle \left| \mathfrak{N}^{\text{II}}(\xi_1, S, N_1) \right| - \left| \mathfrak{N}^{\text{II}}(\xi_2, S, N_2) \right|^2 \right\rangle = D_{\mathfrak{N}^{\text{II}}}(N_1 - N_2). \quad (10)$$

Поняття локальної стаціонарності випадкових функцій накопичення мікропошкоджень дає змогу виключити з розгляду макромасштабну неоднорідність у масштабі $L_{\text{но}}$ та розглядати основні закономірності пошкодження структури в мікромасштабі L_o , при цьому $L_o \ll \ll L_{\text{но}}$.

Вирішення системи рівнянь (1)-(4) для моментних функцій першого та другого порядку розподілу мікронапружень можна подати як

$$\sigma_{ij} = \langle \xi_{ij} \rangle - \left[\langle \theta_{ij\alpha\beta}^e \rangle + 0,5 K_{ij\omega\mathfrak{N}}^{\gamma\delta\alpha\beta} \cdot (I_{\mathfrak{N}\delta}^{\omega\gamma} + I_{\omega\delta}^{\mathfrak{N}\gamma}) \right] \cdot e_{\alpha\beta} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} H_{ij}^{mn} = \langle \widehat{\xi}_{ij} \cdot \widehat{\xi}_{mn} \rangle &= \left[0,25 \langle \theta_{ij\alpha\beta}^e \rangle \langle \theta_{m\gamma\delta}^e \rangle \cdot (I_{\beta\beta_1}^{\alpha\alpha_1} + I_{\alpha\beta_1}^{\beta\alpha_1}) \cdot K_{\gamma_1\delta_1\gamma_2\delta_2}^{\alpha_1\beta_1\alpha_2\beta_2} \cdot (I_{\delta\delta_1}^{\gamma\gamma_1} + I_{\gamma\delta_1}^{\delta\gamma_1}) + \right. \\ &\left. (I_{\delta\delta_1}^{\gamma\gamma_1} + I_{\gamma\delta_1}^{\delta\gamma_1}) + 0,5 \langle \theta_{ij\alpha\beta}^e \rangle \cdot (I_{\beta\beta_1}^{\alpha\alpha_1} + I_{\alpha\beta_1}^{\beta\alpha_1}) \cdot K_{m\gamma_2\delta_2}^{\alpha_1\beta_1\alpha_2\beta_2} + \right. \\ &\left. + 0,5 \langle \theta_{m\gamma\delta}^e \rangle \cdot (I_{\delta\delta_1}^{\gamma\gamma_1} + I_{\gamma\delta_1}^{\delta\gamma_1}) \cdot K_{m\gamma_2\delta_2}^{\alpha_1\beta_1\alpha_2\beta_2} + 0,5 \langle \theta_{m\gamma\delta}^e \rangle \cdot (I_{\delta\delta_1}^{\gamma\gamma_1}) \cdot K_{\gamma_1\delta_1\gamma_2\delta_2}^{ij\alpha_2\beta_2} + K_{m\gamma_2\delta_2}^{ij\alpha_2\beta_2} \right] \cdot e_{\alpha_2\beta_2} \cdot e_{\gamma_2\delta_2}, \end{aligned} \quad (12)$$

де

$$I_{pq}^{mn} = -\frac{4\pi}{15} \cdot (5A + 3B) \cdot \delta_{mn} \cdot \delta_{pq} + \frac{8\pi}{15} B \cdot (\delta_{mn} \cdot \delta_{np} + \delta_{mn} \cdot \delta_{nq});$$

$$A = \frac{\langle \theta_{1122}^e \rangle + 3 \langle \theta_{2323}^e \rangle}{C}; \quad B = \frac{\langle \theta_{1122}^e \rangle + \langle \theta_{2323}^e \rangle}{C};$$

$$C = 8\pi \cdot \langle \theta_{2323}^e \rangle \cdot \left(\langle \theta_{\leq 1122}^e \rangle + 2 \langle \theta_{2323}^e \rangle \right);$$

$$K_{ijmn}^{pqrs} = \langle \theta_{ijmn}^e \cdot \theta_{pqrs}^e \rangle;$$

$$\theta_{ijmn}^e = \theta_{ijmn} \cdot (1 - \mathfrak{N}^{\text{II}}(\xi, S, N)).$$

Вірогідність руйнування елементів мікроструктури $d^{\text{II}}V$ описується співвідношенням

$$P^{\text{II}}(\xi, S) = 1 - \frac{1}{8\pi \cdot |H|^{0,5}} \cdot \int_s \exp \left(-\frac{0,5 K_{\alpha\beta\gamma\delta}}{|H|} \cdot \widehat{\xi}_{\alpha\beta} \cdot \widehat{\xi}_{\gamma\delta} \right) d\xi, \quad (13)$$

де $|H|$ – визначник, що складається з компонентів H_{ij}^{mn} ; K_{ijmn} – алгебраїчне доповнення визначника $|H|$.

Макроскопічне руйнування конструкції починається під час порушення цілісності елемента першого порядку мализни $d^I V$. Руйнування $d^I V$ для умов циклічного навантаження описується випадковою функцією $\aleph^I(\vec{r}, N)$. Моментна функція першого порядку визначається з використанням залежності:

$$\langle \aleph^I(\vec{r}, N) \rangle = \frac{1}{d^I V} \int \int_{d^I V_0}^N [(P^I(\xi, S) \cdot \langle F(n) \rangle) + (\hat{F}(n) \cdot \omega^I(\xi, S))] \cdot d^I V dn, \quad (14)$$

де \vec{r} – радіус-вектор точки, яку розглядають.

Як показано в роботі [5], під час незалежного руйнування елементів другого порядку мализни, накопичення мікроруйнувань відбувається згідно закону Пуассона. Вірогідність розподілу тіла на частини (руйнування конструкції) визначається як

$$P(N) = 1 - (C_{\omega}!)^{-1} \langle \aleph^I(\vec{r}, N) \rangle \cdot C_{\omega} \cdot \exp[-\langle \aleph^I(\vec{r}, N) \rangle], \quad (15)$$

де C – міра пошкодження, яку обчислюють за методикою, описаною в роботі [6].

Запропоновану методику використовували для розрахунків сталеві тонкостінної циліндричної оболонки (зі сталі СП-53), що знаходиться за умови дії пульсуючого внутрішнього тиску. Для цієї оболонки визначали змінювання випадкового мікроструктурного напруження та моментних функцій розподілу мікропошкоджень залежно від кількості циклів вантажень, обчислювали середні значення мікропошкоджень і їх дисперсії залежно від кількості циклів вантаження, а також здійснювали оцінку вірогідності безвідмовної роботи цієї конструкції.

Встановлено, що вірогідність безвідмовної роботи значно знижується на перших циклах вантаження, але за подальшим вантаженням зменшується значно повільніше. Така поведінка конструкції зумовлена явищем пристосовності, основною причиною якого є структурне впорядкування.

Запропонований підхід дає можливість враховувати структурні параметри матеріалу конструкцій, які працюють під час циклічного навантаження та, отже, одержати точнішу оцінку надійності. Застосування цього підходу може бути корисним для оцінки надійності конструкцій з композитних матеріалів, при цьому слід використовувати узагальнення, які викладено у роботі [7].

Висновки. Запропонована модель оцінки вірогідності безвідмовної роботи значно навантажених конструкцій за умов циклічних навантажень. Модель передбачає розрахунки мікроструктурного напруження, що реалізується в елементах другого порядку мализни в середовищі класу B_2 , руйнування цих елементів і процес накопичення пошкоджень елементів $d^I V$ залежно від кількості циклів вантаження.

Бібліографічний перелік

1. Переверзев С.Э. Случайные процессы в параметрических моделях надежности. Киев : Наукова думка, 1987. 235 с.
2. Богачев И.Н., Вайнштейн Р.Н., Волков С.Д. Введение в статистическое металловедение. Москва : Металлургия, 1072. 214 с.
3. Скачков В.А., Соколкин Ю.В. Связанная задача деформирования и разрушения микронеоднородных сред. *V Всесоюзный съезд по теоретической и прикладной механике.* Алма-Ата : Наука, 1991. С. 231.
4. Середич В.И., Соколкин Ю.В. К вопросу оценки надежности уникальных конструкций. *Напряженно-деформированное состояние конструкций.* Свердловск : УНЦ АН СССР, 1977. С. 41–49.
5. Колмогоров А.Н. Кривые в гильбертовом пространстве, инвариантные по отношению к однопараметрической группе движений. *Доклады АН СССР.* 1940. Т. 26. С. 6–12.
6. Скачков В.А., Леонтьев В.А. О связи прочностных и деформационных характеристик с разрушением композитных материалов. *Напряженное деформированное состояние и прочность конструкций.* Свердловск : УНЦ АН СССР, 1982. С. 97–103.

7. Волков С.Д., Ставров В.П. Микромеханика композитных материалов. Минск : БГУ. 1977. 382 с.

References

1. Pereverzev S.E. Sluchaynye protsesy v parametricheskikh modelyakh nadezhnosti. Kiev : Naukova dumka, 1987. 235 s.
2. Bogachev I.N., Vaynshteyn P.N., Volkov S.D. Vvedenie v statisticheskoe metallovedenie. Moskva : Metallurgiya, 1972. 214 s.
3. Skachkov V.A., Sokolkin Yu.V. Svyazannaya zadacha deformirovaniya i razrusheniya mikro-neodnorodnykh sred. *V Vssessoyuznyy sezd po teoretichskoy i prikladnoy mekhanike*. Alma-Ata : Nauka, 1991. S. 231.
4. Seredich V.I., Sokolkin Yu.V. K voprosu otsenki nadezhnosti unikalnykh konstruksiy. *Napryazhonno-deformirovannoe sostoyanie konstruksiy*. Sverdlovsk : UNTS AN SSSR, 1977. S. 41–49.
5. Kolmogorov A.N. Krivye v gilbertovom peostranstve, invariantnye po otnosheniyu k odnoparametricheskoy gruppe dviheniy. *Doklady AN SSSR*. 1940. T. 26. S. 6–12.
6. Skachkov V.A., Leontev V.A. O svyazi prochnostnykh i deformatsionnykh kharakteristik s razrusheniyem kompozitnykh materialov. *Napryazhennoe deformirovannoye sostoyanie i prochnost konstruksii*. Sverdlovsk : UNTS AN SSSR, 1982. S. 97–103.
7. Volkov S.D., Stavrov V.P. Mikromekhanika kompozitnykh materialov. Minsk : BGU. 1977. 382 s.

Skachkov Victor, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporozhe National University

Berezhnya Olga, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University

Rumyantsev Volodyslav, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University

Skomorokhov Igor, Postgraduate, Zaporizhzhia National University

Yatsenko Artem, Postgraduate, Zaporizhzhia National University

A METHOD OF RELIABILITY ESTIMATION OF THE CONSIDERABLY LOADED CONSTRUCTIONS DURING CYCLE LOADING

Increase of exactness for estimation of reliability of highload constructions конструкторів, working in the conditions of the cyclic loading supposes development of the special methods and approaches. The known methods of calculations of reliability use statistical methods which are based on probability and casual processes theories. In these methods microstructure properties of materials of constructions and their changes are not taken into account in process of the loadings. It is suggested to use the methods of statistical mechanics of structure-heterogeneous environments. There is used the model of environment of class B_2 . There are entered elements of structure of first-order of trifle in a model, on which set macroscopic properties of material of construction. and elements the second order to the trifle, on which set descriptions of microstructure. In offered approach the statistical constrained task of deformation and destruction of structure-heterogeneous environment decides in the conditions of the cyclic loading. Distribution of casual microstructure tensions is thus calculated, exceeding which maximum values of durability of microstructure components of material results in their destruction. In the conditions of the cyclic loading there is a process of accumulation of microstructure damages. The accumulation of microstructure damages higher of maximum value results in destruction of elements of first-order of trifle. For the estimation of maximum value of accumulation of damages of элементов of first-order of trifle there are offered the before worked out methods. Calculation of probability of destruction of элементов of first-order of trifle and sets probability of faultless work (reliability) of construction, working in the conditions of cyclic loading.

Стаття надійшла: 04.10.2021 р.

Рижков Вадим Генієвич, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-0768-544X

Белоконь Карина Володимирівна, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-2000-4052

Манідіна Євгенія Анатоліївна, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-4090-9991

Цимбал Віктор Анатолійович, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-2711-2788

РАДІАЦІЙНА БЕЗПЕКА У ЧОРНІЙ МЕТАЛУРГІЇ: КОНТРОЛЬ БРУХТУ, ДЕФЕКТОСКОПІЯ, КОНТРОЛЬНО-ВИМІРЮВАЛЬНІ ПРИЛАДИ, ПОЖЕЖНІ ДАТЧИКИ

Деякі роботи у металургійній промисловості пов'язані з використанням джерел іонізуючого випромінювання як у вигляді радіоактивних ізотопів кобальту, плутонію, америцію, цезію тощо, так й із застосуванням спеціальних приладів на прикладі рентгенівських трубок або прискорювачів елементарних часток. Хоча частка цих робіт є незначною у загальному обсязі виробництва, проте поводження з джерелами іонізуючого випромінювання, радіоактивними речовинами, потребує особливої уваги, ретельного дотримання правил безпеки, використання, за потребою, засобів індивідуального захисту та безпечної утилізації відпрацьованих пристроїв. У всьому комплексі робіт такого типу можна відокремити основні: контроль металобрухту та виробів на наявність радіоактивного забруднення; застосування джерел іонізуючого випромінювання для виявлення зовнішніх та внутрішніх дефектів виробів з металу; використання γ -випромінювання у контрольно-вимірювальних приладах, насамперед у рівнемірах; застосування трансуранових ізотопів у пожежних сповіщувачів. Додержання вимог Державних санітарно-екологічних правил і норм з радіаційної безпеки за проведення операцій з металобрухтом є важливим як з точки зору екологічної безпеки (виключення радіоактивного забруднення навколишнього середовища), так і з точки зору охорони праці (запобігання прояву стохастичних ефектів впливу іонізуючого випромінювання на робітників). Під час дефектоскопії застосовують випромінювання високих енергій, що, за недотриманням правил безпеки, може завдати великої шкоди обслуговуючому персоналу. Як правило, запобігання негативного впливу випромінювання під час роботи дефектоскопів здійснюється насамперед завдяки безпечній конструкції. Рівнеміри та пожежні сповіщувачі є найбезпечнішими з перелічених приладів та пристроїв. Розглянуто вищезазначені роботи з джерелами іонізуючими випромінюваннями у чорній металургії, напрями їх розвитку, заходи безпеки.

Ключові слова: радіаційна безпека, контроль брухту, дефектоскопія, рівнеміри, пожежні датчики

Вступ. Підприємства чорної металургії не належать до об'єктів підвищеної небезпеки з точки зору радіаційної безпеки. Але деякі види робіт передбачують застосування джерел іонізуючого випромінювання у вигляді радіоактивних речовин або спеціальних пристроїв.

До таких робіт можна віднести контроль брухту на наявність радіоактивного забруднення, використання джерел γ -випромінювання з метою виявлення внутрішніх дефектів у металевих виробках, застосування іонізуючого випромінювання у контрольно-вимірювальних приладах та пожежних сповіщувачів.

Радіаційний контроль металобрухту. Згідно Державних санітарно-екологічних правил і норм з радіаційної безпеки під час проведення операцій з металобрухтом ДСЕПіН 6.6.1.-079/-211.3.9.001–02 [1] на підприємствах, що виконують операції з металобрухтом здійснюють вхідний та вихідний радіаційний контроль. Поряд з цим виконують періодичний радіаційний контроль території складських приміщень та майданчиків.

Для виконання радіаційного контролю наказом на підприємстві затверджують персонал, що виконує дозиметричні вимірювання та повинен пройти підготовку та мати посвідчення про володіння методиками вимірювання радіаційних параметрів. Прилади дозиметричного контролю повинні бути повіреними та відповідати вимогам [1].

Вхідний радіаційний контроль виконують з метою запобігання надходження до підприємств фрагментів металобрухту, які не відповідають вимогам. Виконання будь-яких операцій з металобрухтом (сортування, переробка тощо) без вхідного радіаційного контролю забороняється, його здійснює персонал підприємства. Контролю підлягають всі партії металобрухту, що поступають на підприємство та окремі частини (партії) у процесі розвантаження транспортного засобу. Результати радіаційного контролю фіксують у спеціальному журналі.

Вихідний радіаційний контроль здійснюють з метою запобігання розповсюдження за межі підприємства радіаційно забруднених фрагментів металобрухту.

За результатами вихідного радіаційного контролю складають протокол радіаційного контролю. Його можуть виконувати установи або підприємства, що пройшли акредитацію відповідно до вимог ст. 12 п. 5. Закону України Про метрологію та метрологічну діяльність [2] органами Держстандарту України на право виконання вимірювань показників об'єктів згідно із галуззю застосування.

Об'єктами вихідного радіаційного контролю є:

- партії металобрухту (частини, пакети, контейнери) під час їх відвантаження;
- транспортні засоби, які прибувають для завантаження;
- транспортні засоби, завантажені металобрухтом і підготовлені до відправки.

Періодичний радіаційний контроль здійснюють щоквартально фахівцями підприємства, або співробітниками інших організацій, які відповідають вимогам [1]. Об'єктами контролю є робочий майданчик, складські приміщення (споруди), сховище для тимчасового зберігання вилучених радіоактивно забруднених фрагментів металобрухту та навколишня територія на відстані до 10 м від межі складу та робочого майданчика.

Радіаційний контроль металобрухту здійснюється шляхом визначення наступних параметрів:

- потужності поглиненої дози (ППД) або потужності експозиційної дози (ПЕД) γ -випромінювання;
- щільності потоку (ЩП) β -частинок;
- наявності нефіксованого радіоактивного забруднення.

На підприємстві повинно бути обладнане тимчасове сховище для зберігання радіоактивно забруднених фрагментів металобрухту, що вилучаються з обігу. Доступ до місця розташування сховища повинен бути обмеженим. Сховище має бути постійно зачиненим, опечатаним, обладнаним знаком «Радіаційна небезпека», надійно захищати вилучені фрагменти металобрухту від атмосферних опадів та не спричиняти негативного впливу на людину і прилеглі території.

Для транспортування на території підприємства вилучених фрагментів металобрухту повинен бути окремий металевий контейнер із зображеним на ньому знаком «Радіаційна небезпека».

Критерії прийняття вирішень, щодо поводження з радіоактивно забрудненим металобрухтом надані у табл. 1[1].

Таблиця 1 – Критерії прийняття вирішень

Клас використання	Умови використання	Рівні дій		
		ППД (ПЕД), мкГр./год (мкР./год)	ЩП β-частинок, хв ⁻¹ см ⁻²	Наявність нефіксованого забруднення
1	Використання без будь-яких обмежень	< 0,26 (30)	< 30	відсутнє
2	Вільне використання на території України	< 0,43 (50)	< 100	відсутнє
3	Вилучають з обігу	≥ 0,43 (50)	≥ 100	присутнє

Відсутність нефіксованого забруднення визначається методом вологого мазка, радіаційні параметри якого повинні знаходитись у межах фонових показників.

Визначення ППД випромінювання виконують на відстані 0,1 м від поверхні, що контролюють. ЩП β-частинок вимірюють на відстані 0,02...0,03 м від поверхні.

Рівень фону на майданчику, де виконують радіаційний контроль, не повинен перевищувати 0,26 мкГр./год (30 мкР./год). Вимірювання виконують на висоті 1,0 м від поверхні майданчика. Нефіксоване радіоактивне забруднення будь-якої поверхні на території складу чи приміщення не допускається.

ППД випромінювання на відстані 0,1 м від поверхні тимчасового сховища вилучених фрагментів металобрухту 3-го класу використання не повинна перевищувати 1,0 мкГр./год (115 мкР./год).

Зауваження. У розглянутому документі не визначена освітленість робочого місця за здійсненням радіаційного контролю, але дається посилання на стандарт щодо піротехнічного контролю металобрухту [3], який вказує норму освітленості робочої поверхні 30 лк. На наш погляд, це замало та відповідає найнижчим розряду і підрозряду зорової роботи (VIII г) згідно роботи [4] – загальне спостереження за інженерними комунікаціями. Наприклад, норма освітленості лабораторій становить 300...500 лк (залежно від призначення).

Дефектоскопія. Є багато методів неруйнівного контролю якості виробів з металу: візуальний, акустичний (у тому числі ультразвуковий), магнітний, магніто-люмінесцентний, електроіндуктивний, рентгенівський, гамма-дефектоскопія та ін.

Для виявлення внутрішніх дефектів сталевих або чавунних масивів найбільш ефективним є застосування джерел іонізуючого випромінювання. Ця ефективність залежить від проникаючої здібності промінів. Використовують рентгенівське, нейтронне, β- та γ-випромінювання.

Рентгенівська дефектоскопія є виправданою під час дослідження сталевих виробів невеликої товщини – до 80 мм. Застосовують жорстке випромінювання з енергією до 400 кеВ [5].

Нейтронне випромінювання застосовують під час пошуку внутрішніх дефектів матеріалів невеликої щільності, тому у металургії його не використовують.

Для одержання β-промінів застосовують радіоактивні ізотопи, схильні до бета-розпаду. Їх максимальна енергія є близькою до 1,0 МеВ, що дає змогу дослідити тільки дуже тонкі вироби зі сталі. Щоб генерувати високоенергійне β-випромінювання (до 45 МеВ), потрібно застосовувати бетатрони – прискорювачі частинок. Це робить

метод коштовним і незручним, хоча дає змогу просвічувати сталеві деталі товщиною до 500 мм [5].

Г-дефектоскопія характеризується компактністю джерела випромінювання (радіоізотоп), що дозволяє контролювати важко доступні ділянки виробів (сталь – товщиною до 250 мм), за умов, коли застосування іншого випромінювання ускладнено [5].

На рис. 1 показана чуттєвість різних методів контролю зварних швів сталевих виробів [6].

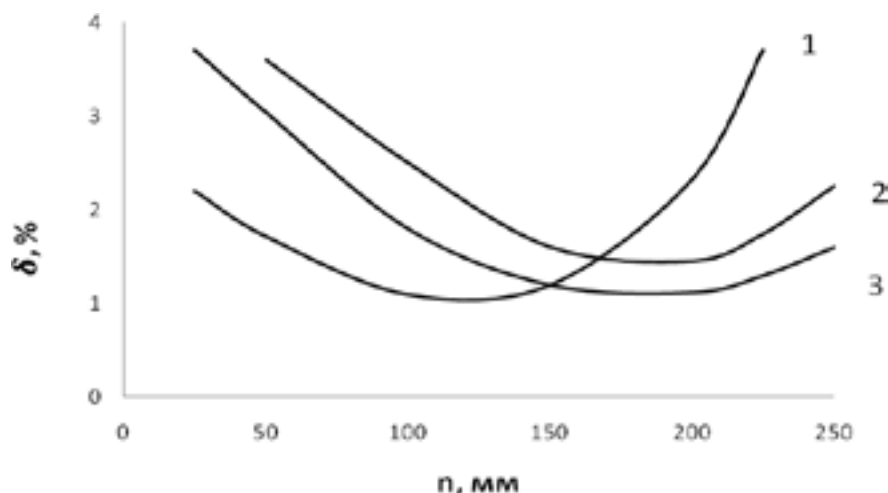


Рисунок 1 – Чуттєвість контролю зварних швів при застосуванні γ -джерела Co-60 (1,25 MeV), і β -випромінювання від бетатрону з енергією 25 і 35 MeV:
 1 – γ -джерела Co-60; 2 – β -випромінювання від бетатрону з енергією 35 MeV;
 3 – β -випромінювання від бетатрону з енергією 25 MeV

Реєстрацію інтенсивності випромінювання, що пройшло через матеріал, здійснюють різними способами – фотографічним методом з одержанням зображення виробу на фотоплівці (плівкова радіографія), на багаторазово використовуваній ксерорадіографічній платівці (електрорадіографія); візуально, спостерігаючи зображення на флуоресціюючому екрані (радіоскопія); за допомогою електронно-оптичних перетворювачів (рентгенотелебачення); виміром інтенсивності випромінювання спеціальними індикаторами, дія яких заснована на іонізації газу випромінюванням (радіометр).

Одним з нових способів радіаційного контролю є обчислювальна томографія, заснована на обробці радіометричної інформації за допомогою комп'ютера, що одержують за багаторазового просвічування виробів під різними кутами. При цьому вдається пошарово візуалізувати зображення внутрішньої структури виробу [7].

За останні роки істотно поширилася кількість пропозицій і досвід застосування рентгенівської мікротомографії для дослідження внутрішньої структури невеликих виробів (до 100 мм), матеріалознавства, томографії електронних компонентів і наукових досліджень [7].

Сьогодні на ринку промислових томографів представлена значна кількість моделей мікротомографів і нанотомографів з використанням мікрофокусних трубок (0,2...6,0 мкм за потужності на мішені 0,2...6,0 Вт) на анодній напрузі від 80 до 225 кВ. Для багаторазового томографічного контролю сталевих виробів напруги 225 кВ недостатньо, але подальше підвищення анодної напруги мікрофокусних рентгенівських трубок технологічно ускладнено і різко ускладнює автономний біологічний захист [7].

Проте, європейська фірма «Nikon Metrology NV (X-Тек)», окрім мікрофокусної трубки на 225 кВ (3 мкм), використовує в своїх мікротомографах оригінальні розбірні трубки

з короткою фокусною відстанню та напругою 320 кВ (20 мкм) і 450 кВ (80 мкм). Поки ця трубка (рис. 2) на 450 кВ є кращим світовим досягненням для проникаючої здатності промислової мікротомографії [7].

На рис. 2 подано зовнішній вигляд двох моделей мікротомографії відомих виробників [7].



Рисунок 2 – Ліворуч – мікротомографічна координатно-вимірювальна машина METROTOM 1500 фірми «CarlZeiss» з трубкою на 225 кВ; праворуч – нанотомографічна машина фірми «GE Sensing»

Контрольно-вимірювальні прилади. Радіоізотопні рівнеміри широко застосовуються у металургії для вимірювання рівня рідкого металу, інших рідких середовищ, сипучих матеріалів.

Принцип роботи таких рівнемірів складається у вимірюванні ступеня поглинання γ -променів, що проходять через середовище у резервуарі. Причому радіоізотопне випромінювання проходить вище або нижче рівня розділу двох середовищ, що мають різну щільність. Такі рівнеміри поділяють на дві групи: ті, що стежать, та сигналізатори (індикатори) рівню [8].

Рівнеміри першого типу застосовують для безперервного вимірювання рівня середовища в резервуарі (рис. 3). В цьому разі випромінювач і приймач радіаційного випромінювання переміщуються вгору і вниз, за всією висотою ємності. Такий рівнемір відстежує границю розділу середовищ, і відповідно до неї видає значення поточного рівню матеріалу в резервуарі [8].

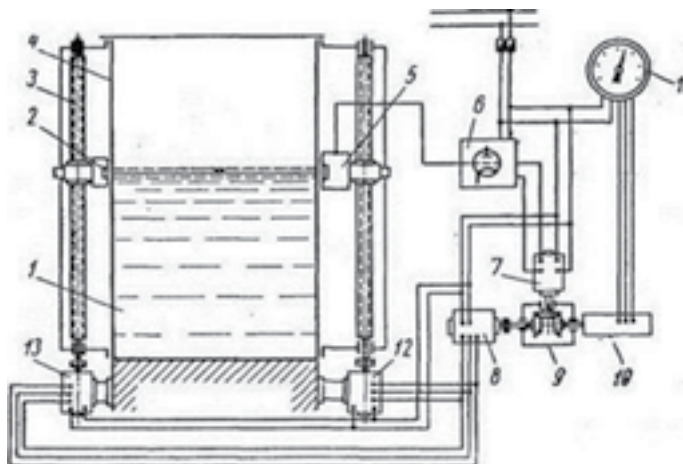


Рисунок 3 – Слідкувальний рівнемір

- 1 – вимірюване середовище; 2 – випромінюючий пристрій; 3 – підйомний механізм;
4 – стінка резервуара; 5 – лічильник; 6 – електронний блок підтримки рівноваги в системі;
7 – електродвигун; 8 – сельсин-датчик; 9 – редуктор; 10 – індукційний датчик;
11 – показувальний (реєструвальний) прилад; 12, 13 – сельсин-приймачі

Сигналізатори або індикатори рівня, в свою чергу, поділяють на сигналізатори граничного значення а сигналізатори відхилення від заданого рівня. Це стаціонарні прилади, встановлені на одному місці, що не мають рухомих частин [8].

Переваги радіаційних рівнемірів: надійність, (завдяки відсутності рухомих частин ламаються в таких приладах); висока точність визначення рівня. Недоліки: необхідність забезпечення додаткової безпеки персоналу; вартість радіаційної апаратури взагалі, та радіоізотопних моделей, зокрема, може бути у кілька разів вищою, ніж рівнемірів інших типів [8].

Як джерела γ -випромінювання часто використовують *Co-60*, *Zs-137*.

На рис. 4 подано рівнемір, якого можна застосовувати і для вимірювання рівня рідкого металу.

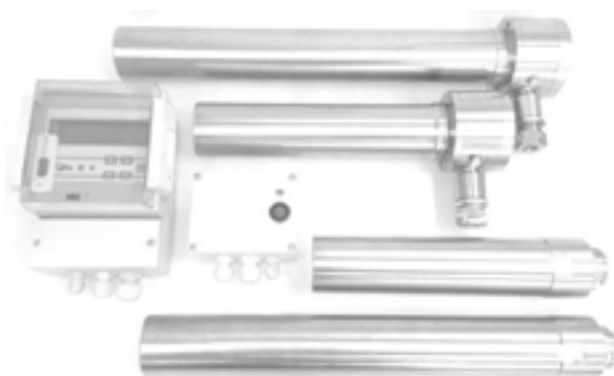


Рисунок 4 – Безконтактний рівнемір ИУБ-1К

Пожежні датчики. Радіоізотопні (іонізаційні) димові пожежні сповіщувачі (СП) автоматично виявляють загоряння за появою диму та передають сигнал на пульт охорони. Вони розпізнають навіть незначні відхилення в атмосфері. Перевагою СП є високий ступінь захищеності. Їх встановлюють, коли монтаж інших сповіщувачів є неможливим через жорсткі умови (екстремальні температури, як в металургійних цехах, вологість). СП працюють за безперервним режимом роботи. Він складається з двох відсіків. У верхньому встановлена плата підсилювача, в нижньому – блок іонізаційних камер (робоча і компенсаційна). Робоча іонізаційна камера через отвори в корпусі сполучається з повітрям. До компенсаційної камери доступ продуктів горіння утруднений. У кожній камері встановлено джерело α -випромінювання [9].

Дія датчика заснована на зменшенні струму іонізаційно камери за попаданням в неї продуктів горіння. За попаданням у робочу камеру аерозолу або продуктів горіння спрацьовує електроніка сповіщувача, що формує стрибок струму, який відповідає сигналу «По та подається на управляльну автоматику, яка запускає протипожежну сигналізацію, і/або систему пожежогасіння [9].

Джерелом випромінювання у сповіщувачів ИФТП є радіоактивний ізотоп *Pu-239* активністю не більше 21 МБк [9], у 1151Е – *Am-241* [10].

У металургії застосовують, в основному, ізотопи кобальту, цезію, плутонію та америцію. Їх характеристику подано у табл. 2.

Таблиця 2 – Властивості радіоактивних ізоотопів, застосованих у металургії [11–13]

Параметр	Ізотоп			
	<i>Co-60</i>	<i>Zs-137</i>	<i>Pu-239</i>	<i>Am-241</i>
Період напіврозпаду, р.	5,27	30,17	24110	433
Питома активність, ТБк./кг	41800	3200	2,3	127
Основний тип розпаду	β -	β -	α	α

Найбільшу питому активність має ізотоп кобальту, окрім того, це γ -випромінювач, і тому є теоретично, найнебезпечнішим. Проте, у приладах його використовують у незначній кількості.

З точки зору утилізації проблемою є довго живучий $Pu-239$, який більш доцільно замінити на $Am-241$, який у димовому сповіщувачеві зменшується та включає близько 3% непуцію через 19 років і близько 5% через 32 роки. Кількість америцію в типовому новому димовому сповіщувачеві становить 0,29 мкг (близько однієї третини ваги піщинки) з активністю 37 кБк [14].

Висновки. Все більш широке використання радіоактивних речовин у людській діяльності потребує ретельної перевірки металургійної сировини на відповідне забруднення. Порядок перевірки, її умови достатньо суворо регламентовані. Можна побажати включити до цієї регламентації норми щодо штучної освітленості (порядку 100...150 лк).

Застосування джерел іонізуючого випромінювання безпосередньо у чорній металургії успішно розвивається за декількома напрямками. Удосконалюються і становляться все безпечнішими дефектоскопи та КВП, у протипожежній техніці застосовуються надійні і довгодіючі радіоізотопні сповіщувачі.

Бібліографічний перелік

1. ДСЕПiН 6.6.1.-079/-211.3.9.001-02. Державні санітарно-екологічні правила і норми з радіаційної безпеки при проведенні операцій з металобрухтом [Чинний від 2002-03-15]. Київ : Міністерство охорони здоров'я, 2002. 21 с.
2. Закон України «Про метрологію та метрологічну діяльність». [Чинний від 2014-06-05]. *Відомості Верховної Ради*. 2014. № 30. С. 1008.
3. ДСТУ 4121-2002. Метали чорні вторинні. Загальні технічні умови [Чинний від 2003-04-01]. Київ : Державний комітет України з питань технічного регулювання та споживчої політики, 2003. 33 с.
4. ДБН В.2.5-28-2018 Природне та штучне освітлення [Чинний від 2019-03-01]. Київ : Мінрегіон України, 2018. 137с.
5. Дефектоскопия. *Энциклопедия физики и техники*. URL: http://femto.com.ua/articles/part_1/0979.html.
6. Горбунов В.И., Покровский А.В., Темник А.К. Бетатронный дефектоскоп для контроля сварных соединений. *Известия Томского политехнического института*. 1986. Т. 296. С. 31–36.
7. Вайнберг И.А., Вайнберг Э.И. История, состояние и перспективы промышленной рентгеновской компьютерной томографии. *В мире неразрушающего контроля*. 2013. № 3. С. 125–141.
8. Обзор радиоизотопных уровнемеров. TD-UROVNEMER. URL: <https://www.td-urov-nemer.ru/podderzhka/stati/radioizotopnye-urovnemery/>
9. Пожарные извещатели. *ИФТП*. URL: <https://iftp.ru/cat/Pozharnye-izveschateli/>
10. 1151E – Дымовой радиоизотопный извещатель. *TECHPORTAL*. URL: <http://www.-techportal.ru/material/?id=765>
11. Audi G., Bersillon O., Blachot J., Wapstra A.H. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. *Nuclear Physics A*. 2003. Vol. 729. P. 3–128.
12. Василенко И.Я. Радиоактивный цезий. *Природа*. 1999. № 3. С. 70–76.
13. Радиоактивные вещества. 12.3.7. Америций. URL: http://chemanalytica.com/book/-novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/11_radioaktivnye_veshchestva_vrednye_veshchestva_gigienicheskie_normativy/5087.
14. Америций-241. URL: <https://gaz.wiki/wiki/ru/Americium-241>

References

1. DSEPiN 6.6.1.-079/-211.3.9.001-02. Derzhavni sanitarno-ekologichni pravyla i normy z radiacijnoyi bezpeky pry provedenni operacij z metalobruxtom [Chynnyj vid 2002-03-15]. Kyiv : Ministerstvo oxorony zdorov'ya, 2002. 21 s.
2. Zakon Ukrayiny “Pro metrologiyu ta metrologichnu diyalnist”. [Chynnyj vid 2014-06-05]. *Vidomosti Verxovnoyi Rady*. 2014, No. 30, Pp. 1008.

3. DSTU4121–2002. Metaly chorni vtorynni. Zagalni texnichni umovy [Chynnyj vid 2003-04-01]. Kyiv : Derzhavnyj komitet Ukrainy z pytan texnichnogo regulyuvannya ta spozhyvchoyi polityky, 2003. 33 s.
4. DBN V.2.5-28-2018 Pryrodne ta shtuchne osvittlenya [Chynnyj vid 2019-03-01]. Kyiv : Minregion Ukrainy, 2018. 137 s.
5. Defektoskopiya. *Encyklopediya fiziki i tekhniki*. URL: http://femto.com.ua/articles/-part_1/0979.html.
6. Gorbunov V.I., Pokrovskij A.V., Temnik A.K. Betatronnyj defektoskop dlya kontrolya svarnyakh soedinenij. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo instituta*. 1986. T. 296. P. 31–36.
7. Vajnberg I.A., Vajnberg E.I. Istoriya, sostoyanie i perspektivy promyshlennoj rentgenovskoj kompyuternoj tomografii. *V mire nerazrushayushhego kontrolya*. 2013. № 3. P. 125–141.
8. Obzor radioizotopnykh urovnemerov. *TD-UROVNEMER*. URL: <https://www.td-urovner.ru/podderzhka/stati/radioizotopnye-urovner>.
9. Pozharnye izveshateli. *IFTP*. URL: <https://iftp.ru/cat/Pozharnye-izveshateli/>
10. 1151E – Dymovoj radioizotopnyj izveshatel. *TECHPORTAL*. URL: <http://www.techportal.ru/material/?id=765>.
11. Audi G., Bersillon O., Blachot J., Wapstra A.H. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. *Nuclear Physics A*. 2003. Vol. 729. P. 3–128.
12. Vasilenko I. Ya. Radioaktivnyj czezij. *Priroda*. 1999. N 3. P. 70–76.
13. Radioaktivnye veshchestva. 12.3.7. Americzij. URL: http://chemanalytica.com/book/novyj_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/11_radioaktivnye_veshchestva_vrednye_veshchestva_gigienicheskie_normativy/5087
14. Americzij-241. URL: <https://gaz.wiki/wiki/ru/Americium-241>

Ryzhkov Vadim, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University
Belokon Karina, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University
Manidina Eugene, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University
Tsymbal Victor, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University

RADIATION SAFETY IN FERROUS METALLURGY: SCRAP CONTROL, DEFECTOSCOPY, CONTROL INSTRUMENTATION, FIRE SENSORS

Some work in the metallurgical industry involves the use of sources of ionizing radiation in the form of radioactive isotopes of cobalt, plutonium, americium, cesium, etc., and the use of special devices such as X-ray tubes or particle accelerators. Although the share of these works is insignificant in the total production, the handling of ionizing radiation sources, radioactive substances, requires special attention, careful observance of safety rules, use, if necessary, personal protective equipment and safe disposal of used devices. In the whole complex of works of this type it is possible to separate the main ones: control of scrap metal and products for the presence of radioactive contamination; the use of sources of ionizing radiation to detect external and internal defects of metal products; use of gamma radiation in control and measuring devices, first of all in level gauges; use of transuranic isotopes in fire detectors. Compliance with the requirements of the State sanitary and environmental rules and regulations on radiation safety in scrap metal operations is important both in terms of environmental safety (exclusion of radioactive contamination of the environment) and in terms of labor protection (prevention of stochastic effects of ionizing radiation on workers). During defectoscopy, high-energy radiation is used, which, if safety rules are not observed, can cause great damage to service personnel. As a rule, prevention of negative influence of radiation at work of defectoscopes is carried out first of all thanks to a safe design. Level gauges and fire detectors are the safest of the listed devices and devices. The article considers the above works with sources of ionizing radiation in ferrous metallurgy, directions of their development, safety measures.

Keys words: radiation safety, scrap control, defectoscopy, level gauges, fire sensors

Стаття надійшла: 06.10.2021 р.

Рижков Вадим Генієвич, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-0768-544X

Бєлоконь Карина Володимирівна, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-2000-4052

Манідіна Євгенія Анатоліївна, доцент, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-4090-9991

Фоміна Надія Валеріївна, магістрант, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет

ЕЛЕКТРОБЕЗПЕКА У ЧОРНІЙ МЕТАЛУРГІЇ: ОСОБЛИВОСТІ, ЕРГОНОМІКА РОБОЧОГО МІСЦЯ, ПРИЛАДИ КОНТРОЛЮ, ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ

Електротравми на виробництві відрізняються високою летальністю, що вимагає ретельного виконання правил і норм електробезпеки, застосування захисних засобів. Будь-яке металургійне підприємство має розгалужені електричні мережі, значну кількість електроспоживачів з лінійною напругою 380, 660 і 6000 В. Окрім того сюди додаються несприятливі умови праці та наявність факторів підвищеної та особливої небезпеки ураження струмом. Все перелічене пред'являє підвищені вимоги до електробезпеки. Для електродвигунів, що працюють у приміщеннях гарячих цехів або в інших приміщеннях з високою температурою повітря, потрібно вживати заходів із запобігання можливості їх нагрівання вище припустимого рівня, яке здійснюється шляхом застосування відповідного виконання двигунів. Використовують два види виконання електродвигуни, що продуваються (охолоджувальне повітря надходить всередину від власного або спеціально встановленого вентилятора), закриті електродвигуни, яких обдувають (повітря подають від вентилятора, розташованого зовні машини). Правильна організація робочого місця з точки зору електробезпеки має особливе значення для приміщень металургійних цехів. Перш за все потрібно витримувати нормативну відстань до струмовідних частин і дотримуватися правил виконання робіт на електроустановках. Важливе значення для безпеки має стан ізоляції. Сучасні прилади контролю ізоляції вимірюють як опір ізоляції, так і ступінь її старіння, а також зволоженість). Як матеріал для електроізоляції за умови високої температури зараз використовують локотканини, кремнійорганічні матеріали, склотканини. Як електрозахисний засіб все ширше застосовують підставки зі склопластику. Для запобігання аварійного режиму роботи електродвигунів фахівці рекомендують встановлювати апарати захисту типу РТТ, РТЛ і УВТЗ.

Ключові слова: електробезпека, ергономіка, прилади контролю, електроізоляція, ізолюючі підставки, апарати захисту

Вступ. Гарячі цехи металургійних підприємств, як правило, належать до особливо небезпечних приміщень з точки зору ураження електричним струмом через присутність таких ознак підвищеної небезпеки: висока температура повітря, наявність струмопровідної підлоги та струмопровідного пилу. Інші цехи або ділянки мають хімічно активне середовище (травильні відділення), можуть мати вибухонебезпечні зони різних класів (газовий цех). Все це пред'являє підвищені вимоги до електрообладнання та засобів захисту від ураження струмом.

Особливості електробезпеки у металургії. Для електродвигунів, що встановлюють у приміщеннях з температурою повітря більше ніж 313 К, потрібно вживати заходів із

запобігання можливості їх неприпустимого нагрівання. Це можуть бути електродвигуни, що продуваються – охолоджуюче повітря (або інертний газ) надходить всередину від власного або спеціально встановленого вентилятора трубами, приєднаними до патрубків обладнання. Другий варіант – закриті електродвигуни, які забезпечені вентиляційним пристроєм для обдування його зовнішніх поверхонь. Повітря подають від вентилятора, розташованого зовні машини та захищеного кожухом. Для перемішування повітря всередині машини на її роторі відливають лопатки або встановлюють внутрішній вентилятор [1].

Згідно роботи [2] у приміщеннях з підвищеним пиловидаленням електропроводку та електропускові пристрої потрібно виконувати з урахуванням вологого прибирання приміщень. У цих приміщеннях потрібно забезпечувати підпір повітря не менше ніж 50 Па. У разі неможливості організації підпору повітря електрообладнання потрібно застосовувати у пилонепроникному (пилозахищеному) виконанні.

В електромашинних приміщеннях потрібно прибирати пил з електрообладнанням пиლოსосом.

Для захисту працівників від ураження електричним струмом та забезпечення безпечної роботи обладнання за умови регулярного вологого прибирання приміщень шафи, пульти та пристрої управління (яких виготовляють промисловістю у водонезахищеному виконанні) потрібно розміщувати в окремих приміщеннях.

У разі розміщення електрообладнання безпосередньо у виробничих приміщеннях повинні бути передбачені заходи із захисту їх від потрапляння вологи (захисні екрани, перегородки, підставки тощо).

Електродвигуни, що встановлюються на відкритому повітрі та в приміщеннях, де можливе осідання на їх обмотках пилу та інших речовин, що порушують природне охолодження, повинні мати виконання не менш ніж IP54.

Електродвигуни, що встановлюють у вологих або особливо вологих місцях, повинно мати виконання не нижче IP54 та ізоляцію, розраховану на дію вологи та пилу.

Ергономіка робочого місця. Правильна організація робочого місця має значення для будь-яких робіт і робочих приміщень. Проте особливе значення ергономічні вимоги набувають для приміщень, які, з одного боку, є особливо небезпечними з точки зору ураження струмом, а, з другого боку, мають в наявності небезпечні та шкідливі фактори, що характерні для багатьох металургійних цехів (висока температура повітря та навколишніх поверхонь, інтенсивне інфрачервоне випромінювання, розплавлені та розжарені матеріали, запиленість повітря, наявність у повітрі шкідливих речовин тощо).

Відстань від струмовідних частин, що перебувають під напругою, має бути не менше за нормативних значень. Наприклад для напруги 6 кВ (що застосовують для живлення потужних електродвигунів) – 0,6 м [3].

Під час роботи в електроустановках напругою до 1000 В без зняття напруги на струмопровідних частинах чи поблизу від них потрібно:

- обгородити розташовані поблизу робочого місця інші струмопровідні частини, що перебувають під напругою, таі до яких є можливим випадковий дотик;
- працювати в діелектричному взутті чи стоячи на ізолювальній підставці або на діелектричному килимі;
- застосовувати інструмент із ізолювальними руків'ями (у викруток, крім того, має бути ізольований стрижень); за відсутності такого інструменту слід користуватися діелектричними рукавичками [3].

Прилади контролю. Для контролю ізоляції в установках змінного струму розроблено багато різних пристроїв і приладів. Деякі з них дають змогу вести безперервний

контроль стану ізоляції за наявності та відсутності напруги в мережі. Під час зниження опору ізоляції нижче допустимої межі подається світловий або звуковий сигнал.

Стан ізоляції трифазної мережі змінного струму, що знаходиться під напругою, перевіряють також накладенням постійного вимірювального струму. На рис. 1 зображено схему контролю ізоляції трифазної мережі за допомогою постійної складової струму витoku. Електричний опір ізоляції кожної фази умовно показано на схемі резисторами R_{i3} .

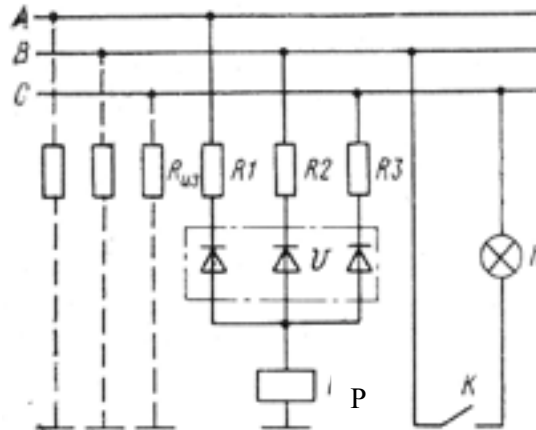


Рисунок 1 – Схема сигналізації про стан ізоляції в мережах трифазного системи змінного струму:

A, B, C – фази; R_{i3} – опір ізоляції; R1, R2, R3 – резистори; v – фільтр змінної складової струму; РК – реле контролю; К – контакт реле; Н – сигнальна лампа

Якісна ізоляція трифазної мережі має однакові (симетричні) опори в кожній фазі. За таких умов потенціал нульової точки відносно землі дорівнює нулю і струм витoku на землю є відсутнім. Як тільки опір будь-якої фази зменшиться, через реле контролю РК потече струм, і по досягненні встановленого значення струму спрацювання реле включає світловий сигнал Н.

Як джерело вимірювального постійного струму може служити трансформатор з випрямлячем. Пристрій, зображений на рис. 2, дозволяє вимірювати опір ізоляції трифазних мереж, що знаходяться під напругою і без напруги. Випрямлений струм протікає через вимірювальний прилад $r\Omega$, ізоляцію трифазної мережі та землю.

Джерелом оперативного струму є трансформатор Т, що живиться від однофазної мережі X1, X2. Вентилі V1, V2 випрямляють струм, конденсатор C1 і резистор R1 служать для згладжування пульсацій випрямленого струму. Послідовно з вимірювальним приладом включено реле К, яке подає сигнал за досягнення встановленого значення струму спрацювання. Струм на землю в трифазних мережах може проходити не тільки через ізоляцію, а й внаслідок ємності кабельних мереж C2. Вимірювальний струм у схемі, що наведено на рис. 2, залежить тільки від опору ізоляції мережі [4].

Сучасні прилади контролю ізоляції є універсальними. Так, наприклад, прилад МІС-2500 дає змогу вимірювати як опір ізоляції кабельних ліній, проводів, обмоток трансформаторів, двигунів, інших електро- і телекомунікаційних установок, так і ступінь старіння ізоляції та її зволоженість [5].

Тенденції розвитку. Ізоляція. Як матеріал для електроізоляції при високих температурах раніше широко використовували азбест. Наказом МОЗ № 339 від 29.03.2017 заборонено «виробництво та використання азбесту незалежно від його виду та азбестовмісних виробів і матеріалів у технологічних процесах та під час виконання будівельно-монтажних робіт» завдяки його канцерогенним властивостям [6]. Київським

апеляційним адміністративним судом 7 серпня 2018 року скасовано реєстрацію зазначеного вище наказу МОЗ [7].

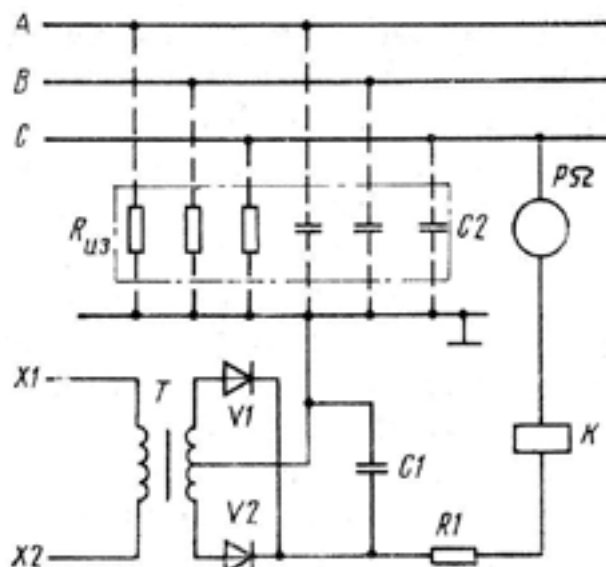


Рисунок 2 – Схема контролю опору ізоляції трифазної мережі

Головними видами азбесту, які людство використовує в своїх цілях є амфібол і хризотил. Головною небезпекою для людини, зокрема, його дихальної системи, становить амфіболовий азбест, заборонений в наш час для видобутку та використання. Хризотил, який застосовують в Україні, вважається відносно безпечним під час контрольованого використання [8].

Проте, деякі фахівці мають думку, що хризотил, хоча є менш небезпечним, ніж амфібол, теж спричинює рак, тільки з меншою ймовірністю і не так швидко. Окрім того, вдихання хризолітового пилу спричинює азбестоз, мезотеліому плеври та деякі інші захворювання [9].

Тому за умов впливу на ізоляцію високої температури, розплавлених чи розжарених матеріалів, доцільніше застосовувати технічну кераміку, кремнеземні тканини та термостійкі пластмаси.

Еластичні гнучкі лакотканини спеціально просочують рідиною, яка підвищує ізоляційні властивості. Так лакотканини на основі бавовни, шовку, капрону з просоченням здатні витримувати температури до 378 K і відносяться до групи А. Їх електрична міцність варіює в діапазоні від 12 кВ/мм до 35 кВ/мм. Схожою стійкістю до нагрівання мають олійно-бітумні й ескапонові діелектрики.

Кремнійорганічні матеріали здатні довго переносити нагрівання до 453 K, а також є надійними електроізоляторами тому що входять в клас *H* витримують короткочасні нагрівання до 493 K, а також володіють морозостійкістю.

Ще більшою стійкістю до підвищених температур володіють склотканини з тефлоновим і силіконовим покриттям. Їх можна використовувати для нагрівання до 573 K, також витримують короткочасне нагрівання до 623 K, а також відносяться до класу С [10].

Електрозахисні засоби. Як додатковий електрозахисний засіб широко застосовують діелектричні підставки, які раніше виготовляли з деревини. До матеріалу підставок є багато вимог. Деревина має бути добре висушеною та пофарбованою олійною фарбою. Окрім того деревина повинна бути прямошаруватою та без сучків. Особливо добре має бути оброблено дерево для підставок, призначених для зовнішніх пристроїв, з тим, щоб матеріал був цілком вологостійким.

Суцільний і гладкий з дощок настил не може бути допущеним, бо на такому настилі можливо ковзання та падіння робітників, що в безпосередній близькості від струмовідних частин являє велику небезпеку. Тому поверхня настилу повинна бути шорсткою, що може бути досягнуто застосуванням настилів з дерев'яних брусів або планок, укріплених на дерев'яних рамах з більш товстого дерева.

Планки повинні бути покладені часто, з зазорами, що не перевищують 0,025 м, в іншому разі є можливим застрявання каблука в проміжку між сусідніми планками [11].

Останнім часом набули широкого поширення ізолюючі підставки зі склопластику (рис. 3), що є легкими, дешевими та довговічними [11].

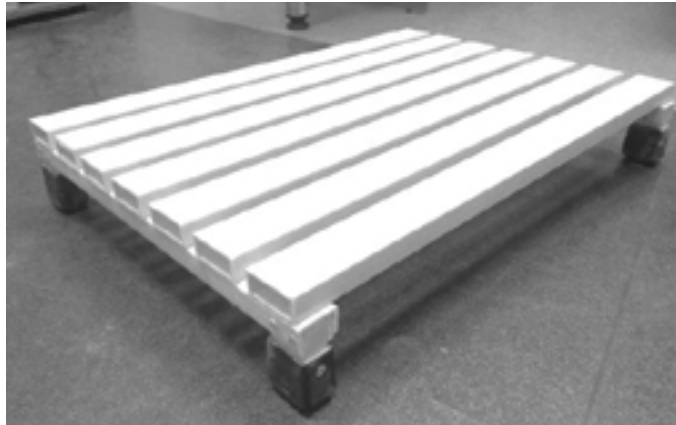


Рисунок 3 – Підставка зі склопластику

Склопластиками є матеріали з малою щільністю а низькою теплопровідністю (приблизно, як у дерева), високою хімічною, біологічною і вологостійкістю. Вони є чудовими діелектриками, стійкими навіть до концентрованих кислот і лугів.

Склопластики поступаються сталі за абсолютним значенням межі міцності, але в 3,5 разів легше її і перевершують сталь щодо питомо міцності. Під час виготовлення рівномірних конструкцій зі сталі та склопластику склопластикова конструкція буде в кілька разів легшою [12].

Апарати захисту електроустановок. В процесі експлуатації електроустановок виникають аварійні режими: короткі замикання, технологічні перевантаження, неповнофазні режими, заклинювання ротора електричної машини. Під час застосування сучасних теплових реле РТТ і РТЛ частота відмов електрообладнання значно нижче, ніж за використання реле типу ТРН, ТРП [13].

Реле теплові струмові РТТ захищають від перевантажень і обривів фаз ланцюга постійного струму напругою до 440 В і змінного струму напругою до 660 В, номінальним навантаженням щодо струму до 160 А і діапазоном струмових установок від 0,27...0,37 А до 85...115 А. Робота реле РТТ заснована на властивостях біметалевих елементів змінювати свою форму під час нагрівання, в результаті чого відбувається розривання контакту ланцюга [15].

Реле теплові лінійні РТЛ захищають від перевантажень і обривів фаз ланцюга напругою до 600 В, номінальним навантаженням щодо струму до 80 А і діапазоном струмових установок від 0,1 А до 64 А [14].

Ще надійнішим є пристрій вбудованого температурного захисту електродвигуна УВТЗ. Його призначено для запобігання надмірного перегрівання статорних обмоток асинхронних двигунів з короткозамкненим ротором. Управляльний пристрій служить для посилення сигналу, що надходить від вбудованих в обмотку статора електродвигуна

температурних датчиків, і перетворення на сигнал, що управляє відключенням магнітних пускачів (типу ПМЛ, ПМЕ та ін.).

У схемі автоматично здійснюють самоконтроль за її роботою, тобто забезпечується гарантія відключення електродвигуна під час виникнення несправності в якому-небудь елементі температурного захисту. За виходом з ладу датчиків температури або обривання ланцюга їх з'єднання з управляльним пристроєм, останній не дає змогу включити електродвигун у мережу [16].

Висновки. Завдяки наявності багатьох факторів підвищеної та особливої небезпеки ураження струмом у приміщеннях металургійних цехів, робота з електрообладнанням за таких умов потребує використання сучасних засобів контролю та електрозахисних засобів. Облаштування робочого місця має відповідати нормам електробезпеки.

Серед напрямків розвитку засобів захисту і контролю можна виділити:

- використання сучасних приладів контролю ізоляції типу МІС-2500;
- застосування за підвищеної температури повітря електроізоляції з просочених локотканин, кремнійорганічних матеріалів, склотканин з тефлоновим і силіконовим покриттям;
- заміна дерев'яних ізолюючих підставок підставками зі склопластику;
- застосування апаратів захисту типу РТТ, РТЛ, УВТЗ.

Бібліографічний перелік

1. Классификация электродвигателей по степени защиты. URL <http://energo.ucoz.ua/publ/5-1-0-257>
2. НПАОП 27.0-1.01-08 Правила охорони праці в металургійній промисловості : Наказ Державного комітету України з промислової безпеки, охорони праці та гірничого нагляду 22.12.2008 № 289. Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 29 січня 2009 р. за № 87/16103 [Чинний від 2009-02-09].
3. Правила улаштування електроустановок. ПУЕ. Видання офіційне. Київ : Міненергоугілля України, 2017. 617 с.
4. Схемы и методы контроля сопротивления изоляции судовых сетей. URL : <https://www.electroengineer.ru/2015/03/what-is-electroosmosis.html>
5. Приборы для измерения параметров электроизоляции. URL: <https://pgpribor.com/catalog/pribory-dlya-izmereniya-parametrov-elektroizolyacii>
6. Державні санітарні норми і правила «Про безпеку і захист працівників від шкідливого впливу азбесту та матеріалів і виробів, що містять азбест». [Втрата чинності 10-10-2017]. *Міністерство охорони здоров'я*. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0702-17#Text>
7. Наказ № 2859/5 від 11.09.2017 Про скасування рішення про державну реєстрацію нормативно-правового акта. *Міністерство юстиції України*. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/v2859323-17/paran5#n5>
8. Азбест: шкідливість і небезпека азбесту, вплив мінералу на організм людини. URL: <https://www.dsnews.ua/ukr/society/asbest-vrednost-i-opasnost-asbesta-vozdeystvie-mineralana-organizm-cheloveka-11092020-398671>
9. Meduza. Асбест вызывает рак. URL: <https://meduza.io/feature/2018/06/20/asbest-vyzyvaet-rak-v-rossii-ego-vse-ravno-dobyvayut-i-ispolzuyut-v-stroitelstve>.
10. Электропласт. Современные пластики. URL: <https://pkf-elektroplast.com.ua/a348749-kakoj-material-vyderzhivaet.html>
11. Изолирующие подставки и диэлектрические резиновые коврики. URL: <http://electricalschool.info/main/electrobezopasnost/2322-izoliruyuschie-podstavki-i-dielektricheskie-rezinovye-kovriki.html>
12. Новые строительные технологии. Свойства и характеристики стеклопластика. URL: <https://www.poliuretan.ru/stekloplastik/>
13. Лут М.Т., Мірошник О.В., Трунова І.М. Основи технічної експлуатації енергетичного обладнання АПК. Харків : Факт, 2008. 438 с.
14. Реле теплове РТТ-111, РТТ-141П, РТТ-211, РТТ-211П, РТТ-221П, РТТ-231П, РТТ-321П, РТТ-325П. *АС Енергія*. URL: <https://asenergi.com/catalog/rele/rtt.html>

15. Реле теплове РТЛ-1010, РТЛ-1014, РТЛ-1021, РТЛ-1022, РТЛ-1016, РТЛ-1006, РТЛ-1008, РТЛ-2057, РТЛ-2055, РТЛ-1005. *АС Енергія*. URL: <https://asenergi.com/catalog/-rele/rtl.html>
16. ТОВ «ЕЛЕКТРОПРОМОПТ». УВТЗ пристрій вбудованого температурного захисту електродвигуна. URL: <http://www.electropromopt.ho.ua/produksiya/rele/uvtz-1>

References

1. Klassifikaciya elektrodvigatel'ej po stepeni zashhity. URL: <http://energo.ucoz.ua/publ/5-1-0-257>
2. NPAOP 27.0-1.01-08 Pravyla oxorony praci v metalurgijnij promyslovosti : Nakaz Derzhavnogo komitetu Ukrayiny z promyslovoyi bezpeky, oxorony praci ta girnychogo naglyadu 22.12.2008 No. 289. Zareyestrovano v Ministerstvi yustyciyi Ukrayiny 29 sichnya 2009 r. za No. 87/16103 [Chynnyj vid 2009-02-09].
3. Pravyla ulashtuvannya elektroustanovok. *PUE*. Vydannya oficijne. Kyiv : Minenergovugillya Ukrayiny, 2017. 617 s.
4. Skhemy i metody kontrolya soprotivleniya izolyaczii sudovykh setej. URL: <https://www.electroengineer.ru/2015/03/what-is-electroosmosis.html>
5. Pribory dlya izmereniya parametrov elektroizolyaczii. URL: <https://-pgpribor.com/catalog/pribory-dlya-izmereniya-parametrov-elektroizolyaczii>
6. Derzhavni sanitarni normy i pravyla "Pro bezpeku i zaxyst pracivnykiv vid shkidlyvogo vplyvu azbestu ta materialiv i vyrobiv, shho mistyat azbest". [Vtrata chynnosti 10-10-2017]. *Ministerstvo oxorony zdorovya*. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0702-17#Text>
7. Nakaz No 2859/5 vid 11.09.2017 Pro skasuvannya rishennya pro derzhavnu reyestraciyu normatyvno-pravovogo akta. *Ministerstvo yustyciyi Ukrayiny*. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/v2859323-17/paran5#n5>
8. Azbest: shkidlyvist i nebezpeka azbestu, vplyv mineralu na organizm lyudyny. URL: <https://www.dsnews.ua/ukr/society/asbest-vrednost-i-opasnost-asbesta-vozdeystvie-minerala-na-organizm-cheloveka-11092020-398671>
9. Meduza. Asbest vyzyvaet rak. URL: <https://meduza.io/feature/2018/06/20/sbest-vyzyvaet-rak-v-rossii-ego-vse-ravno-dobyvayut-i-ispolzuyut-v-stroitelstve>
10. Elektroplast. Sovremennyye plastiki. URL: <https://pkf-elektroplast.om.ua/a348749-kakoj-material-vyderzhivaet.html>
11. Izoliruyushhie podstavki i dielektricheskie rezinovyie kovriki. URL: <http://electricalschool.info/main/electrobezopasnost/2322-izoliruyushchie-podstavki-i-dielektricheskie-rezinovyie-kovriki.html>
12. Novyye stroitelnyie tekhnologii. Svoystva i kharakteristiki stekloplastika. URL: <https://www.poliuretan.ru/stekloplastik/>
13. Lut M.T., Miroshnyk O.V., Trunova I.M. Osnovy texnichnoyi ekspluatatsiyi energetychnogo obladnannya APK. Xarkiv : Fakt, 2008. 438 s.
14. Rele teplove RTT-111, RTT-141P, RTT-211, RTT-211P, RTT-221P, RTT-231P, RTT-321P, RTT-325P. *AS Energiya*. URL: <https://asenergi.m/catalog/rele/rtt.html>
15. Rele teplove RTL-1010, RTL-1014, RTL-1021, RTL-1022, RTL-1016, RTL-1006, RTL-1008, RTL-2057, RTL-2055, RTL-1005. *AS Energiya*. URL: <https://asenergi.com/catalog/rele/rtl.html>
16. ТОВ «Electropromopt» VTZ prystrij vbudovanogo temperaturного zaxystu elektrodvyguna. URL: <http://www.electropromopt.ho.ua/produksiya/-rele/uvtz-1>

Ryzhkov Vadim, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University
Belokon Karina, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University
Manidina Eugene, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University
Fomina Nadiya, Postgraduate, Zaporizhia National University

ELECTRICAL SAFETY IN FERROUS METALLURGY: FEATURES, ERGONOMICS OF THE WORKPLACE, CONTROL DEVICES, DEVELOPMENT TRENDS

Electric injuries at work are highly lethal, which requires careful compliance with the rules and regulations of electrical safety, the use of protective equipment. Any metallurgical enterprise has extensive electrical networks, a significant number of consumers with a line

voltage of 380, 660 and 6000 V. In addition, this adds unfavorable working conditions and the presence of factors of increased and special risk of electric shock. All of the above have increased requirements for electrical safety. Electric motors operating in hot shops or in other rooms with high air temperatures must take measures to prevent them from heating above the permissible level. This is done by using the appropriate design of the engines. Two types of execution are used: the blown electric motors – cooling air arrives inside from own or specially established fan; closed blown electric motors – air is supplied from a fan located outside the machine. Proper organization of the workplace in terms of electrical safety is of particular importance for the premises of metallurgical shops. First of all, it is necessary to maintain the standard distance to the live parts and follow the rules of work on electrical installations. The condition of the insulation is important for safety. Modern insulation control devices measure both insulation resistance and the degree of insulation aging and humidity. Lacquer fabrics, organosilicon materials, fiberglass fabrics are now used as a material for electrical insulation in conditions of high temperatures. Fiberglass stands are increasingly used as an electroprotective agent. To prevent the emergency mode of operation of electric motors, experts recommend installing protection devices such as RTT, RTL, UVTZ. The proposed article addresses these issues.

Keywords: electrical safety, ergonomics, control devices, electrical insulation, insulating stands, protection devices

Стаття надійшла: 10.10.2021 р.

Рижков Вадим Генієвич, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-0768-544X

Бєлоконь Карина Володимирівна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-2000-4052

Манідіна Євгенія Анатоліївна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-4090-9991

ЗАСТОСУВАННЯ ДЕРЕВА ВІДМОВ ДЛЯ АНАЛІЗУ ЕЛЕКТРОТРАВМАТИЗМУ У МЕТАЛУРГІЇ І ВИБОРУ ЗАСОБІВ ЗАХИСТУ

Електротравми на виробництві відрізняються високою летальністю, що потребує ретельного виконання правил і норм електробезпеки, застосування захисних засобів. Будь-яке металургійне підприємство має розгалужені електричні мережі та значну кількість електроспоживачів. Окрім того сюди додаються несприятливі умови праці і наявність факторів підвищеної та особливої небезпеки ураження струмом. Все перелічене пред'являє підвищені вимоги до електробезпеки. Велике значення для профілактики електротравматизму має вивчення статистичних даних, виявлення безпосередніх причин ураження струмом і низки подій, що найчастіше ведуть до нещасного випадку. Одним з методів оцінювання ризику є метод побудови дерева відмов. Дерево відмов являє собою графічну модель різних паралельних і послідовних сполучень відмов, що призводять до реалізації заздалегідь визначеної небажаної події. Відмовами – базисними подіями можуть бути події, пов'язані з виходом з ладу елементів системи, помилками персоналу, неготовністю обладнання. Було побудовано дерево відмов, де верхньою, небажаною подією є поразка людини електричним струмом на виробництві протягом року. За базисні події були прийняті різні неполадки обладнання, відсутність або несправність засобів захисту, порушення правил безпеки персоналом тощо. На основі побудованого дерева відмов виконано розрахунок ймовірності ураження струмом, визначені найнебезпечніші низки подій, що ведуть до нещасного випадку. Аналіз результатів розрахунків показав, що для зниження небезпеки поразки струмом потрібно, в першу чергу, унеможливити помилкове подання напруги, або звести цю можливість до мінімуму. Як технічний захід слід запропонувати блокування апаратів вмикання струму під час виконання ремонтних робіт. Важливо забезпечити надійність спрацьовування захисного заземлення чи занулення. Практика показує, що надійність захисту від ураження струмом значно підвищується, якщо паралельно до заземлення (занулення) підключають устрій захисного відключення.

Ключові слова: електробезпека; ризик-орієнтований підхід, дерево відмов, мінімальний перетин, способи захисту

Вступ. У розвинутих країнах під час прийняття вирішень щодо безпеки життєдіяльності, охорони праці, використовують різні методи розрахунків ризику. Насамперед це стосується рішень відносно потенційно небезпечних об'єктів (АЕС, військові об'єкти). Але такі підходи можна застосовувати також до потенційно небезпечних промислових установок, для управління багатьма видами ризику в головних життєвих контекстах.

Досвід та практику забезпечення безпеки високих технологій (ядерна енергетика, авіація) екстрапольовано, перенесено з необхідними уточненнями та корективами на основні сфери життєдіяльності суспільства. При цьому було враховано, що випадки та інциденти, надзвичайні ситуації в авіації, на трасах газопроводу, атомній енергетиці, металургії, на воді та суші, а також у побуті, незважаючи на галузеве різноманіття мають однакові теоретичний базис виникнення та логіку розвитку подій. Використання оцінки ризику

в процесі забезпечення безпеки було засвоєно на протязі декількох десятиріч і доведено їх вигоду в різних сферах застосування. Методологію ризик-орієнтованого підходу (РОП) застосовують як у стратегічному плануванні, так і в повсякденній оперативній діяльності.

Основу концепції ризик-орієнтованого підходу в питаннях управління безпекою складає порівняння поточного ризику з припустимим, а методологією ризик-орієнтованого підходу служить ймовірнісний аналіз безпеки (ЙАБ). Результати ЙАБ можуть бути використані для визначення значимості різних чинників, що здійснюють внесок в аварію, іншу небажану подію, або для висновків щодо ризиків.

Аналіз досягнень. У галузі охорони праці для аналізу ризиків застосовують експертні оцінки, економічний аналіз, ергономічні методи, статистичний аналіз. Експертні оцінки є досить суб'єктивним методом, що дає приблизні результати. Методи економічного та ергономічного аналізу односторонні та теж не дають бажаної точності.

У роботі [1] дається теоретичне обґрунтування критерію ризику травмування у системі «оператор-машина-середовище» (ОМС).

Пропонується використовувати критерій ризику R оператору у системі ОМС через критерій безпеки S у вигляді:

$$R = 1 - S. \quad (1)$$

Критерій безпеки S визначають за формулою:

$$S = \frac{\alpha \cdot m}{n} + \frac{\beta \cdot p}{n} + \frac{\gamma \cdot p}{m+1}, \quad (2)$$

де α , β , γ – безрозмірні параметри моделі критерію безпеки технологічної системи, які знаходяться із граничних умов.; m – кількість операцій, що забезпечують оператору безпечне управління агрегатом з урахуванням його професійної кваліфікації; n – загальна кількість операцій, що потрібно для забезпечення безпеки оператора під час управління технологічною системою; p – кількість операцій, які забезпечують оператору безпечне усунення відмов агрегату.

Надана залежність має ряд недоліків. Наприклад, визначити кількість операцій n , m та p для реальної системи дуже складно, а часто й зовсім неможливо.

С.В. Гурув [2] визначає такі характеристики випадкових процесів:

$\zeta(\tau)$, $\zeta_0(\tau)$ – кількість відмов і відновлень елемента за час $[0, \tau]$ відповідно; $\chi(\tau)$, $\chi_0(\tau)$ – сумарний час роботи (наробка) і відновлення елемента за час $[0, \tau]$ відповідно.

На практиці, проте, використання залежностей, наведених у роботі [2] є дуже ускладненим через необхідність знання характеристики кожного елемента складної технічної системи.

Постановка завдання. Одним з методів оцінювання ризику є метод побудови дерева відмов (ДВ), що являє собою графічну модель різних паралельних і послідовних сполучень відмов, що приводять до реалізації заздалегідь визначеної небажаної події. Відмовами – базисними подіями можуть бути події, пов'язані з виходом з ладу елементів системи, помилками персоналу та неготовністю обладнання. Таким чином, дерево відмов відображає логічні взаємозв'язки базисних подій, які ведуть до небажаної події, що є його «верхньою подією». Схеми ДВ точно визначають логічні комбінації базисних подій, які призводять до верхньої події. Мета використання ДВ: виявлення шляхів, що призводять до відмови системи; вивчення взаємозалежності між відмовами елементів; визначення ймовірності відмови системи; одержання інформації про вразливі місця системи.

Підприємство чи природний об'єкт можна розглядати як складну систему з елементами, відмова яких може призвести до травмування, розвитку професійного захворювання, техногенної або екологічної катастрофи. Якщо знати ймовірність

відмови головних елементів, скласти ДВ, де верхньою, небажаною подією буде травма (будь-яка, або специфічна – опік, електричний удар, гостре отруєння), можна розрахувати ймовірність травмування, визначити мінімальні перетини та показники значимості.

Наприклад, можна скласти ДВ для випадку поразки людини струмом.

Головна частина досліджень. Використовуючи статистичні дані [3–10] було побудовано дерево відмов, де верхньою, небажаною подією є поразка людини електричним струмом на виробництві протягом року (рис. 1). На цьому ДВ базисними подіями є події $A_1 \dots A_{20}$:

A_1 – двофазний дотик до відкритих струмовідних частин;

A_2 – доступність відкритих струмовідних частин;

A_3 – поява людини у зоні відкритих струмовідних частин;

A_4 – однофазний дотик до відкритих струмовідних частин;

A_5 – наявність струмовідної основи;

A_6 – дотик до відкритих струмовідних частин під час виконання ремонтних робіт;

A_7 – помилкове подання напруги;

A_8 – дотик до неструмовідних частин установки, що випадково опинилася під напругою;

A_9 – наявність струмовідної основи;

A_{10} – пробивання на корпус;

A_{11} – неспрацьовування чи відсутність захисту (заземлення, занулення, відключення);

A_{12} – дотик до струмовідних частин із пошкодженою чи недостатньою ізоляцією;

A_{13} – пошкодження ізоляції внаслідок старіння;

A_{14} – механічне, термічне чи інше пошкодження ізоляції;

A_{15} – невірний вибір ізоляції;

A_{16} – обрив проводу небезпечної напруги на землю;

A_{17} – неспрацьовування чи відсутність захисту від напруги кроку;

A_{18} – знаходження людини у зоні наруги кроку;

A_{19} – наближення людини до струмовідних частин високої напруги;

A_{20} – утворення електричної дуги.

Події, які настають внаслідок реалізації базисних подій:

A_{2-3} – знаходження людини поблизу відкритих струмовідних частин, можливість дотику до них;

A_{1-3} – двофазний дотик до відкритих струмовідних частин;

A_{4-T} – однофазний дотик до відкритих струмовідних частин;

A_{1-T} – ураження струмом внаслідок випадкового дотику до відкритих струмовідних частин;

A_{6-7} – ураження струмом внаслідок дотику до відкритих струмовідних частин під час виконання ремонтних робіт;

A_{1-7} – ураження струмом внаслідок дотику до відкритих струмовідних частин;

A_{10-11} – наявність напруги на неструмовідних х частинах;

A_{8-11} – ураження струмом внаслідок дотику до неструмовідних частин установки, що випадково опинилася під напругою;

A_{13-15} – пошкодження електроізоляції внаслідок будь-якої причини;

A_{12-15} – ураження струмом внаслідок дотику до струмовідних частин із пошкодженою чи недостатньою ізоляцією;

A_{16-18} – ураження струмом внаслідок дії напруги кроку;

A_{19-20} – ураження струмом внаслідок дії електричної дуги.

На підставі аналізу статистичних даних з електротравматизму були прийняті значення імовірності базисних подій, які наведені у табл. 1.

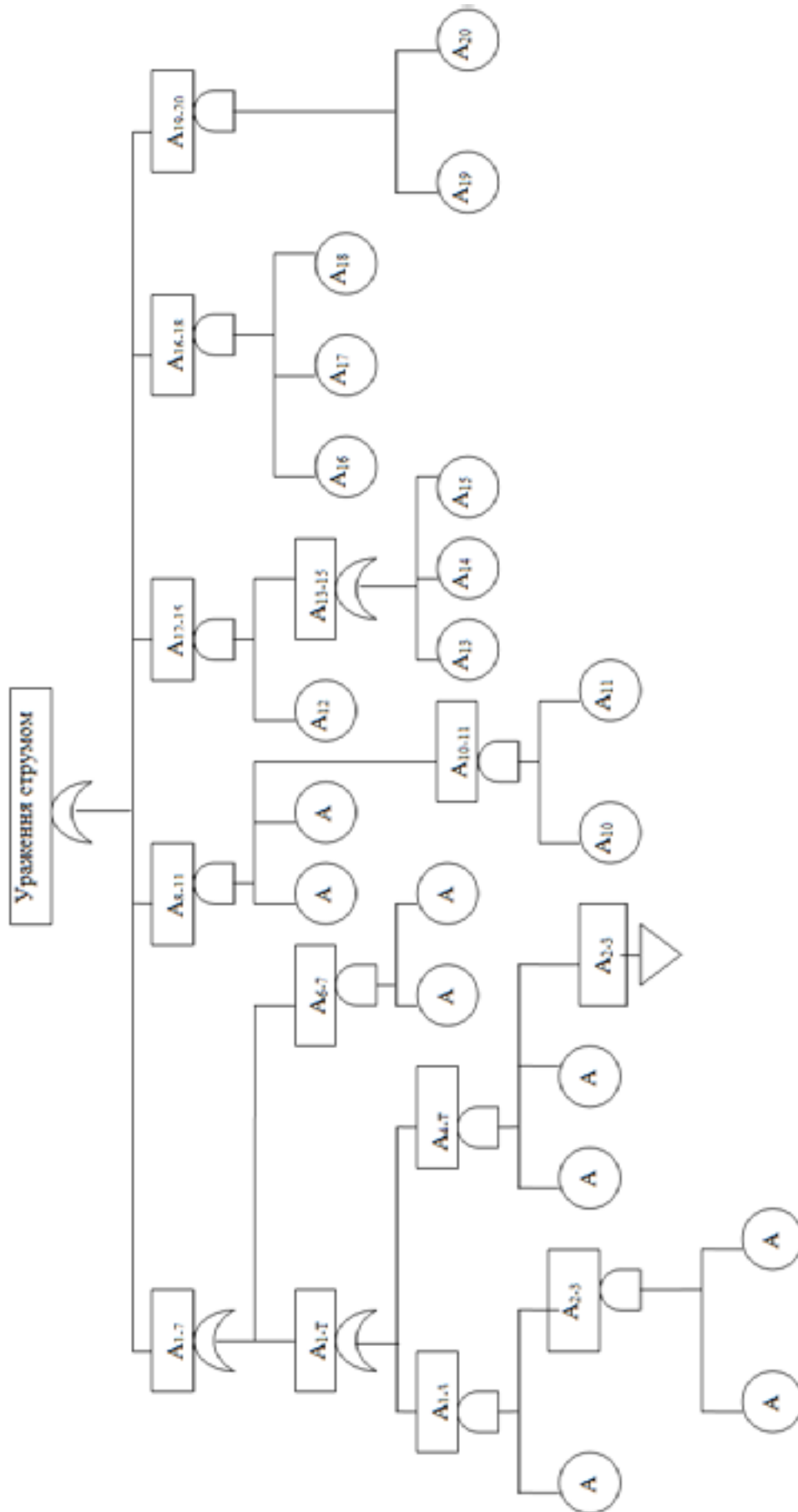


Рисунок 1 – Дерево відмов для аналізу ураження людини струмом

Таблиця 1 – Значення ймовірності базисних подій P_i для випадку «ураження людини струмом»

Подія	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}
P_i	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,01	0,9	0,95	$4,2 \cdot 10^{-6}$	0,9	0,9	0,1
Подія	A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{14}	A_{15}	A_{16}	A_{17}	A_{18}	A_{19}	A_{20}
P_i	$3 \cdot 10^{-5}$	0,1	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	0,1	10-5	0,01

Значення ймовірності базисних подій було закладено до програми «IRRAS». Розрахунки, що виконано за цією програмою дали значення ймовірності небажаної події (ураження людини струмом) $P_y = 10^{-5}$, що відповідає реальним цифрам: ймовірність травмування на виробництві в Україні дорівнює приблизно 10^{-3} , частка електротравм у загальному травматизмі 0,5...1,5%, отже ймовірність ураження струмом на виробництві за рік складає $(0,5...1,5) \cdot 10^{-5}$.

У табл. 2 наведено результати розрахунків мінімальних перетинів – низок базисних подій, які зумовлюють наступ верхньої (небажаної) події.

Таблиця 2 – Результати розрахунку мінімальних перетинів для випадку ураження людини струмом

Номер мінімального перетину	Базисні події, що складають мінімальний перетин	Значення ймовірності мінімального перетину	Вклад мінімального перетину у загальний ризик, %
1	A_6, A_7	$4 \cdot 10^{-6}$	40
2	A_8, A_9, A_{10}, A_{11}	$2,5 \cdot 10^{-6}$	25
3	A_2, A_3, A_4, A_5	$1,8 \cdot 10^{-6}$	18
4	A_{12}, A_{13}	$5 \cdot 10^{-7}$	5
5	A_{12}, A_{14}	$5 \cdot 10^{-7}$	5
6	A_{12}, A_{15}	$2 \cdot 10^{-7}$	2
7	A_1, A_2, A_3	$2 \cdot 10^{-7}$	2
8	A_{16}, A_{17}, A_{18}	$2 \cdot 10^{-7}$	2
9	A_{19}, A_{20}	10^{-7}	1

Найбільш важливий мінімальний перетин № 1 складається з двох базисних подій: дотику до відкритих струмоведучих частин під час проведення ремонтних робіт (A_6) і одночасного помилкового подання напруги (A_7).

Подію A_7 , хоча у даному ДВ вона розглядається як базисна, можна подати як наслідок інших подій: відсутність на рубильнику плакату «не вмикати, працюють люди»; помилкове відключення не тієї установки; невідключення установки перед початком робіт; зловмисне подання напруги.

Мінімальний перетин № 2 теж досить небезпечний. Він складається з первинних подій, що обумовлюють ураження струмом внаслідок дотику до неструмоведучих частин установки, що випадково опинилися під напругою. З цих подій найменшу ймовірність має неспрацьовування апаратів захисту (A_{11}). Інші події цього перетину мають високу ймовірність.

Найбільш важливий мінімальний перетин № 1 складається з двох базисних подій: дотику до відкритих струмоведучих частин під час проведення ремонтних робіт (A_6) і одночасного помилкового подання напруги (A_7).

Подію A_7 , хоча у даному ДВ вона розглядається як базисна, можна подати як наслідок інших подій: відсутність на рубильнику плакату «не вмикати, працюють люди»; помилкове відключення не тієї установки; невідключення установки перед початком робіт; зловмисне подання напруги.

– RRR – коефіцієнт зменшення ризику, що показує, як зменшиться імовірність верхньої події, якщо імовірність події X зменшиться до нуля:

$$RRR = \frac{F(X)}{F(0)}; \quad (3)$$

– RRI – інтервал зменшення ризику:

$$RRI = F(X) - F(0); \quad (4)$$

– RIR – коефіцієнт збільшення ризику, що показує, як збільшиться імовірність верхньої події, якщо імовірність події X збільшиться до одиниці:

$$RIR = \frac{F(1)}{F(X)}; \quad (5)$$

– RII – інтервал збільшення ризику:

$$RII = F(1) - F(X). \quad (6)$$

Показник Бирнбаума B дорівнює сумі інтервалів зміни ризику:

$$B = RII + RRI. \quad (7)$$

Показник значимості Фуссела-Веселі події X визначають як відносний внесок події X в імовірність небажаної (верхньої) події:

$$FV = \frac{F(X) - F(0)}{F(X)} = \frac{B \cdot X}{F(X)} = \frac{RRI}{F(X)}. \quad (8)$$

У табл. 3 подано перелічені коефіцієнти та показники для випадку «ураження людини струмом».

Таблиця 3 – Показники значимості базисних подій для випадку «ураження людини струмом»

Подія	Показники значимості					
	RRI	RRR	RII	RIR	B	FV
1	2	3	4	5	6	7
A_7	$4 \cdot 10^{-6}$	1,670	0,950	95000	0,950	0,40
A_{11}	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1,330	0,081	8100	0,081	0,25
A_{13}	$5 \cdot 10^{-7}$	1,053	0,010	1000	0,010	0,05
A_{14}	$5 \cdot 10^{-7}$	1,053	0,010	1000	0,010	0,05
A_{15}	$2 \cdot 10^{-7}$	1,020	0,010	1000	0,010	0,02
A_{19}	10^{-7}	1,010	0,010	1000	0,010	0,01
A_2^*	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,220	$8,98 \cdot 10^{-4}$	90,8	$9 \cdot 10^{-4}$	0,18
A_1	$2 \cdot 10^{-7}$	1,020	$2 \cdot 10^{-4}$	21	$2 \cdot 10^{-4}$	0,02
A_{17}	$2 \cdot 10^{-7}$	1,020	$2 \cdot 10^{-4}$	21	$2 \cdot 10^{-4}$	0,02
A_4	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,22	$1,78 \cdot 10^{-4}$	18,8	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,18
A_2	$2 \cdot 10^{-7}$	1,02	10^{-4}	11	10^{-4}	0,02
A_{16}	$2 \cdot 10^{-7}$	1,02	10^{-4}	11	10^{-4}	0,02
A_{12}	$1,2 \cdot 10^{-6}$	1,136	$3,33 \cdot 10^{-5}$	4,33	$3,45 \cdot 10^{-5}$	0,12
A_{10}	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1,33	$2,25 \cdot 10^{-5}$	3,25	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,25
A_3^*	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,22	$1,62 \cdot 10^{-5}$	2,62	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,18
A_{20}	10^{-7}	1,01	10^{-5}	2	10^{-5}	0,01
A_6	$4 \cdot 10^{-6}$	1,67	$2 \cdot 10^{-7}$	1,02	$9,6 \cdot 10^{-6}$	0,4
A_8	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1,33	$2,8 \cdot 10^{-7}$	1,028	$2,78 \cdot 10^{-6}$	0,25
A_9	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1,33	$2,8 \cdot 10^{-7}$	1,028	$2,78 \cdot 10^{-6}$	0,25
A_3	$2 \cdot 10^{-7}$	1,02	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,18	$2 \cdot 10^{-6}$	0,02
A_{18}	$2 \cdot 10^{-7}$	1,02	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,18	$2 \cdot 10^{-6}$	0,02
A_5	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,22	$2 \cdot 10^{-7}$	1,02	$2 \cdot 10^{-6}$	0,18

Як видно, щодо ступеню важливості за показниками Бирнбаума та Фуссела-Веселі виділяються дві події – помилкове подання напруги під час виконання ремонтних робіт на струмовідних частинах (A_7), та неспрацьовування чи відсутність захисту у разі ураження людини за дотиком до неструмовідних частин, що випадково опинилися під напругою (A_{11}). Інші базисні події мають значно меншу важливість.

Проаналізувавши результати розрахунків, можна зробити такі висновки:

– загальний ризик (імовірність) ураження струмом на виробництві на протязі року складає близько 10^{-5} . Враховуючи велику смертність електротравм, потрібно вважати цей ризик високим;

– найважливішими мінімальними перетинами є перетини, що складаються з подій A_6 , A_7 та A_8 , A_9 , A_{10} , A_{11} . Перша група подій стосується дотику до відкритих струмоведучих частин, друга – дотику до неструмовідних частин, що випадково опинилися під напругою. У сумі ці перетини дають 65 % вкладу у загальний ризик;

– визначальними базисними подіями, що здійснюють найбільший внесок у ризик, є події A_7 – помилкове подання напруги (перетин № 1) та A_{11} – неспрацьовування чи відсутність захисту – заземлення, занулення, відключення (перетин № 2). Такі базисні події є дуже небезпечними – вони з високою імовірністю ведуть до ураження струмом;

– для зниження небезпеки поразки струмом потрібно, в першу чергу, унеможливити помилкове подання напруги, або звести таку можливість до мінімуму.

Шляхи реалізації – посилення нагляду за виконанням робіт на струмоведучих частинах, за дотриманням системи нарядів-допусків, за проведенням інструктажів. Як технічний захід можна запропонувати блокування апаратів вмикання струму під час виконання ремонтних робіт.

Важливо забезпечити надійність спрацьовування захисного заземлення чи занулення. Практика показує, що надійність захисту від ураження струмом значно підвищується, якщо паралельно до заземлення (занулення) підключають устрій захисного відключення (УЗВ). Відповідно до схеми мережі та конкретної ситуації це можуть бути УЗВ, що реагують на потенціал корпусу, струм замикання на землю, напругу чи струм нульової послідовності, оперативний струм. Наприклад, система захисного заземлення дублюється УЗВ. Візьмемо імовірність неспрацьовування захисного заземлення $P_3 = 3 \cdot 10^{-5}$ (як у розрахунку), а імовірність неспрацьовування захисного відключення трохи більшою (так як система УЗВ є більш складною та має більшу кількість елементів), $P_6 = 10^{-4}$. Тоді загальна імовірність неспрацьовування захисту $P_\Sigma = P_3 \cdot P_6 = 3 \cdot 10^{-9}$. Це дуже малий, нехтовний ризик. Значення імовірності мінімального перетину № 2 зменшиться більше ніж у десять тисяч разів і складе $2,43 \cdot 10^{-10}$. Вклад мінімального перетину у загальний ризик буде дорівнювати $3,2 \cdot 10^{-3} \%$ замість 25 %.

Бібліографічний перелік

1. Попова А.Г. Улучшение условий и охраны труда операторов мобильных колёсных машин путём автоматизации устранения транспортно-технологических отказов : диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. Челябинск, 2006. 178 с.

2. Гуров С.В. Методы и модели анализа надёжности сложных технических систем с переменной структурой и произвольными законами распределений случайных параметров, отказов и восстановлений : диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук. С.-Петербург, 1997. 328 с.

3. Травматизм на виробництві в Україні у 2017 році : статистичний збірник. Київ : Державна служба статистики України, 2018. 132 с.

4. Состояние производственного травматизма на комбинате ОАО «Запорожсталь». Отдел ОТ ОАО «Запорожсталь», 2007.

5. Профессиональная заболеваемость в Украине. *Охрана труда*. 2005. № 5.

6. Профілактика виробничого травматизму та професійних захворювань за 9 місяців 2019 року. *Фонд соціального страхування України* : веб-сайт. URL: <http://www.fssu.gov.ua/fse/control/main/uk/publish/article/951811> (дата звернення: 05.11.2020).
7. Сучасний стан охорони праці в Україні. *Асоціація «Асгоп»* : веб-сайт. URL: <https://asgop.com.ua/index.php/2019/01/02/1/> (дата звернення: 09.09.2020).
8. Травматизм на виробництві: скільки було випадків і де найнебезпечніше працювати в Україні. URL: <https://www.slovoidilo.ua/2021/04/28/infografika/suspilstvo/travmatyzm-vyrobnyctvi-skilky-bulo-vypadkiv-najnebezpechnishe-pracyuvaty-ukrayini>
9. Крюковська О.А., Гасило Ю.А. Аналіз виробничого травматизму в металургійній галузі. URL: http://library.uipa.edu.ua/images/data/zbirnik/Yak_2/20.pdf
10. Серета М.А. Стан виробничого травматизму в Україні у 2020 р. URL: <https://www.sop.com.ua/article/952-stan-virobnichogo-travmatizmu-v-ukran>

References

1. Popova A.G. Uluchshenie uslovij i okhrany truda operatorov mobilnykh kolyosnykh mashin putyom avtomatizacii ustraneniya transportno-tehnologicheskikh otkazov : dissertacziya na soiskanie uchyonoj stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk. Chelyabinsk, 2006. 178 s.
2. Gurov S.V. Metody i modeli analiza nadyozhnosti slozhnykh tekhnicheskikh sistem s peremennoj strukturoj i proizvolnymi zakonami rapredelenij sluchajnykh parametrov, otkazov i vosstanovlenij : dissertacziya na soiskanie uchyonoj stepeni doktora tekhnicheskikh nauk. S.-Petrburg, 1997. 328 s.
3. Travmatyzm na vyrobnyctvi v Ukrayini u 2017 roci : statystychnyj zbirnyk. Kyiv : Derzhavna sluzhba statystyky Ukrayiny, 2018. 132 s.
4. Sostoyanie proizvodstvennogo travmatizma na kombinatе ОАО «Zaporozhstal». Zaporozhe : Otdel OT ОАО «Zaporozhstal», 2007. 70 p.
5. Professionalnaya zaboлеваemost v Ukraine. *Okhrana truda*. 2005. No. 5.
6. Profilaktyka vyrobnychogo travmatyzmu ta profesijnyx захворуван за 9 misyaciv 2019 roku. *Fond socialnogo straxuvannya Ukrayiny* : veb-sajt. URL: <http://www.fssu.gov.ua/fse/control/main/uk/publish/article/951811> (data zvernennya: 05.11.2020).
7. Suchasnyj stan oxorony praci v Ukrayini. *Asociaciya "Asgop"* : veb-sajt. URL : <https://asgop.com.ua/index.php/2019/01/02/1/> (data zvernennya: 09.09.2020).
8. Travmatyzm na vyrobnyctvi: skilky bulo wypadkiv i de najnebezpechnishe pracyuvaty v Ukrayini. URL: <https://www.slovoidilo.ua/2021/04/28/infografika/suspilstvo/travmatyzm-vyrobnyctvi-skilky-bulo-vypadkiv-najnebezpechnishe-pracyuvaty-ukrayini>
9. Kryukovska O.A., Gasylo Yu.A. Analiz vyrobnychogo travmatyzmu v metalurgijnij galuzi. URL: http://library.uipa.edu.ua/images/data/zbirnik/Yak_2/20.pdf
10. Sereta M.A. Stan vyrobnychogo travmatyzmu v Ukrayini u 2020 r. URL: <https://www.sop.com.ua/article/952-stan-virobnichogo-travmatizmu-v-ukran>

Ryzhkov Vadim, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University
Belokon Karina, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University
Manidina Eugene, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University

APPLICATION OF FAILURE TREE FOR ANALYSIS OF ELECTROTRAUMATISM IN METALLURGY AND CHOICE OF PROTECTIVE EQUIPMENT

lectric injuries at work are highly lethal, which requires careful compliance with the rules and regulations of electrical safety, the use of protective equipment. Any metallurgical enterprise has an extensive electrical network, a significant number of electricity consumers. In addition, unfavorable working conditions and the presence of factors of increased and special risk of electric shock are added here. All of the above have increased requirements for electrical safety. Of great importance for the prevention of electrocution is the study of statistics, the identification of the immediate causes of electric shock and a number of events that often lead to an accident. One of the methods of risk assessment is the method of constructing a failure tree. The failure tree is a graphical model of various parallel and sequential combinations of

failures that lead to the implementation of a predetermined adverse event. Failures – base events can be events related to the failure of system elements, personnel errors, equipment unpreparedness. A failure tree has been constructed in which the top, undesirable event is the electric shock of a person at work during the year. Various equipment problems, lack or failure of means of protection, violation of safety rules by personnel, etc. were taken as basic events. Based on the constructed failure tree, the probability of electric shock was calculated, the most dangerous series of events leading to an accident were identified. Analysis of the result of the calculation showed that to reduce the risk of electric shock, it is necessary, first of all, to prevent erroneous voltage supply, or to minimize this possibility. As a technical measure it is possible to offer blocking of devices of switching on of current during carrying out repair work. It is important to ensure the reliability of the protective earthing or grounding. Practice shows that the reliability of protection against electric shock is significantly increased if a protective circuit breaker is connected in parallel to grounding (zeroing).

Keywords: electrical safety; risk-oriented approach, failure tree, minimum cross section, protection methods

Стаття надійшла: 14.10.2021 р.

УДК 621.039(075)

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2021-2-16>

Манідіна Євгенія Анатоліївна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-4090-9991

Рижков Вадим Генієвич, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-0768-544X

Белоконь Карина Володимирівна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-2000-4052

Воденнікова Оксана Сергіївна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-4404-3454

Цимбал Віктор Анатолійович, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-2711-2788

ВПЛИВ ОРГАНІЗАЦІЙНИХ Й ЕКОНОМІЧНИХ ЗАХОДІВ З ОХОРОНИ ПРАЦІ ТА ЕРГОНОМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ НА РІВЕНЬ ТРАВМАТИЗМУ НА МЕТАЛУРГІЙНИХ ПІДПРИЄМСТВАХ

Закон України «Про охорону праці» наголошує, що принцип державної політики базується на принципах пріоритету життя та здоров'я працівників, повної відповідальності роботодавця за створення належних, безпечних і здорових умов праці. Одним із маркерів рівня безпеки праці та в цілому стану охорони праці на промислових підприємствах є рівень травматизму. За даними Міжнародної організації праці, щорічно в світі відбувається близько 340 млн нещасних випадків на виробництві та 160 млн випадків професійних захворювань. Світова спільнота вже давно зрозуміла, що вкладення коштів у провадження заходів з охорони праці та тим самим попередження травматизму на виробництві є найбільш економічно-доцільним ніж потім мати витрати, пов'язані з нещасними випадками, та ліквідувати наслідки нещасних випадків і аварій на підприємстві. На сьогодні відповідно до Закону України «Про охорону праці» для підприємств нашої держави, витрати на охорону праці становлять не менше 0,5 % від фонду оплати праці за попередній рік. Визначення головних причин виникнення нещасних випадків на підприємстві дає змогу встановити пріоритетність та ефективність заходів з охорони праці то, як наслідок, їх економічну доцільність. Аналіз статистичних даних за останні роки щодо рівня травматизму на підприємствах України показав, що до головних причин виникнення нещасних випадків відносять організаційні причини. Практика також показує, що якісне проведення первинного інструктажу з охорони праці, дотримання ергономічних вимог облаштування робочих місць забезпечують суттєве зниження рівня травматизму на металургійних підприємствах.

Ключові слова: охорона праці, рівень травматизму, нещасні випадки, організаційні заходи, ергономіка, економічні заходи

Вступ. До головних показників стану охорони праці на металургійних підприємствах України відносять рівень виробничого травматизму. За даними Фонду соціального страхування України у 2020 р. зареєстровано 6646 потерпілих від нещасних випадків та гострих професійних захворювань на виробництві, на яких складено акти за формою Н-1/П (393 випадки були смертельними) [1; 2]. Якщо порівняти з 2019 р., то кількість страхових нещасних випадків збільшилась на 51,3%, а кількість смертельно травмованих осіб зменшилась на 4,1%. В свою чергу, лише впродовж першого півріччя 2021 р. Фондом соціального страхування України було зареєстровано 330 смертельних нещасних випадків, на які складено акти за формою Н-1/П. За результатами аналізу даних травматизму за період 2001–2020 р. р. встановлено, що до 2019 р. (включно)

спостерігалася тенденція щодо зменшення кількості травмованих на підприємствах України (за високим рівнем смертельно травмованих). Але вже з 2020 р. спостерігали стрімке зростання травматизму, в тому числі зі смертельними випадками.

За даними Державної служби України з питань праці (Держпраці) серед причин страхових нещасних випадків на протязі всього періоду спостережень переважають організаційні, психофізіологічні причини, технічні причини, та й такі що сталися через техногенні, природні, екологічні та соціальні причини (рис. 1) [3].

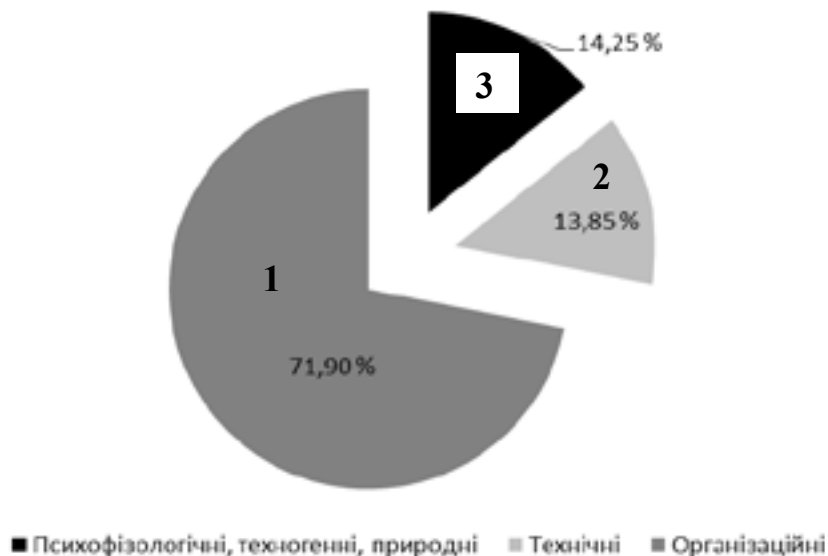


Рисунок 1 – Причини нещасних випадків зі смертельним наслідком, пов'язаних в виробництвом, за вісім місяців 2021 р.:

1 – організаційні причини; 2 – технічні причини; 3 – психофізіологічні причини

Організаційні заходи з охорони праці. До найпоширеніших організаційних причин виникнення нещасних випадків на виробництві відносять:

- невиконання вимог інструкцій з охорони праці;
- невиконання посадових обов'язків;
- порушення вимог безпеки під час експлуатації транспорту загального користування;
- невикористання засобів індивідуального захисту за їх наявності;
- порушення технологічного процесу (табл. 1).

Таблиця 1 – Розподіл організаційних причин настання нещасних випадків за кількістю потерпілих від нещасних випадків за даними актів Н-1/П, пов'язаних з виробництвом (за 1 півріччя 2021 року)

Причини настання нещасного випадку	Кількість складених актів, шт	
	всього	в т.ч. смертельно
Невиконання вимог інструкцій з охорони праці	747	23
Інші організаційні причини	289	4
Невиконання посадових обов'язків	127	12
Невикористання засобів індивідуального захисту за їх наявності	101	9
Порушення вимог безпеки під час експлуатації транспорту загального користування (автомобільного, водного, залізничного, повітряного)	60	6
Порушення технологічного процесу	26	3
Порушення вимог безпеки під час експлуатації обладнання, машин, механізмів тощо	20	3

За даними Фонду соціального страхування України саме невиконання інструкцій з охорони праці є головною складовою організаційних причин виникнення нещасних випадків на виробництві, на яких складено акти за формою Н-1/П.

Відповідно до Типового положення про порядок проведення навчання та перевірки знань з питань охорони праці (НПАОП 0.00–4.12–05) саме під час виконання первинного інструктажу з охорони праці на робочому місці виконавець робіт знайомить працівника з технікою даного виду трудової діяльності, інструкцією для даної професії, безпечними методами роботи, правилами експлуатації інструментів, захисними засобами та іншим, що стосується його майбутньої роботи. Саме якісне проведення первинного інструктажу під час якого особливу увагу приділяють оцінці безпеки робочого місця забезпечує дотримання вимог щодо безпечної організації та ведення технологічного процесу на металургійному виробництві.

Отже безпека на робочому місці працюючого буде залежати від навичок фахівця тієї чи іншої професії, а також вміння користуватися основним обладнанням. Під час проведення первинного інструктажу обов'язково необхідно звертати увагу на найбільш небезпечні зони, а також правила роботи зі складними механізмами. Саме таким чином новий робітник отримує інформацію про небезпечні фактори з якими він може зіштовхнутися під час виконання своїх професійних обов'язків та порядок його дії в такій ситуації. Отже саме первинний інструктаж з охорони праці повинен проводитися не формально, а якісно та відповідально.

Окрім якісного проведення первинного інструктажу на зниження рівня травматизму впливають наступні організаційні заходи:

- контроль за технічним станом обладнання, інструментів, будівель і споруд;
- контроль за дотриманням вимог нормативних документів з охорони праці;
- нагляд за обладнанням підвищеної небезпеки;
- організація навчання, перевірка знань з питань охорони праці та інструктажів робітників підприємства;
- контроль за виконанням технологічного процесу відповідно до вимог охорони праці;
- організація належних умов до проїздів і проходів відповідно до вимог охорони праці;
- забезпечення працівників засобами індивідуального та колективного захисту;
- забезпечення відповідними знаками безпеки, плакатами.

Ергономічні показники робочого місця. Ергономічні показники враховують комплекс гігієнічних, антропологічних, фізіологічних, психологічних властивостей людини, що проявляються у виробничих і побутових процесах. Наявність у цехах металургійних підприємств високих температур, надлишкового теплового випромінювання, забруднення повітря хімічними газоподібними речовинами та пилом, підвищеного рівня виробничого шум та вібрації механізмів, які рухаються та обертаються зумовлюють особливі вимоги щодо додержання основних ергономічних показників. Практичний досвід металургійних підприємств світу показав, що саме за рахунок підвищення технічного оснащення праці, вибору оптимальної технології, найповнішого використання технологічного обладнання, обґрунтування оптимального ритму та темпу праці, а також раціональної організації робочого місця забезпечується підвищення рівня безпеки технологічного процесу та металургійного обладнання.

Соціально-економічна оцінка заходів з охорони праці. Виробничий травматизм та професійні захворювання спричиняють не тільки моральні, соціальні, а й значні економічні збитки. Тому визначення економічних наслідків непрацездатності є важливим та актуальним на рівні як держави, так і виробництва [4].

Соціальні результати заходів щодо поліпшення умов та охорони праці визначаються наступними показниками:

- збільшенням кількості робочих місць, які відповідають нормативним вимогам (як у комплексі, так і за окремими факторами), й скороченням чисельності працюючих у незадовільних умовах праці;
- зниженням рівня виробничого травматизму;
- зменшенням кількості випадків професійної захворюваності, пов'язаною з незадовільними умовами праці;
- скороченням кількості випадків інвалідності внаслідок травматизму чи професійної захворюваності;
- зменшенням плинності кадрів через незадовільні умови праці.

Для оцінки соціальних результатів можна використовувати також інші показники ступені задоволення працею та її престижності тощо.

Економічні результати заходів щодо поліпшення умов та охорони праці виражаються у вигляді економії за рахунок зменшення збитків унаслідок аварій, нещасних випадків і професійних захворювань як в економіці в цілому, так і на кожному підприємстві.

Річна економія підприємства від поліпшення безпеки праці (табл. 2) складається з економії від зниження професійної захворюваності, економії від зменшення випадків травматизму, економії від зниження плинності кадрів, економії від скорочення пільг і компенсацій за роботу в несприятливих умовах.

Таблиця 2 – Структура річної економії підприємства від поліпшення безпеки праці

Показники економії	Складові річної економії
Економія від зниження професійної захворюваності	Заробітна плата; зниження собівартості продукції; кошти за рахунок зменшення виплат за тимчасової непрацездатності
Економія від зменшення випадків травматизму	Заробітна плата; зниження собівартості продукції; кошти за рахунок зменшення виплат за тимчасової непрацездатності
Економія від зниження плинності кадрів	Зниження собівартості продукції; збільшення прибутку у витратах на підготовку кадрів
Економія від скорочення пільг і компенсацій за роботу в несприятливих умовах	Заробітна плата; витрати на лікувально-профілактичне харчування; витрати на безкоштовне одержання молока або інших рівноцінних харчових продуктів

Встановлення прав на пільги та компенсації за рахунок підприємств відбувається за результатами виконання атестації робочих місць за умовами праці.

В свою чергу, за результатами проведення атестації робочих місць за умовами праці та відповідно до Типового положення про оцінку умов праці на робочих місцях і порядок застосування галузевого переліку робіт, на які можна установлювати доплати робітникам за умови праці, затвердженого чинною в Україні постановою Державного комітету СРСР з праці та соціальних питань і Секретаріату ВЦРПС від 03.10.1986 № 387/22–78 на підприємствах встановлюють робітникам доплати за умови праці. Розміри таких доплат не перевищують 12% тарифної ставки (окладу) на роботах із шкідливими і важкими умовами праці та 24% – на роботах із особливо шкідливими та особливо важкими умовами праці.

Економічний ефект від впровадження заходів з охорони праці визначається як різниця між річними економічними результатами заходів та витратами на їх здійснення. Витрати на впровадження заходів та засобів з охорони праці включають в себе капітальні й експлуатаційні витрати. Капітальні витрати є одноразовим вкладенням, які використовують для створення основних фондів для підвищення охорони праці.

Експлуатаційні витрати включають поточні витрати на утримання й обслуговування основних фондів і додаткові поточні витрати на утримання й обслуговування головного технологічного обладнання за його вдосконаленням з метою покращення умов праці та попередження травматизму; витрати та виконання заходів з охорони праці за рахунок дільниць і загальних витрат [5].

Оскільки до основних причин травмування на виробництві відносять організаційні та технічні, то для визначення напрямків ефективного вкладення коштів в охорону праці пропорційно середньому для держави значенню питомої кількості травмованих за технічними і організаційними причинами нещасних випадків на виробництві пропонується здійснювати розподіл раніше визначеної суми на фінансування охорони праці за двома напрямками: попередження технічних причин та запобігання виробничого травматизму з організаційних причин. Встановлення суми коштів, які потрібно спрямовувати на попередження технічних та організаційних причин з урахуванням принципу пропорційності коштів питомій кількості травмованих внаслідок цих причин, виконують за наступними формулами [7–11]:

$$P_m = K_m \cdot P_z, \quad (1)$$

$$P_o = K_o \cdot P_z, \quad (2)$$

де P_z – загальна сума витрат на охорону праці, грн; P_m , P_o – суми витрат, які доцільно спрямовувати на попередження технічних та організаційних причин травматизму, відповідно, грн; K_m , K_o – емпіричні коефіцієнти пропорційності відповідно для технічних та організаційних причин ($K_m = 0,17$ і $K_o = 0,83$).

Цей метод необхідно використовувати на підприємствах за рівня травматизму за минулі періоди 75...125% середнього для держави значення коефіцієнта частоти травматизму. Якщо ж на підприємствах рівень травматизму вищий на 25% від загальнодержавних, то рекомендують використовувати метод визначення напрямків ефективного вкладення коштів в охорону праці пропорційно середньогалузевим значенням питомої кількості травмованих за технічними і організаційними причинами виробничого травматизму [7]. Відповідно до цього методу оцінки встановлення сум коштів, що потрібно спрямовувати на попередження технічних і організаційних причин виробничого травматизму з урахуванням диференційованого розподілу їх коефіцієнтів пропорційності, виконують за наступними формулами:

$$P_m = K'_m \cdot P_z, \quad (3)$$

$$P_o = K'_o \cdot P_z, \quad (4)$$

де K'_m і K'_o – диференційовані за міністерствами та відомствами коефіцієнти пропорційності, визначені зі статистики розподілу технічних та організаційних причин виробничого травматизму за останні роки.

Висновки. Рівень виробничого травматизму на промислових підприємствах є прямим відображенням стану охорони праці на даному виробництві, безпеки ведення технологічного процесу та обладнання. В результаті визначення стану охорони праці на підприємстві, проведення об'єктивного аналізу та виявлення справжніх причин та подій, що призвели до виникнення нещасних випадків, раціональної організації робочого місця, виконання техніко-економічного обґрунтування впровадження заходів з охорони праці створюються реальні можливості для ефективного зниження рівня травматизму на промислових підприємствах.

Бібліографічний перелік

1. Профілактика виробничого травматизму та професійних захворювань за I квартал 2021 р. *Фонд соціального страхування України*. URL: <http://www.fssu.gov.ua/fse/control/main/uk/publish/article/975738>
2. Профілактика виробничого травматизму та професійних захворювань за дев'ять місяців 2019 р. *Фонд соціального страхування України*. URL: <http://www.fssu.gov.ua/fse/control/main/uk/publish/article/951811>
3. Травматизм. Статистика. Причини. *Державна служба України з питань праці*. URL: <https://dsp.gov.ua/category/diyalnist/travmatyzm-statystyka-prychyny/>
4. Геврик Є.О. Охорона праці : навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. Київ : Ельга, Ніка-Центр, 2003. 280 с.
5. Дідур К.М., Дмитрюк С.П. Економічна ефективність впровадження заходів з охорони праці. *Агросвіт*. 2020. № 5. С.43–49.
6. Голінько В.І. Соціально-економічний моніторинг умов праці : навч. посіб. / М-во освіти і науки України, Нац. гірн. ун-т. Дніпро : НГУ, 2017. 152 с
7. Водяник А., Амоша О., Мартякова О. Посібник з оцінки економічної ефективності заходів щодо поліпшення умов і охорони праці / Підготовлений в рамках проекту Tacis : Київ, 2000. 57 с.
8. Методика визначення соціально-економічної ефективності заходів щодо поліпшення умов і охорони праці. Київ : ННДІОП, 1999. 96 с.
9. Межотраслевая методика расчета социально-экономической эффективности от внедрения достижений эргономики в народное хозяйство. Москва : Экономика. 1988. 77 с.
10. Методические рекомендации по комплексной оценке социальноэкономической эффективности мероприятий по улучшению условий и охраны труда. Москва : ВЦНИИОТ ВЦСПС, 1985. 74 с.
11. Косов В.В., Лившиц В.Н., Шахназаров А.Г. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов. Москва : Экономика, 2000. 263 с.
12. Ткачук С.П., Ткачук К.Н., Ревук О.Г., Кружилко О.Е. Методологічні основи визначення критеріїв оцінки умов праці. *Охорона праці*. Київ : Основа, 1997. № 8. С. 34–39.

References

1. Profilaktyka vyrobnychoho travmatyzmu ta profesiinykh zakhvoriuvan za I kvartal 2021 roku. *Fond sotsialnoho strakhuvannia Ukrainy*. URL: <http://www.fssu.gov.ua/fse/control/main/uk/publish/article/975738>
2. Profilaktyka vyrobnychoho travmatyzmu ta profesiinykh zakhvoriuvan za 9 misiatsiv 2019 roku. *Fond sotsialnoho strakhuvannia Ukrainy*. URL: <http://www.fssu.gov.ua/fse/control/main/uk/publish/article/951811>
3. Travmatyzm. Statystyka. Prychyny. *Derzhavna sluzhba Ukrainy z pytan pratsi*. URL: <https://dsp.gov.ua/category/diyalnist/travmatyzm-statystyka-prychyny/>
4. Hevryk Ye.O. Okhorona pratsi : navchalnyi posibnyk dlia studentiv vyshchychkh navchalnykh zakladiv. Kyiv : Elha, Nika-Tsentr, 2003. 280 s.
5. Didur K.M., Dmytriuk S.P. Ekonomichna efektyvnist vprovadzhennia zakhodiv z okhorony pratsi. *Ahrosvit*. 2020. No. 5. S. 43–49.
6. Golin'ko V.I. Social'no-ekonomichnij monitoring umov praci : navch. posib. / M-vo osviti i nauki Ukrayini, Nac. girn. un-t. Dnipro : NGU, 2017. 152 s.
7. Vodyanik A., Amosha O., Martyakova O. Posibnik z ocinki ekonomichnoi efektyvnosti zakhodiv shchodo polipshennya umov i okhoroni praci / Pidgotovlenij v ramkakh proektu Tacist. Kiiv, 2000. 57 s.
8. Metodika viznachennya social'no-ekonomichnoi efektyvnosti zakhodiv shchodo polipshennya umov i okhoroni praci. Kiiv : NNDIOP, 1999. 96 s.
9. Mezhotraslevaya metodika rascheta social'no-ehkonomicheskoy ehffektivnosti ot vnedreniya dostizhenij ehrgonomiki v narodnoe khozyajstvo. Moskva : Ehkonomika, 1988. 77 s.
10. Metodicheskie rekomendacii po kompleksnoj ocenke social'noehkonomicheskoy ehffektivnosti meropriyatij po uluchsheniyu uslovij i okhrany truda. Moskva : VCNIOT VCSPPS, 1985. 74 s.
11. Kosov V.V., Livshic V.N., Shakhnazarov A.G. Metodicheskie rekomendacii po ocenke ehffektivnosti investicionnykh proektov. Moskva : Ehkonomika, 2000. 263 s.
12. Tkachuk S.P., Tkachuk K.N., Revuk O.G., Kruznilko O.E. Metodologichni osnovi viznachennya kriteriiv ocinki umov praci. *Okhorona praci*. Kyiv : Osнова, 1997. No 8. S. 34–39.

Manidina Yevheniia, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University

Ryzhkov Vadim, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University

Belokon Karina, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University

Vodennikova Oksana, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University

Tsymbal Victor, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University

THE INFLUENCE OF ORGANIZATIONAL, ECONOMIC MEASURES ON OCCUPATIONAL SAFETY AND ERGONOMIC INDICATORS ON THE LEVEL OF INJURY AT METALLURGICAL PLANTS

The Law of Ukraine “On Occupational Safety” emphasizes that the principle of state policy is based on the principles of priority of life and health of employees, full responsibility of the employer for the creation of appropriate, safe and healthy working conditions. One of the markers of the level of occupational protection and overall health and safety at industrial enterprises is the level of injuries. According to the International Labor Organization, about 340 million accidents at work and 160 million cases of occupational diseases occur annually in the world. The world community has long understood that investing in occupational safety measures and thus preventing occupational injuries is more cost-effective than having the costs associated with accidents and eliminating the consequences of accidents and industrial accidents. Today, in accordance with the Law of Ukraine “On Occupational Safety” for the enterprises of our state, the cost of labor protection is not less than 0.5 percentage points of the labor remuneration fund for the previous year. Identification of the main causes of the occurrence of accidents at the enterprise allows to establish the priority and efficiency of measures for the protection of human rights and as a consequence their economic feasibility. Analysis of statistical data for recent years on the level of injuries in enterprises of Ukraine has shown that the main causes of accidents are the organizational ones. Practice also shows that high-quality initial training on labor protection, compliance with ergonomic requirements for job placement provide a significant reduction in injuries at metallurgical enterprises.

Keywords: occupational safety, level of injuries, accidents, organizational measures, ergonomics, economic measures

Стаття надійшла: 11.10.2021 р.

Биткін Сергій Віталійович, докторант, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-3583-3371

Критська Тетяна Володимирівна, професор, доктор технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-001-6933-0460

Литвиненко Володимир Вікторович, доктор технічних наук, інститут електрофізики і радіаційних технологій НАНУ, ORCID: 0000-0003-4850-2555

МОДЕЛЮВАННЯ НЕЛІНІЙНОЇ ЗМІНИ РАДІАЦІЙНО-МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАЛІ 45ХН2МФА ПРИ ТЕХНОЛОГІЧНОМУ ОПРОМІНЕННІ РЕЛЯТИВІСТСЬКИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ

Запропоновано методику обробки експериментальних даних (моделювання окремих ділянок дозової залежності з застосуванням MathCAD і OriginPRO) для наочного опису і прогнозу можливості технологічного застосування потоку релятивістських електронів з енергією $\cong 5$ МеВ для підвищення ударної в'язкості (КСУ) 45ХН2МФА. Показано, що зміна радіаційно-механічних властивостей є суттєво нелінійною – з ростом дози опромінення спостерігається кілька ділянок зміни радіаційно-механічних властивостей металопрокату. Запропоновано ймовірний механізм фізичних процесів, що змінюють властивості 45ХН2МФА при опроміненні релятивістськими електронами.

Ключові слова: релятивістські електрони, дозова залежність, ударна в'язкість, моделювання

Аналіз публікацій. Пластини з гарячекатаної низьковуглецевої легованої сталі 45ХН2МФА з товщиною 6 мм можуть використовуватися в якості елементів конструкції бронезилетів, що піддаються локальній високоенергетичній дії ударником складної конструкції [1]. Використання бронепластин з конструкційних легованих сталей є технологічним трендом, внаслідок відносної простоти виготовлення і порівняно низької вартості [2]. Потрібна розробка методів істотного зміцнення бронесталей, що спрощують технологію виготовлення матеріалу елементів бронезилетів. Фізика процесу взаємодії ударника і бронепластины, а також методи зміцнення матеріалів, призначених для використання в якості гальмівних пластин бронезилета запропоновані в [3], зокрема, метод вибухової обробки металеві заготовки, який забезпечує надглибоке проникнення легуючих часток (об'ємне мікролегуння), що використовується для зміцнення і підвищення зносостійкості крупногабаритного бурильного і горнорудного інструмента, зміцнення деталей машин і транспорту і рішення аналогічних завдань (зміцнення бронесталей). Показано, що основним способом підвищення опору металевих пластин є створення градієнтних (неоднорідних) структур, тобто зміцнених шарів на їх лицьовій поверхні методами осадження і/або наплавлення покриттів [4], обробка сталі виробу поверхнево-пластичною деформацією [5].

Альтернативою традиційним технологіям зміцнення являється промислове застосування потоків γ -квантів, нейтронів і електронів [6]. Практичне застосування має опромінення релятивістськими електронами з різними енергіями, генерованими прискорювачами з різноманітними конструкціями [7]. Для об'ємного зміцнення сталі використовують лінійні прискорювачі з енергією електронів від 3 до 5 МэВ, що забезпечують модифікуючу дію на товщині до 6 мм [8]. Перспектива застосування електронних пучків для вирішення вказаних завдань заснована на нелінійному розподілі

поглиненої дози по глибині і можливості отримання градієнтного розподілу механічних властивостей. Проте наявність експериментальних даних про застосування опромінення релятивістськими електронами з великими дозами експозиційного опромінення ($10^{16} \dots 10^{17} \text{ см}^{-2}$) для збільшення ударної в'язкості авторам не відомо.

Метою роботи є моделювання зміни ударної в'язкості і характеристик міцності сталі 45ХН2МФА при технологічній дії потоком релятивістських електронів з енергією $\cong 5 \text{ MeV}$.

Основна частина. Зразки сталі 45ХН2МФА (хімічний склад: 0,42–0,5 С; 0,10–0,18 V; 0,17–0,37 Si; 0,20–0,30 Мо; 0,50–0,80 Мп; 1,3–1,80 Ni; P < 0,025; 0,80–1,10 Cr; S < 0,025 масових %) опромінювалися на прискорювачі ЛУЭ-10 ХФТІ. Для побудови моделі одночасної зміни чисельних значень ударної в'язкості сталі 45ХН2МФА, її умовної межі плинності ($\sigma_{0,2}$), межі міцності (σ_B) використані дані, приведені в [9; 10] і структуровані згідно технології, використовуваній в MathCAD (рис. 1):

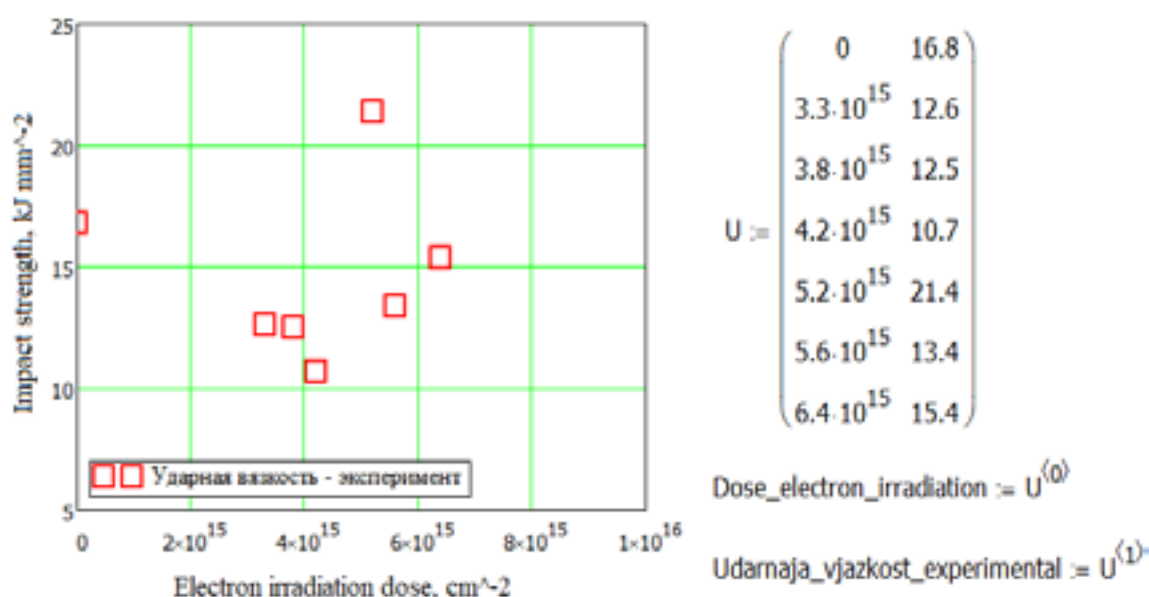


Рисунок 1 – Результати виміру ударної в'язкості сталі 45ХН2МФА при опроміненні різними дозами електронів з енергією $\cong 5 \text{ MeV}$

У загальному випадку процес опромінення об'єкту можна розглядати як послідовну зміну його станів Z [11], під якими розуміється сукупність чисельних значень ударної в'язкості, що змінюються, сталі 45ХН2МФА $f_1(\Phi_e)$, її умовної межі плинності ($\sigma_{0,2}$), межі міцності (σ_B) чи будь-яких інших фізичних властивостей $f_k(\Phi_e)$, описувану деякою функцією F чисельного значення дози опромінення релятивістськими електронами Φ_e :

$$Z(\Phi_e) = F(f_1(\Phi_e), f_2(\Phi_e), \dots, f_k(\Phi_e)).$$

Під функцією F розуміється аналітична залежність, яка показує, що кожній дозі опромінення відповідає поєднання значень k параметрів опромінюваного об'єкту. Наприклад, для певного діапазону доз опромінення електронами, зокрема, від 0 до $\Phi_e \leq 4,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ для спрощення подальшого викладу назвемо цей діапазон «ділянка I») спостерігається деградація ударної в'язкості сталі 45ХН2МФА відповідно до залежності «доза-відгук» (опис моделі приведений на графіці, залежність побудована в OriginPro 2019b 9.6.5.169 (64-bit)), форма якої змінюється зі збільшенням дози опромінення, рис. 2:

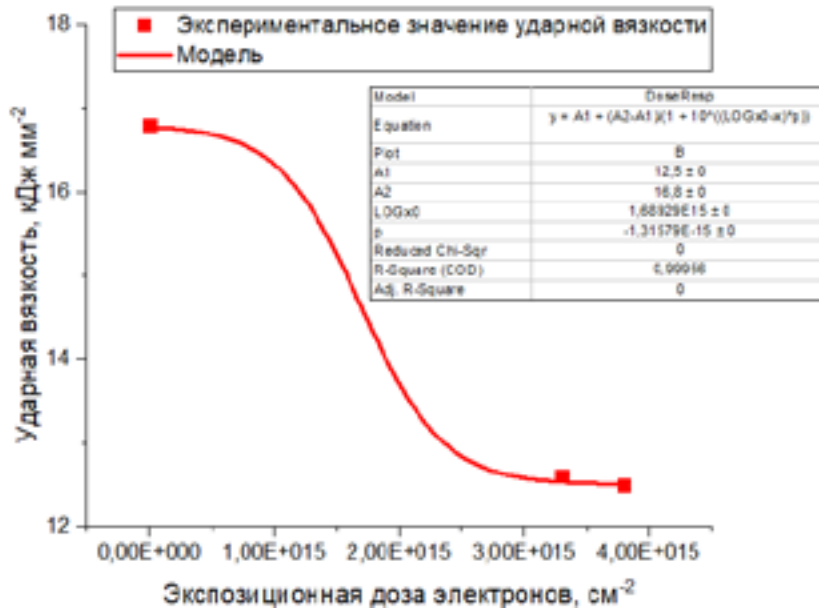


Рисунок 2 – Зменшення чисельного значення ударної в'язкості сталі 45ХН2МФА при опроміненні електронами з енергією $\cong 5 \text{ MeV}$ для Φ_e від 0 до $4,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

З метою збільшення точності моделі використовуємо інший діапазон доз («ділянка II»), Φ_e від $3,3$ до $4,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (рис.3).

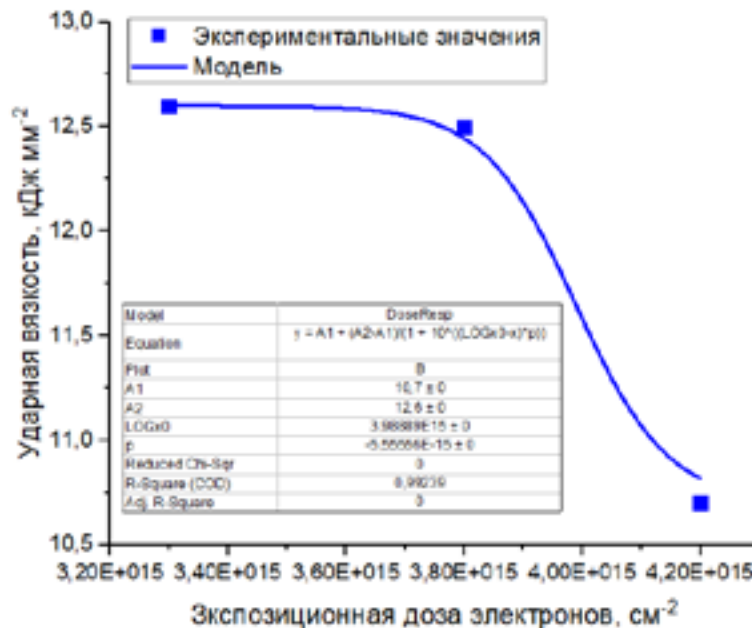
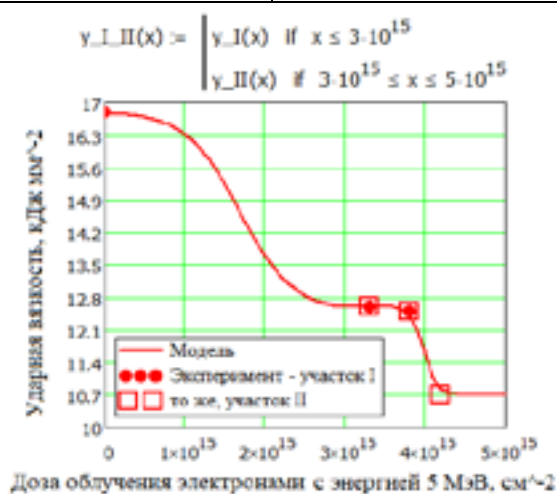


Рисунок 3 – Зміна виду апроксимуючої функції при використанні діапазону доз Φ_e від $3,3$ до $4,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ («ділянка II»)

Основна мета зміни діапазону – не використовувати значення КСУ для $\Phi_e = 0$ забезпечити певне «перекриття» діапазонів доз. Збільшення дози опромінення до $4,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ призводить до зміни чисельних значень коефіцієнтів моделі, не міняючи саму модель. Враховуючи, що залежність ударної в'язкості від величини дози – безперервна функція, обидві ділянки («ділянка I» і «ділянка II») слід об'єднати, використовуючи методику, запропоновану в [15]. Для різних значень Φ_e тут і далі в листингах,

що описують розрахунки в MathCAD, $x \equiv \Phi_e$ ударна в'язкість позначається у) зручно провести «зшивання» функцій для ділянок залежності I і II в MathCAD (лістинг 1).

Ділянка I	Ділянка II
$x_{I_experiment} := \begin{pmatrix} 0 \\ 3.3 \cdot 10^{15} \\ 3.8 \cdot 10^{15} \end{pmatrix}$ $y_{I_experiment} := \begin{pmatrix} 16.8 \\ 12.6 \\ 12.5 \end{pmatrix}$	$x_{II_experiment} := \begin{pmatrix} 3.3 \cdot 10^{15} \\ 3.8 \cdot 10^{15} \\ 4.2 \cdot 10^{15} \end{pmatrix}$ $y_{II_experiment} := \begin{pmatrix} 12.6 \\ 12.5 \\ 10.7 \end{pmatrix}$
$A1_I := 12.5$ $LOGx0_I := 1.68929 \cdot 10^{15}$	$A1_{II} := 10.7$ $LOGx0_{II} := 3.98889 \cdot 10^{15}$
$A2_I := 16.8$ $\rho_I := -1.31579 \cdot 10^{-15}$	$A2_{II} := 12.6$ $\rho_{II} := -5.55556 \cdot 10^{-15}$
$y_{I}(x) := A1_I + \frac{(A2_I - A1_I)}{[1 + 10^{(LOGx0_I - x) \cdot \rho_I}]}$	$y_{II}(x) := A1_{II} + \frac{(A2_{II} - A1_{II})}{[1 + 10^{(LOGx0_{II} - x) \cdot \rho_{II}}]}$



Лістинг 1 – «Зшивання» фрагментів (ділянок) залежності I і II Φ_e від 0 до $\cong 4,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

Для $4 \cdot 10^{15} \leq \Phi_e \leq 6 \cdot 10^{15}$ (ділянка III) моделювання проводиться із застосуванням функції extreme програми OriginPRO і переходом в MathCAD (лістинг 2).

$Dose_{III} := \begin{pmatrix} 4.2 \cdot 10^{15} \\ 5.2 \cdot 10^{15} \\ 5.6 \cdot 10^{15} \end{pmatrix}$
 $Udarnaya_v'язkost_{III} := \begin{pmatrix} 10.7 \\ 21.4 \\ 13.4 \end{pmatrix}$

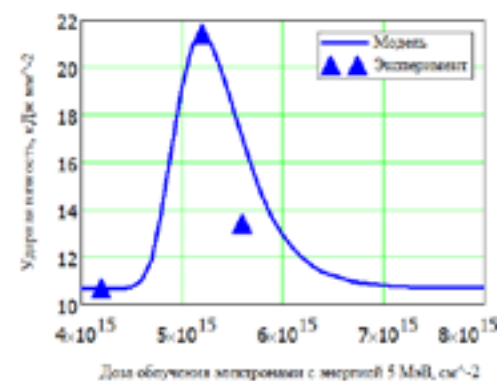
$A_{III} := 10.7$
 $x_{c_III} := 5.2 \cdot 10^{15}$
 $y_{0_III} := 10.7$

$w_{III} := 3.2235 \cdot 10^{14}$

$z_{III}(x) := \frac{x - x_{c_III}}{w_{III}}$

$y_{III}(x) := y_{0_III} - A_{III} \cdot \exp(-\exp(-z_{III}(x)) - z_{III}(x) + 1)$

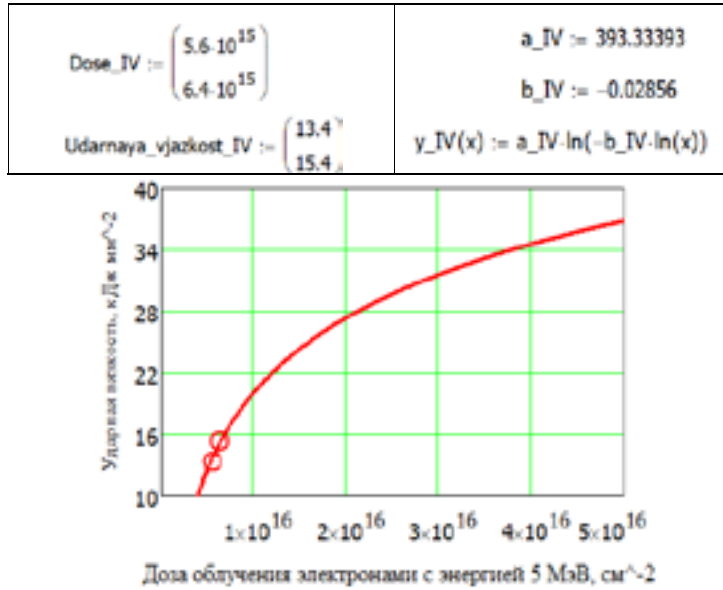
а)



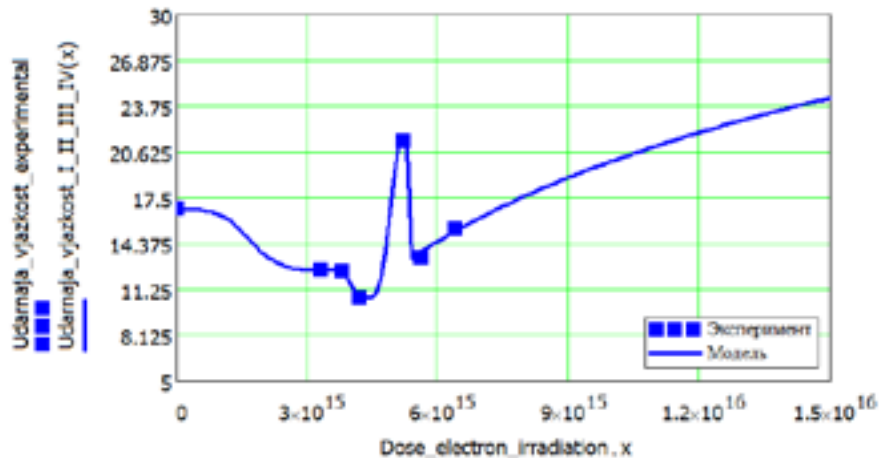
б)

Лістинг 2 – Моделювання «перехідної» ділянки зміни ударної в'язкості $4 \cdot 10^{15} \Phi_e \leq 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$: а) модель, б) порівняння «модель-експеримент»

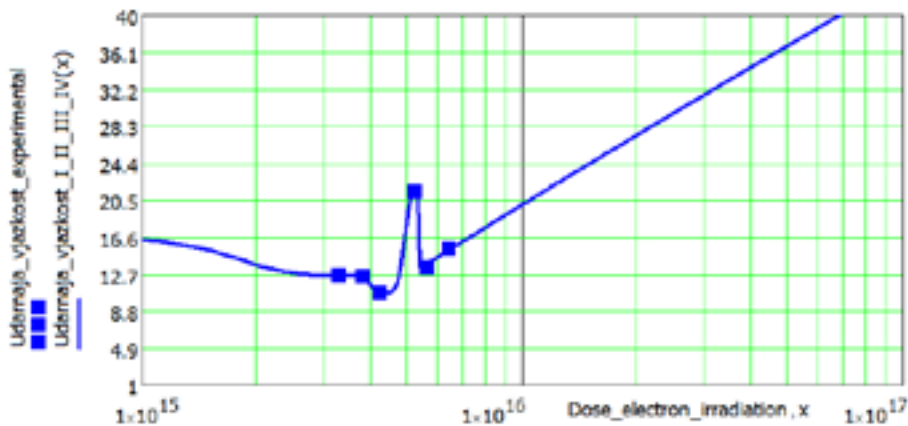
Для ділянки IV ($\Phi_e \geq 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) прогнозована залежність матиме вигляд, що описується рівнянням Bradley (лістинги 3, 4).



Лістинг 3 – Прогноз збільшення чисельного значення ударної в’язкості сталі 45ХН2МФА при опроміненні електронами з енергією $\cong 5\text{MeV}$ для $\Phi_e \geq 1 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-2}$



а)



б)

Лістинг 4 – Порівняння моделі зміни ударної в’язкості сталі 45ХН2МФА з експериментальними даними при опроміненні різними дозами електронів:
 а) діапазон Φ_e від 0 до $6,5 \cdot 10^{15}\text{cm}^{-2}$ тобто для області, для якої є експериментальні дані
 б) прогнозоване збільшення ударної в’язкості при використанні високих доз опромінення, тобто $10^{16} \leq \Phi_e \leq 10^{17}\text{cm}^{-2}$

Об'єднуємо апроксимуючі залежності для ділянок I, II, III, IV:

$$Udarna\ vjazkost_I_II_III_IV(x) := \begin{cases} y_I_II(x) & \text{if } x \leq 4.2 \cdot 10^{15} \\ y_III(x) & \text{if } 4.12 \cdot 10^{15} \leq x \leq 5.7 \cdot 10^{15} \\ y_IV(x) & \text{if } x \geq 5.32 \cdot 10^{15} \end{cases}$$

Аналіз результатів. Отримані результати можуть бути пояснені з використанням загальноприйнятих теоретичних представлень. Радіаційні дефекти (вакансії і їх комплекси) гальмують рух дислокацій, що ускладнює процес пластичної деформації, приводячи, зокрема, до зростання межі плинності [12]. З використанням описаної вище методики обробки експериментальних даних побудована залежність нелінійної зміни $\sigma_{0,2}$ від рівня впливаючої дози (рис. 4).

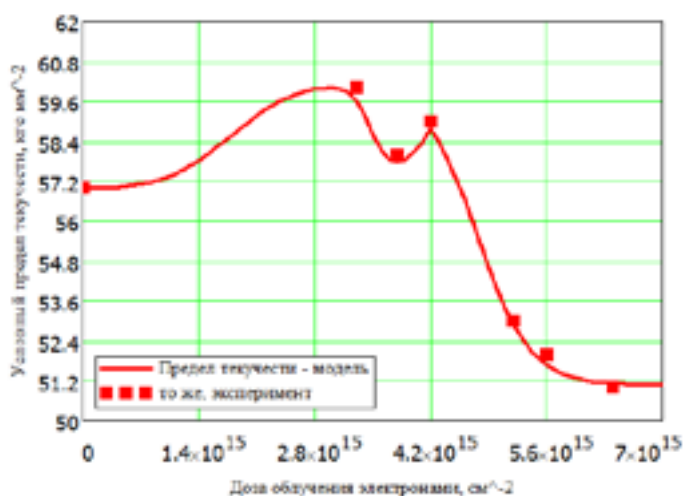


Рисунок 4 – Зміна умовної межі плинності ($\sigma_{0,2}$) сталі 45XН2МФА при опроміненні різними дозами електронів (особливість – зростання і збереження чисельного значення $\sigma_{0,2}(\Phi_e) \geq \Phi_e(0)$ у формі затухаючого коливання в діапазоні $1 \cdot 10^{15} \leq \Phi_e \leq 4,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$)

Гальмування дислокацій, тобто зменшення їх рухливості, призводить до зниження пластичної деформації і зниження ударної в'язкості [13] (і, очевидно, до зворотного процесу при виникненні умов для росту рухливості дислокацій) (рис. 5).

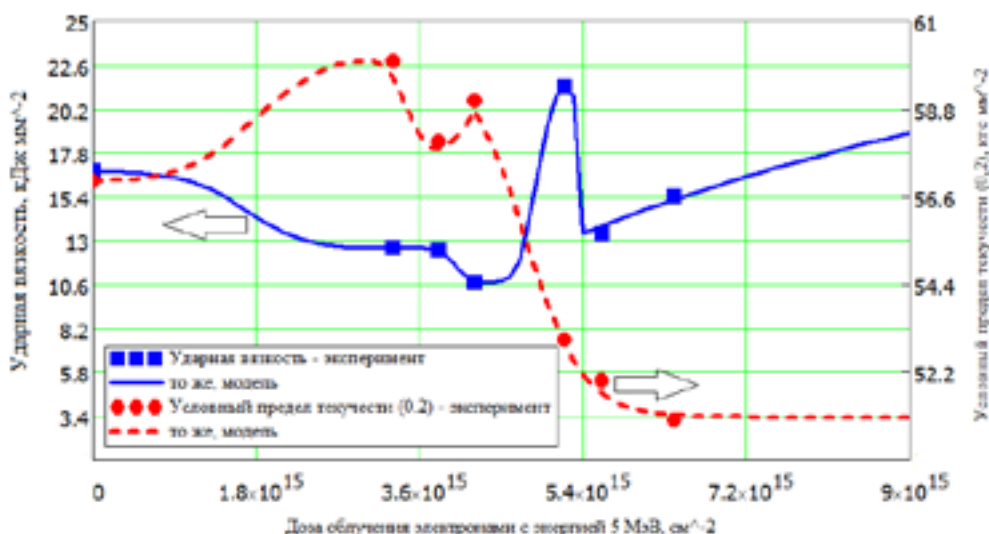


Рисунок 5 – Тренди «протифаз» зміни умовної межі плинності і ударної в'язкості сталі 45XН2МФА при опроміненні різними дозами релятивістських електронів з енергією 5 MeV

Аналогічно побудована залежність для межі міцності σ_B опромінюваної сталі (рис. 6).

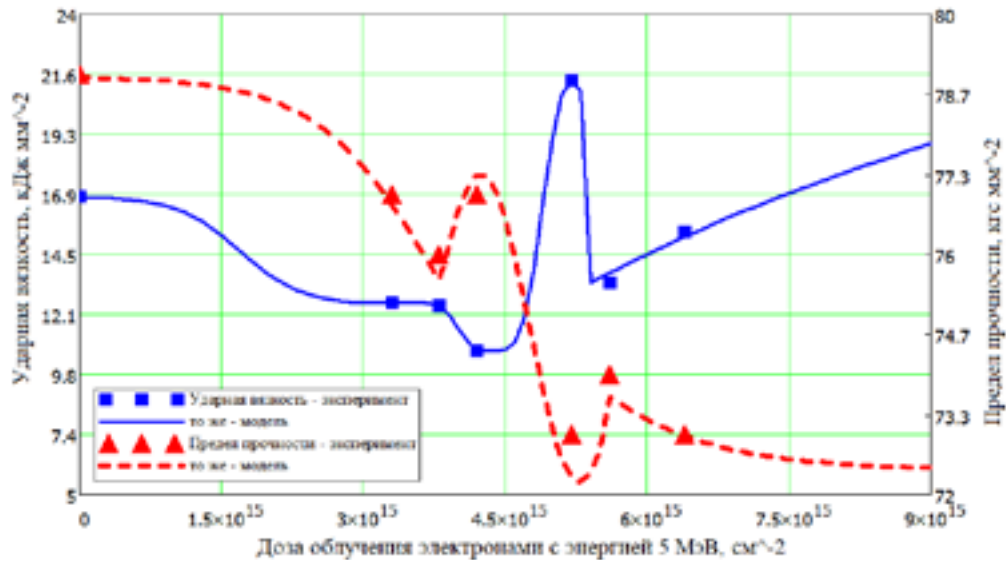


Рисунок 6 – Особливість зміни межі міцності опромінюваної електронами сталі 45ХН2МФА – наявність затримки (лаги) переходу в тренд «протифази» з ударною в'язкістю

Чутливість сталі 45ХН2МФА до опромінення, а, отже, і можливість використання релятивістських електронів для технологічної модифікації металопродукту, визначається поєднанням швидкості зміни ударної в'язкості, $\sigma_{0,2}$, σ_B і трендом зміни їх чисельних значень (рис. 7).

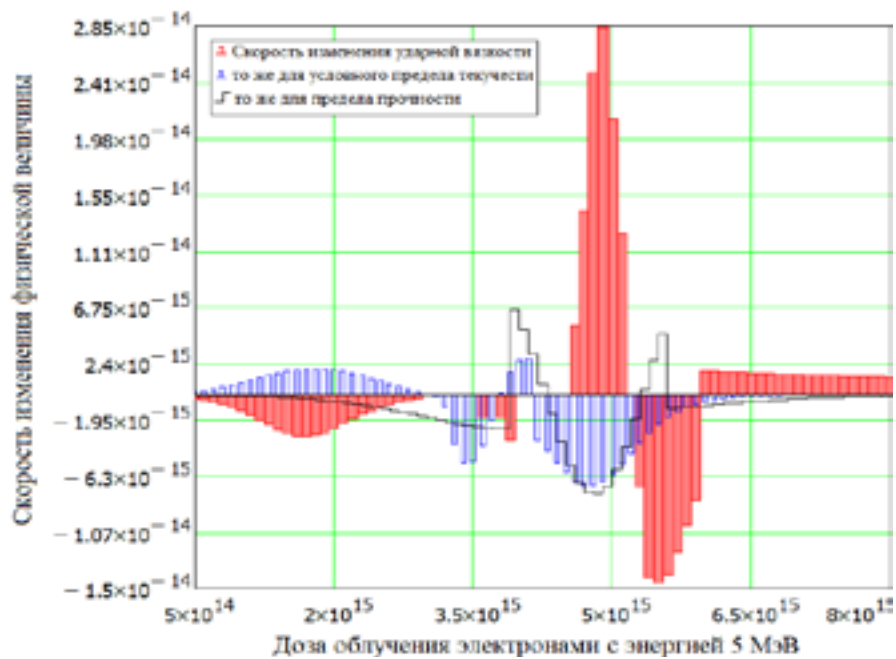
При дозах опромінення $\Phi_e \leq 5 \cdot 10^{14}$ см⁻² істотних змін фізичних властивостей сталі не спостерігається. У діапазоні $5 \cdot 10^{14} < \Phi_e \leq 3 \cdot 10^{15}$ см⁻² відбувається ріст опору пластичної деформації металу, що пов'язано зі зменшенням рухливості дислокацій [14]. Швидкість зміни σ_B в цьому інтервалі незначна. При $4 \cdot 10^{15} < \Phi_e \leq 4,5 \cdot 10^{15}$ см⁻² процес зниження в'язкості металу при збільшенні його міцності виражений особливо наочно. Представляється, що процес зміни КСУ, $\sigma_{0,2}$, σ_T пов'язаний з взаємодією переважаючих в умовах теплової рівноваги точкових радіаційних дефектів [15], вакансій, і домішкових атмосфер дислокацій наступним чином.

При накопиченні в сталі вакансій останні активно взаємодіють з вуглецем, для ГЦК металів розраховано і експериментально підтверджено значення енергії зв'язку атома вуглецю з вакансією в γ -Fe: 0,41–1,1 еВ, міжвузольні атоми вуглецю є «пасткою» для вакансій [16].

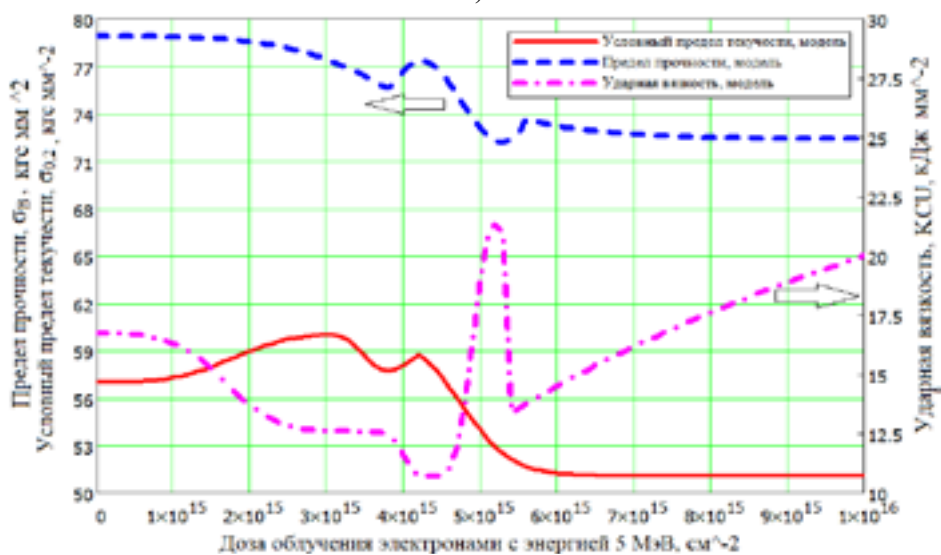
Для атома кисню отримані негативні значення, це означає, що між вакансією і домішковим атомом кисню існує відштовхування, їх об'єднання енергетично не вигідно. Атоми вуглецю, маючи позитивну енергію зв'язку, гальмують, але не зупиняють дифузію вакансій (атоми О, навпаки, прискорюють).

Домішкові атоми (С, N, O) навіть при невеликих концентраціях, істотно впливають на механічні властивості металів, що в першу чергу обумовлене їх взаємодією з дислокаціями. В результаті дифузії поблизу дислокації спостерігається скупчення домішкових атомів, які, із-за позитивної енергії зв'язку з дислокаціями, закріплюються (сегрегують) на дислокаціях, утворюючи атмосферу Коттрелла [17].

Наприклад, в результаті моделювання сегрегації атомів вуглецю на гвинтовій дислокації в Fe при 300К методом Монте Карло отримана візуалізація цього процесу (рис. 8) [18].



а)



б)

Рисунок 7 – Швидкість зміни (а) і чисельні значення фізико-механічних властивостей 45ХН2МФА (б) при опроміненні електронами з енергією 5 МеВ

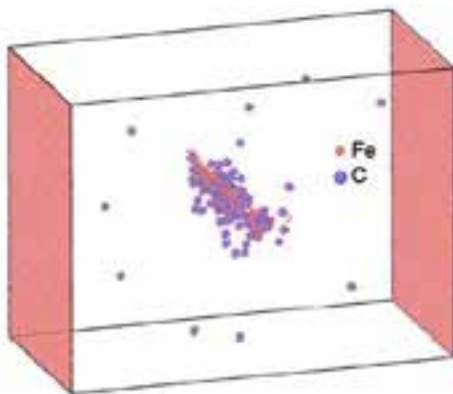


Рисунок 8 – Розподіл вуглецю в районі дислокації

Вакансії, генеровані високоенергетичними електронами в околиці дислокації, взаємодіють з міжвузольними атомами вуглецю, що знаходяться там, і дифундують до неї з подальшою сегрегацією, що і визначає ефект підвищення міцності і зменшення пластичності металу (зниження КСУ) при $5 \cdot 10^{14} < \Phi_e \leq 4,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Зниження концентрації міжвузольного вуглецю, що оточує дислокацію, дозволяє вакансіям, що накопичуються при опроміненні, «розчиняти» домішки, що сегрегують. «Вибуховий» характер зміни КСУ при $\Phi_e \cong 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ і відповідна швидка зміна $\sigma_{0,2}$, σ_T дозволяють припустити відрив дислокацій від домішкової атмосфери по механізму, запропонованому в [18]. З технологічної точки зору небажане використання Φ_e області доз, при яких спостерігається одночасна різноспрямована зміна основних фізичних властивостей металу, що приведе до нестійкості відгуку твердотілої структури на радіаційну дію (випадкова незначна девіація флюенса електронів викликатиме підвищення дисперсії експериментальних значень ударної в'язкості, $\sigma_{0,2}$, σ_B). Такою областю є $3,4 \cdot 10^{15} \leq \Phi_e \leq 6,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Стабілізація умовної межі плинності, межі міцності і тренд до підвищення ударної в'язкості при $\Phi_e \geq 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ дозволяють розглядати діапазон $1 \cdot 10^{16} \leq \Phi_e \leq 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ як перспективний для застосування радіаційної технології підвищення ударної в'язкості 45ХН2МФА з використанням опромінення електронами з енергією $\cong 5 \text{ MeV}$ при стабільній її міцності.

Висновки.

1. Запропонована методика обробки експериментальних даних дозволяє наочно описати, запропонувати пояснення і прогнозувати можливість технологічного застосування потоку релятивістських електронів з енергією 5 MeV для підвищення ударної в'язкості сталі 45ХН2МФА.

2. Зміна радіаційно-механічних властивостей 45ХН2МФА при технологічному застосуванні електронів з енергією $\cong 5 \text{ MeV}$ є істотно нелінійним. З ростом дози опромінення спостерігається декілька ділянок зміни радіаційно-механічних властивостей металопрокату.

3. Потрібне проведення додаткового експериментального дослідження властивостей 45ХН2МФА при опроміненні електронами з енергією $\cong 5 \text{ MeV}$ у області яскраво виражених перехідних процесів ($3,4 \cdot 10^{15} \leq \Phi_e \leq 6,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) і в діапазоні прогнозованого підвищення ударної в'язкості 45ХН2МФА ($1 \cdot 10^{16} \leq \Phi_e \leq 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$).

Бібліографічний перелік

1. Форенталь М. В. Динамика деформирования и разрушения пластин при высокоскоростном нагружении ударниками со сложной структурой : автореф. дис. ... кандидата технических наук. Специальность : 01.02.06 – динамика, прочность машин, приборов и аппаратуры / Юж.-Ур. гос. ун-т. Челябинск, 2010. 174 с.

2. Бабинец А. А. Материалы для индивидуальной бронезащиты : обзор / А. А. Бабинец, И. А. Рябцев, А. И. Панфилов. *Автоматическая сварка*. 2018. № 8. С. 45–50. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/as2018.08.07>

3. Алексенцева С. Е. Ударно-волновые процессы взаимодействия высокоскоростных элементов с конденсированными средами : дис. ... доктора технических наук. Специальность : 01.04.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» / Самарский государственный технический университет. Самара, 2015.

4. Поболь И. Л. Методы высокоэнергетической обработки материалов. Опыт освоения в промышленности. *Вестник Брестского государственного технического университета*. 2018. № 4. С. 64–68

5. Бобровский, Н. М. Инновационные технологии механической обработки деталей машин поверхностно-пластическим деформированием : учеб. пособие / Н. М. Бобровский, И. Н. Бобровский. Тольятти : Изд-во ТГУ, 2013. 80 с.

6. Морев А.А. Способы объёмного упрочнения породоразрушающего инструмента и оценка перспективности их дальнейших исследований / А.А. Морев, С.Я. Рябчиков. *Горный информационно-аналитический бюллетень* : научно-технический журнал. 2014. С. 96–101. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/sposoby-obemnogo-uprochneniya-porodorazrushayuschego-instrumenta-i-otsenka-perspektivnosti-ih-dalneyshih-issledovaniy-1>
7. Industrial Radiation with Electron Beams and X-rays. *International Irradiation Association*. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://iiaglobal.com/uploads/documents/Industrial_Radiation_eBeam_Xray.pdf
8. Industrial Accelerators and Their Applications / edited by Robert W. Hamm and Marianne E. Hamm. California, USA : R&M Technical Enterprises, 2012. Chapt. 7. Pp. 311.
9. Биткін С.В. Фізико-технологічні проблеми впровадження радіаційних процесів в металургійне виробництво / С.В. Биткін, С.Є. Донець, О.О. Ісаєнко, В.В. Литвиненко, П.О. Фролов. *Журнал фізики та інженерії поверхні*. 2017, Т. 2, № 4, С. 254–260.
10. Влияние радиационно-технологической обработки низкоуглеродистых сталей на их физико-механические свойства / С.В. Быткин, А.А. Исаенко, В.В. Литвиненко, М.В. Авраменко. *Металургія*. 2017. Вип. 1(37). С. 59–65.
11. Ходырев А.И. Компьютерное моделирование работы оборудования с применением пакета MathCAD : учебное пособие по дисциплине «Основы компьютерного моделирования». М. : РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017. 139 с.
12. Кирсанов В.В. Радиационные дефекты и связанные с ними эффекты. *Соросовский образовательный журнал*. 2001. Т. 7. № 10, С. 88–93.
13. Конструкционные материалы для транспортных средств специального назначения : учеб. пособие / О.В. Чудина, М.П. Малиновский. М. : МАДИ, 2020. 232 с.
14. Чудина, О.В. Выбор материалов и методов упрочнения деталей транспортного машиностроения : учеб. пособие / О.В. Чудина, Г.В. Гладова. М. : МАДИ, 2015. 120 с.
15. Пашаев А.М. Авиационное материаловедение : учебник для вузов / А.М. Пашаев, А.Х. Джанахмедов, Т.Г. Джаббаров. Баку : АПОСТРОФ, 2016. 656 с.
16. Зоря И.В. Взаимодействие примесных атомов лёгких элементов (С, N, О, Н) с дефектами кристаллической решётки в ГЦК металлах на примере Ni, Ag, Al : дис. ... доктора физико-математических наук : спец. 01.04.07 – физика конденсированного состояния / Алтайский гос. технич. университет им. И.И. Ползунова, Сибирский гос. индустриальный университет. Барнаул, 2020.
17. Бараз, В.Р. Физические основы упрочнения и разрушения материалов : учебное пособие / В.Р. Бараз, М.А. Филиппов. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. 192 с.
18. Veiga R.G.A., Goldenstein H., Perez M., Becquart C.S.. Monte Carlo and molecular dynamics simulations of screw dislocation locking by Cottrell atmospheres in low carbon Fe-C alloys. *Scripta Materialia*. 2015. Vol. 108. Pp. 19–22.

References

1. Forental M.V. Dynamics of deformation and destruction of plastins at a high-speed ladening shock-workers with a difficult structure : abstract of thesis of dissertation candidate of engineering sciences. Speciality : 01.02.06 – “Dynamics, durability of machines, devices and apparatus” / South.-Ur. state un-t. Chelyabinsk, 2010. 174 p.
2. Babinets A.A. Materials for individual to the armour of defence : review / A.A. Babinets, I.A. Ryabtsev, A.I. Panfilov. *The Automatic Welding*. 2018. № 8. Pp. 45–50. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/as2018.08.07>.
3. Aleksentseva S.E. Shock-wave processes of co-operation of high-speed elements with the condensed environments : dissertation doctors of engineering sciences. Speciality : 01.04.17 – “Chemical physics, burning and explosion, physics of the extreme states of substance” / Samara state technical university. Samara, 2015
4. Pobol A.L. Methods of high-energy treatment of materials. Mastering experience is in industry. *Announcer of the Brest state technical university*. 2018. № 4. Pp. 64–68.
5. Bobrovsky, N.M. Innovative technologies of tooling of details of machines superficially – by a flowage : studies. manual / N.M. Bobrovsky, I.N. Bobrovsky. Tolyatti : TSU Publishing House, 2013. 80 p.

6. Morev A.A. Methods by volume work-hardening of breed of destroying instrument and estimation of perspective of their further researches / A.A. Morev, C. I. Hazelhens. *Mountain informatively-analytical bulletin* : scientific and technical magazine. 2014. Pp. 96–101 [Electronic resource] Access mode: <https://cyberleninka.ru/article/n/sposoby-obemnogo-uprochneniya-porodorazrushayuschego-instrumenta-i-otsenka-perspektivnosti-ih-dalneyshih-issledovaniy-1>
7. Industrial Radiation with Electron Beams and X-rays. *International Irradiation Association*. [Electronic resource]. Access mode: http://iiaglobal.com/uploads/documents/Industrial_Radiation_eBeam_Xray.pdf
8. Industrial Accelerators and Their Applications / edited by Robert W. Hamm and Marianne E. Hamm. California, USA : R&M Technical Enterprises, 2012. Chapt. 7. Pp. 311.
9. Bytkin S.V. Physico-technological problems of introduction of radiation processes in the metallurgical production / S.V. Bytkin, S.I. Donets, O.O. Isaenko, V.V. Litvinenko, P.O. Frolov. *Magazine of physics and engineering of surface*. 2017. Vol. 2. № 4. Pp. 254–260.
10. Influence of radiation-technological treatment of low-carbon steels on their physicomechanical properties / of S.V. Bytkin, A.A. Isaenko, V.V. Litvinenko, M.V. Avramenko. *Metallurgy*. 2017. Vol. 1(37), Pp. 59–65.
11. Khodyrev A.I. Computer design of work of equipment with the use of package of MathCAD : the Train aid on discipline of “Basis of computer design”. M. : RSU of oil and gas (NIU) of the name of I.M. Gubkina, 2017. 139 p.
12. Kirsanov V.V. The Radiation defects and effects related to them. *Sorosovsky educational magazine*. 2001. Vol. 7. № 10, C. 88–93.
13. Construction materials for the transport vehicles of the special setting : studies. manual / O.V. Chudina, M.P. Malinovsky. M. : MADI, 2020. 232 p.
14. Chudina, O.V. Choice of materials and methods of work-hardening of details of a transport engineer : studies. manual / O.V. Chudina, V. Gladova. M. : MADI, 2015. 120 p.
15. Pashaev A.M. Aviation materials science : textbook for the institutes/ A.M. Pashaev, A.Kh. Dzhankhmedov., T. Dzhabbarov. Baku: APOSTROPHE, 2016. 656 p.
16. Zorya I.V. Co-operating of admixture atoms of easy elements (C, N, O, H) with the defects of crystalline grate in ПЦК metals on the example of Ni, Ag, Al : dissertation doctors of physical and mathematical sciences. Special : 01.04.07 – “Physics of the condensed state” / Altaian state tech university the name of I.I. Polzunova, Siberian state industrial university. Barnaul, 2020.
17. Baraz, B. Physical bases of work-hardening and destruction of materials : train aid / B. Baraz, M.I. Filippov. Ekaterinburg : Ural, 2017. 192 p.
18. Veiga R.G.A., Goldenstein H., Perezb M., Becquart C.S.. Monte Carlo and molecular dynamics simulations of screw dislocation locking by Cottrell atmospheres in low carbon Fe-C alloys. *Scripta Materialia*. 2015. Vol. 108. Pp. 19–22.

Bytkin Sergey, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporozhe National University
Krytskaya Tatiana, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporozhe National University
Lytvynenko Vladimir, Doctor of Technical Sciences, Institute of Electrophysics and Radiation Technologies NAS

MODELING OF NONLINEAR CHANGE OF RADIATION-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF STEEL 45XH2MΦA AT TECHNOLOGICAL IRRADIATION WITH RELATIVISTIC ELECTRONS

A technique for processing experimental data (modeling of individual sections of the dose dependence using MathCAD and OriginPRO) was proposed for a clear description and prediction of the possibility of technological application of a flow of relativistic electrons with an energy of $\cong 5$ MeV to increase the impact strength (KCU) of 45KhN2MFA. It was shown that the change in the radiation-mechanical properties is essentially nonlinear. With an increase in the radiation dose, several areas of change in the physical (radiation-mechanical) properties of rolled metal was observed. The obtained results were explained using generally accepted theoretical concepts. At radiation doses $\Phi_e \leq 5 \cdot 10^{14}$ cm⁻² no significant changes in the physical

properties of steel were observed. In the range $5 \cdot 10^{14} < \Phi_e \leq 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ the numerical value of $\sigma_{0,2}$ was growing and KCU was decreasing, the rates of their change are opposite (have different signs with practical equality of amplitudes). The σ_B change rate in this interval was insignificant. At $4 \cdot 10^{15} < \Phi_e \leq 4,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ the process of the impact strength reducing of the metal with an increase in its strength was expressed especially clearly. It seems that the process of KCU, $\sigma_{0,2}$, σ_T change is associated with the interaction of point radiation defects (vacancies, prevailing in the conditions of thermal equilibrium) and impurity atmospheres of dislocations. Near the dislocation, there is a cluster of impurity atoms, fixed (segregated) on dislocations, forming the Cottrell atmosphere. Reducing the concentration of interstitial carbon surrounding the dislocation allows vacancies accumulating during irradiation to "dissolve" segregated impurities (not only carbon, but also alloying). The "explosive" nature of the KCU change at $\Phi_e 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and corresponding rapid change of $\sigma_{0,2}$, σ_T suggest the separation of dislocations from the impurity atmosphere and the creation of conditions for the growth of toughness with an increase in the radiation dose.

Keywords: relativistic electrons, dose dependence, impact strength, modeling

Стаття надійшла: 20.10.2021 р.

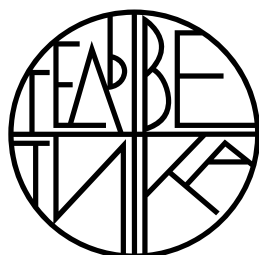
Наукове видання

МЕТАЛУРГІЯ

2021
Випуск 2

Технічне редагування
Комп'ютерна верстка та макетування

Т. Шутова
І. Стратій



Г Е Л Ь В Е Т И К А
В И Д А В Н И Ч И Й Д І М

WWW.HELVETICA.UA

Підписано до друку 23.12.2021 р. Формат 60x84/8.
Папір офсетний. Гарнітура Times. Цифровий друк.
Ум. друк. арк. 17,67. Наклад 300. Замовлення № 0222/050.
Віддруковано з готового оригінал-макета.

Видавництво і друкарня – Видавничий дім «Гельветика»
69002, Україна, м. Запоріжжя, вул. Олександрівська, 84, оф. 414
Тел.: +38 (048) 709 38 69, +38 (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08
E-mail: mailbox@helvetica.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 6424 від 04.10.2018 р.