

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Запорізький національний університет

МЕТАЛУРГІЯ

Випуск 1

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»
2022

*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 № 5 від 22.12.2022 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)

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

Скачков В.О., д-р техн. наук, професор (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя), головний редактор

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)

Чейлітко 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

Карпенко Г.В., канд. техн. наук, доцент

*Друкується за рішенням Вченої ради Запорізького національного університету
(протокол № 5 від 22.12.2022 р.)*

М 54 **МЕТАЛУРГІЯ** / Гол. ред. В. О. Скачков. – Запоріжжя : Видавничий дім «Гельветика», 2022. – Вип. 1. – 94 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 покриття 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. 27. Табл. 15. Бібліогр. 131 назв.

УДК 669.1+669.2/8
ББК 34.3

© Автори статей, 2022

© Запорізький національний університет, 2022

ЗМІСТ

Биткін С.В., Критська Т.В. Моделювання розкислення сталі з використанням Mn, Si, Al у обчислюваному середовищі MathCAD із застосуванням різних методів візуалізації розрахункових результатів.....	4
Скачков В.О., Григор'єв Д.С., Карпенко Г.В. Економічна оцінка інноваційного розвитку виробництва губчастого феровольфраму у вітчизняній металургії.....	16
Воробйов П.О. Вплив вмісту дискретних волокон у епоксидному зв'язувачі на показники адгезійної та когезійної міцності покриттів.....	21
Соценко В.В. Фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних композитів, наповнених дисперсними частками окситетрацикліну.....	30
Якущенко С.В., Браїло М.В., Зінченко С.М., Сапронова А.В., Клементьєв І.Є. Підвищення експлуатаційних характеристик елементів транспортних засобів за рахунок застосування наповнених епоксикомпозитів.....	38
Соценко В.В., Сапронова А.В., Юренін К.Ю., Агеєнко Є.О. Фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних композитів, наповнених наносріблом.....	47
Сапронов О.О., Воробйов П.О., Сапронова Л.О., Браїло В.В. Вплив вмісту органічних волокнистих добавок природного і синтетичного походження на властивості епоксидних захисних покриттів.....	56
Кириченко О.Г., Шайтанов І.В. Особливості застосування печей постійного струму у феросплавному виробництві.....	67
Критська Т.В., Небеснюк О.Ю., Ніконова А.О., Ніконова З.А. Впровадження технології використання некондиційних напівпровідникових структур для виготовлення сонячних елементів.....	75
Прутцьков Д.В., Кириченко О.Г. Дослідження технології виплавки технічного кремнію з використанням відходів карбідів кремнію.....	81
Григор'єв Д.С., Скачков В.О., Карпенко Г.В. Методичні засади оцінювання економічної ефективності утилізації рідкісних металів із техногенних відходів спеціальних сталей.....	87

Биткін Сергій Віталійович, здобувач, кандидат технічних наук, доцент, ORCID: 0000-0003-3583-3371

Критська Тетяна Володимирівна, доктор технічних наук, професор, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-001-6933-0460

МОДЕЛЮВАННЯ РОЗКИСЛЕННЯ СТАЛІ З ВИКОРИСТАННЯМ Mn, Si, Al У ОБЧИСЛЮВАНОМУ СЕРЕДОВИЩІ MathCAD ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ РІЗНИХ МЕТОДІВ ВІЗУАЛІЗАЦІЇ РОЗРАХУНКОВИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Для моделювання розкислювання стали традиційними домішками (Mn, Si, Al) запропонована методика використання MathCAD, що включає різні елементи розрахунку і візуалізації отриманих результатів. Методом обчислювального експерименту показано, що при введенні розкислювача, R, тобто збільшенні [R], відбувається нелінійне зменшення концентрації розчиненого кисню [O] і модуля чисельного значення $(d[O])/dR$. Аналіз характеру зміни швидкості реакції розкислювання, $d/dR(d[O])/dR$, вказує на існування концентрації R, при якій спостерігається «злам» залежності (виявлене зниження кута нахилу функції $d/(dR)(d[O])/dR=f([R])$), тобто яскраво виражене зменшення зміни швидкості зниження концентрації [O]. Іншими словами, починаючи з певного значення [R], збільшення концентрації розкислювача не ефективно. Запропоновані оптимальні розрахункові концентрації розкислювачів. Гранично необхідними концентраціями розкислювачів [mass%], при яких швидкість зменшення змісту розчиненого в сталі [O] практично дорівнює нулю, являються: [Mn] $\approx 0,85$; [Si] $\approx 3,35$; [Al] $\approx 0,05$. Технологічну концентрацію [Al], ймовірно, можна зменшити до $\sim 0,015\%$ (точка «зламу»), що теоретично дозволить зменшити [O] до $\sim 1,7 \cdot 10^{-3}$ ppm при $t \cong 1600$ °C. Обґрунтоване припущення, що для розкислення сталі з використанням кремнію оптимальною є концентрація [Si] $\cong 0,5\%$. Для марганцю такий підхід не представляється прийнятним, для слабого розкислювача недоцільно використовувати другу точку «зламу», оскільки при концентрації [Mn] $\sim 0,207\%$ у розрахунковому експерименті спостерігається [O] $\sim 0,2\%$, а якщо застосувати чисельне значення [Mn] $\sim 0,85\%$ то розрахункове значення [O] $\sim 0,05\%$, тобто у чотири рази менше. Запропонована методика моделювання дозволяє визначити гранично допустиму концентрацію розчиненого в металі кремнію [Si], використовуюваного для його розкислювання, яка відповідає його концентрації, при якій спостерігається прояв зміни напряму реакції зв'язування [O] відповідно до принципу Ле Шательє – Брауна. При [Si] $\cong 3,35$ mass % швидкість розкислення практично дорівнює нулю. Зміна (збільшення) концентрації [Si] призводить до зміщення рівноваги у напрямі, що протидіє зробленій зміні, а саме: збільшення концентрації розкислювача призводить до зростання швидкості збільшення концентрації кисню.

Ключові слова: моделювання, обчислювальний експеримент, MathCAD, розкислення, оптимальна концентрація розкислювача

Постановка проблеми у загальному вигляді. Проведення попереднього аналітичного та/або чисельного моделювання металургійних фізико-технологічних процесів [1], що протікають у високотемпературному або іншому агресивному середовищі, дозволяє проводити обмежену кількість дорогих експериментальних досліджень з метою оптимізації виробничого процесу [2]. Математичне моделювання завжди виконується при досить великих припущеннях, тому при застосуванні існуючих математичних моделей для розрахунків неможливо врахувати всі особливості складних фізичних процесів [3].

Підтвердження відповідності розрахунків реальному протіканню досліджуваного фізичного явища проводиться експериментально або шляхом порівняння отриманих результатів з даними, представленими в довідковій літературі. Можливість активного використання аналітичних методів обумовлена можливістю застосування пакетів для математичних обчислень, наприклад, Statistica, MatLab, MathCAD, Maple, Mathematica та ін. [4]. В той же час, практичне застосування розрахунково-аналітичних методів не отримало досить широкого поширення у виробничій практиці [5], тому актуальною є розробка прикладних методів розрахунку характеристик технологічних процесів з використанням програм, які можуть бути застосовані технологами в умовах промислового підприємства.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Моделювання не є розвитком (удосконаленням) теорії або заміною експерименту, це специфічна міждисциплінарна форма отримання прикладних (емпіричних) наукових знань [6], що припускає використання значних обчислювальних ресурсів. Більшість реальних технологічних процесів і математичних моделей, що відповідають їм, не лінійна, як і рівняння, що однозначно описують об'єкт моделювання (математична постановка завдання моделювання). По суті, найбільш правильним підходом є застосування моделювання як обчислювального експерименту, що частково замінює дорогий і складний (як організаційно, так і технічно) технологічний експеримент. З використанням методів, вживаних прикладною математикою, специфіка розробки і застосування моделей для вирішення прикладних завдань в різних областях дуже докладно проаналізована в [7; 8]. Для проведення моделювання розроблена велика кількість різних математичних пакетів; порівняльний аналіз їх переваг і недоліків, сфер застосування—окреме дослідницьке завдання. З точки зору рішення прикладних розрахункових завдань заводськими технологами переважно використати одну з найпопулярніших математичних систем—MathCAD, що має, з точки зору рішення практичних завдань інженера-технолога, фактично необмежений набір інструментальних, інформаційних і графічних засобів. Це ефективно і відносно просте універсальне обчислювальне середовище, яке спочатку створювалося для чисельного вирішення математичних завдань, у тому числі з використанням інструментів символічної математики, вбудованої системи автоматичного перерахунку одиниць вимірів, зручної системи візуального представлення результатів розрахунку. Важливою перевагою пакету є доступність в мережі інформаційних і навчальних матеріалів різної складності [9; 10]. Показана можливість спільного практичного використання прикладних пакетів STATISTICA, MathCAD для попередньої оцінки ефективності застосування нового технологічного рішення, зокрема, проведений статистичний аналіз експериментальних даних по експериментально-дослідній плавці 09Г2Д із застосуванням феросилікоалюмінія [11].

Виділення невирішених науково-технічних завдань. У роботі [12] проведений термодинамічний розрахунок процесів розкислювання сталі с застосуванням Mn, Si і Al з використанням пакету MathCAD, але використана обмежена методика його застосування (використовується тільки двовимірний графік, не розглядається можливість застосування проекцій поверхні, що відбиває концентрацію розчиненого в сталі кисню як функції двох змінних (температури металу і концентрації розкислювач), не наводяться тексти програм (лістингів), що виключає практичне застосування технологами запропонованих алгоритмів розрахунків.

Метою цієї роботи є підтвердження можливості практичного застосування технології проведення розрахунків із застосуванням MathCAD для вирішення завдань оптимізації традиційного розкислювання сталі із застосуванням Mn, Si і Al.

Виклад основного матеріалу. З точки зору застосування обчислювальних пакетів і розрахункових методів зручне застосування керівництв з детальним описом модельованих процесів, наприклад [13]. Для розрахунку залежності концентрації розчиненого в сталі кисню [O], при розкислюванні Mn при різній температурі використовуємо рівняння, приведені в [14], записані у формі, прийнятій в MathCAD (лістинг 1).

$Mn + 1/2 O_2 = MnO$ - власне процес розкислення

$$\Delta G0_MnO(T_steel) := -95400 + 19.7 \cdot (T_steel)$$

$Mn = [Mn]$ реакція розчинення марганцю в сталі

$$\Delta G0_Mn_Mn_in_steel(T_steel) := 1320 - 9.35 \cdot (T_steel)$$

$1/2 O_2 = [O]$

$$\Delta G0_O2_O_in_steel(T_steel) := -28000 - 0.69 \cdot T_steel$$

$$\Delta G0_in_steel_deoxidation_by_Mn(T_steel) := \Delta G0_MnO(T_steel) - \Delta G0_Mn_Mn_in_steel(T_steel) - \Delta G0_O2_O_in_steel$$

$$e0Mn := -0.021$$

$$f0(Mn_cont) := 10^{e0Mn \cdot Mn_cont}$$

$$KMn(T_steel) := 10^{\frac{-\Delta G0_in_steel_deoxidation_by_Mn(T_steel)}{2.3 \cdot Universal_gas_constant \cdot T_steel}}$$

$$Oxygen_in_steel(Mn_cont, T_steel) := \frac{1}{Mn_cont \cdot f0(Mn_cont) \cdot KMn(T_steel)}$$

$$t_steel := 1400, 1400 + 25.. 1800$$

$$Oxygen_in_steel_t_steel(Mn_cont, t_steel) := \frac{1}{Mn_cont \cdot f0(Mn_cont) \cdot KMn(t_steel + 273.15)}$$

$$Oxygen_t_steel(Mn_cont, t_steel) := CreateMesh(Oxygen_in_steel_t_steel, 0.1, 2.5, 1450, 1750, 20)$$

Лістинг 1 – Рівняння для розрахунку концентрації [O, масовий %] у MathCAD при розкислюванні сталі Mn при різних температурах (°C)

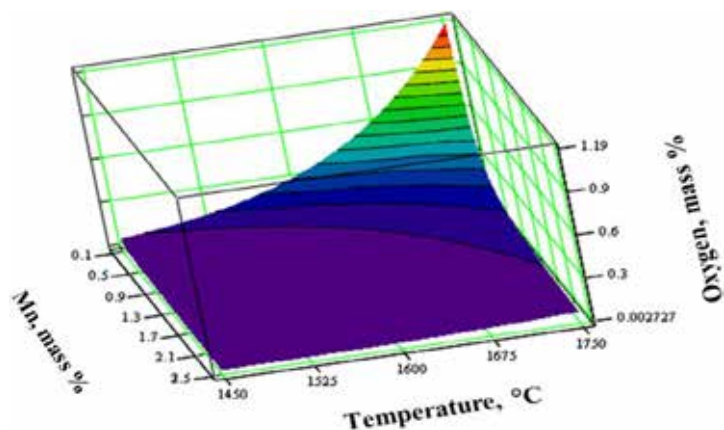
Представлення результатів обчислень у вигляді поверхні дозволяє наочно якісно оцінити поєднання концентрацій Mn і температури розкислювання для досягнення заданої концентрації [O, mass %] (рис. 1).

З точки зору застосування MathCAD для технологічних розрахунків зручно використати двовимірний графік з відображенням функції двох змінних на площині (рис. 2).

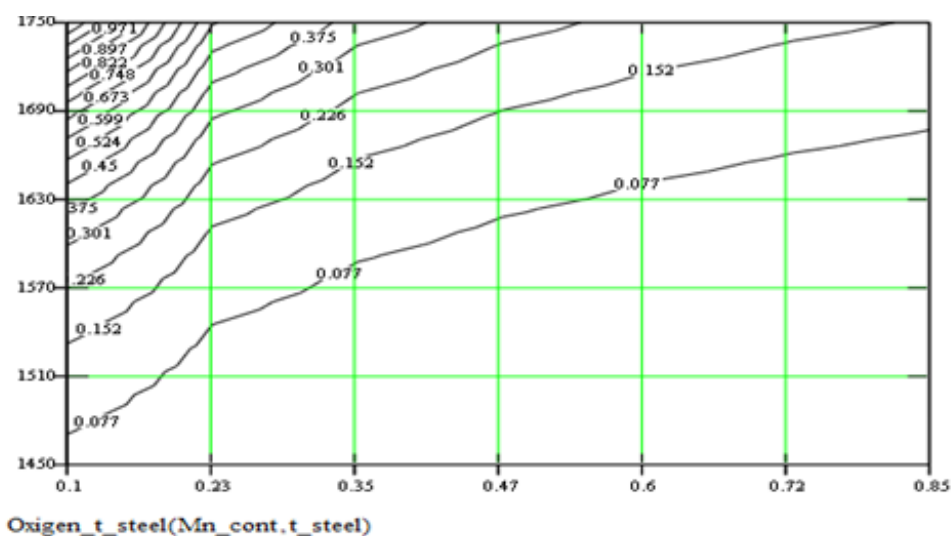
Для оптимізації концентрації Mn, вживаного для розкислювання, розрахуємо швидкість зміни [O] при [Mn], $t \text{ } ^\circ\text{C} = \text{var}$ (рис. 3).

Модель наочно представляє зміну зниження швидкості протікання процесу при $[Mn] \cong 0,154$ і $0,207$ mass %; при $[Mn] \cong 0,85$ mass% швидкість розкислювання практично дорівнює нулю. Аналогічно проводиться розрахунок залежностей зниження [O] при використанні Si як розкислювача (лістинг 2).

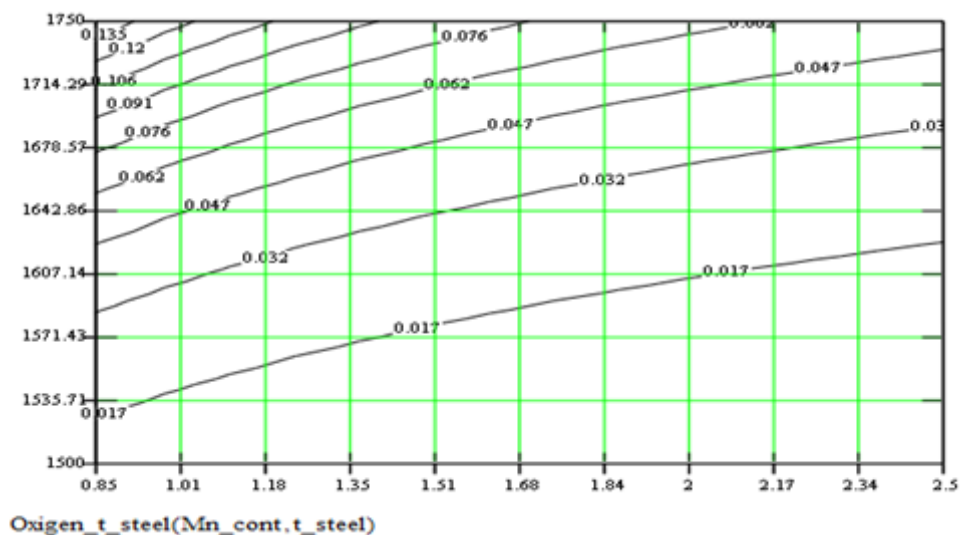
Результати розрахунків наведені на рис. 4.



а



б



в

а – поверхня відгуку $[O] = f([Mn], t \text{ } ^\circ\text{C})$; б, в – лінії рівня для різних діапазонів $[Mn]$ і $t \text{ } ^\circ\text{C}$
 Рисунок 1 – Візуалізація результатів розрахунків концентрації кисню $[O]$, масовий % у сталі при розкислюванні Mn при різних температурах

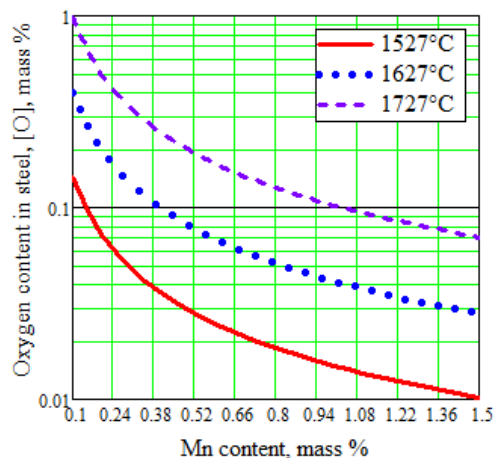
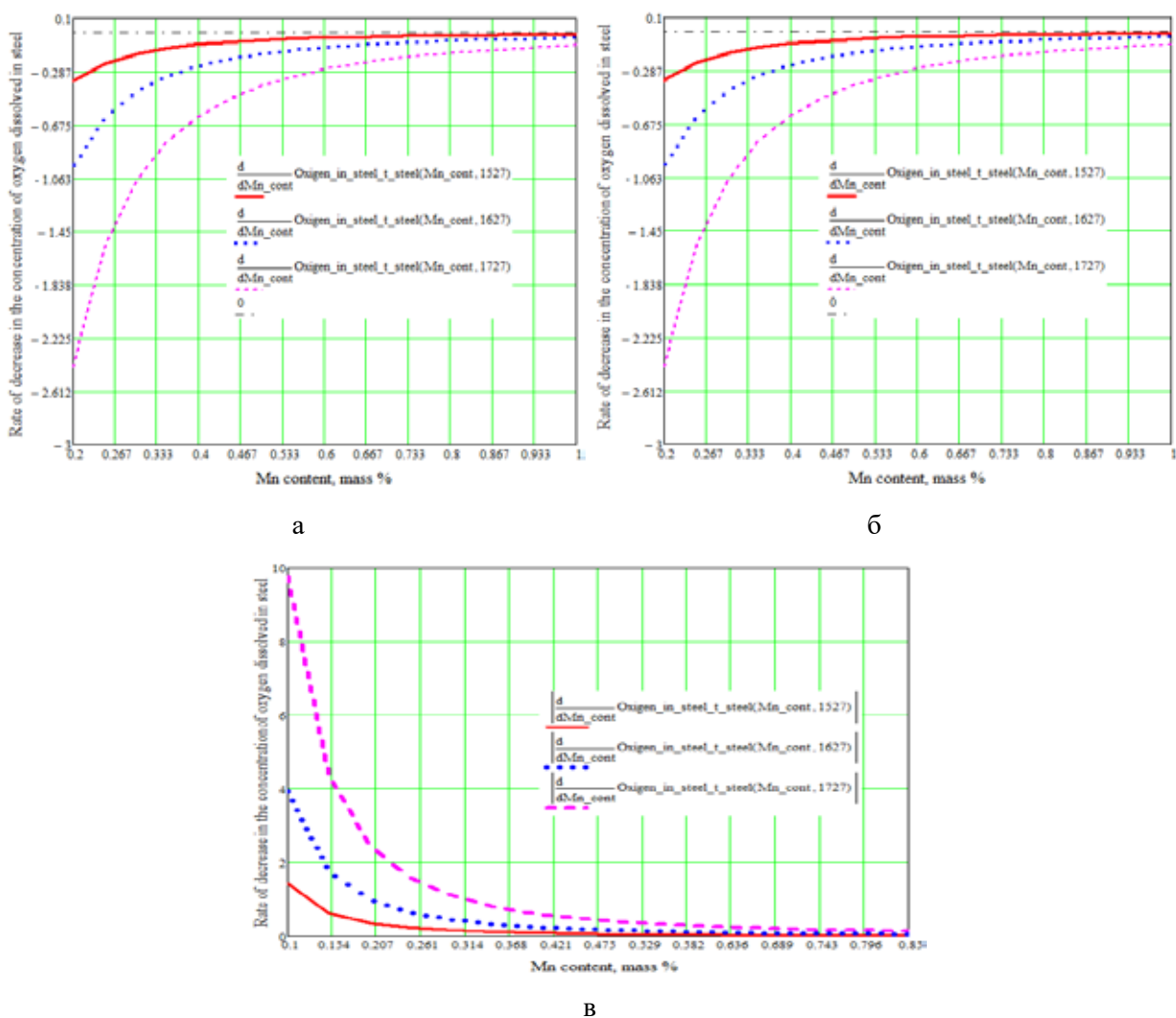


Рисунок 2 – Автоматизована номограма для розрахунку концентрації кисню, розчиненого в сталі [O], mass%, при різному змісті в ній Mn при різних t °C

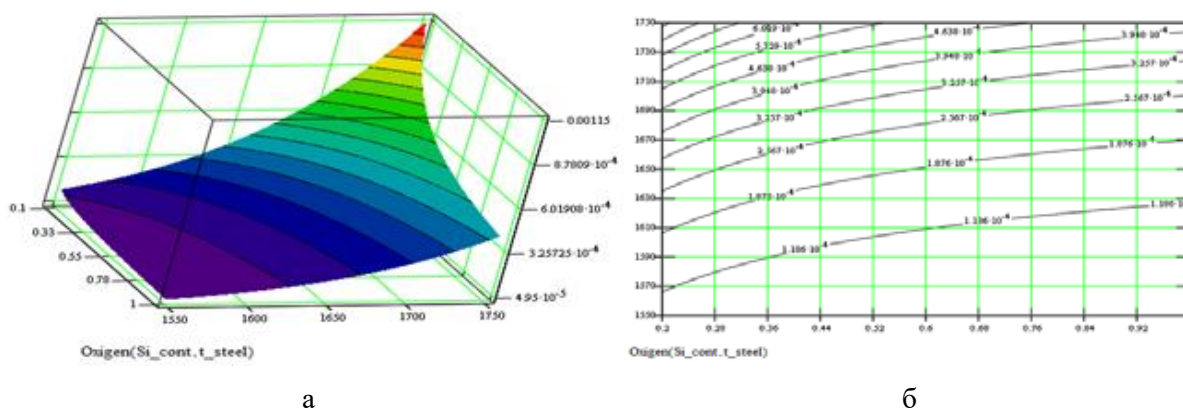


а – зменшення швидкості розкислювання при різних концентраціях Mn і t °C;
б, в – те ж при побудові залежності модулів величини швидкості зменшення [O]
від концентрації [Mn] і t °C

Рисунок 3–Швидкість зміни концентрації розчиненого в сталі кисню

$$\begin{aligned}
 &[\text{Si}] + 2[\text{O}] = \text{SiO}_{2\text{тв.}} \quad \text{- власне процес розклення} \\
 &\Delta G_0_{\text{SiO}_2}(\text{T_steel}) := -215567 + 40.83 \cdot \text{T_steel} \\
 &\text{Si} = [\text{Si}] \quad \text{реакція розчинення Si у сталі} \\
 &\Delta G_0_{\text{Si_Si_in_steel}}(\text{T_steel}) := -31500 - 4.14 \cdot \text{T_steel} \\
 &1/2 \text{O}_2 = [\text{O}] \\
 &\Delta G_0_{\text{O}_2_{\text{O_in_steel}}}(\text{T_steel}) := -28000 - 0.69 \cdot \text{T_steel} \\
 &\Delta G_0_{\text{in_steel_deoxidation_by_Si}}(\text{T_steel}) := \Delta G_0_{\text{SiO}_2}(\text{T_steel}) - \Delta G_0_{\text{Si_Si_in_steel}}(\text{T_steel}) - \Delta G_0_{\text{O}_2_{\text{O_in_steel}}}(\text{T_steel}) \\
 &\text{KSi}(\text{T_steel}) := 10^{\frac{-\Delta G_0_{\text{in_steel_deoxidation_by_Si}}(\text{T_steel})}{2.3 \cdot \text{Universal_gas_constant} \cdot \text{T_steel}}} \\
 &f_0(\text{Si_cont}) := 10^{e_0\text{Si} \cdot \text{Si_cont}} \quad e_0\text{Si} := -0.13 \\
 &\text{Oxygen_cont_in_steel}(\text{Si_cont}, \text{T_steel}) := \left(\frac{1}{\text{Si_cont} \cdot f_0(\text{Si_cont}) \cdot \text{KSi}(\text{T_steel})} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 &\text{Oxygen_in_steel}(\text{Si_cont}, \text{t_steel}) := \sqrt{\frac{1}{\text{Si_cont} \cdot f_0(\text{Si_cont}) \cdot \text{KSi}(\text{t_steel} + 273.1)}} \quad \text{t_steel} := 1500, 1500 + 25..1800 \\
 &\text{T_steel}(\text{t_steel}) := \text{t_steel} + 273.15 \\
 &\text{Oxygen}(\text{Si_cont}, \text{t_steel}) := \text{CreateMesh}(\text{Oxygen_in_steel}, 0.1, 1, 1550, 1750, 50) \quad \text{Si_cont} := 0.1, 0.1 + 0.01..5
 \end{aligned}$$

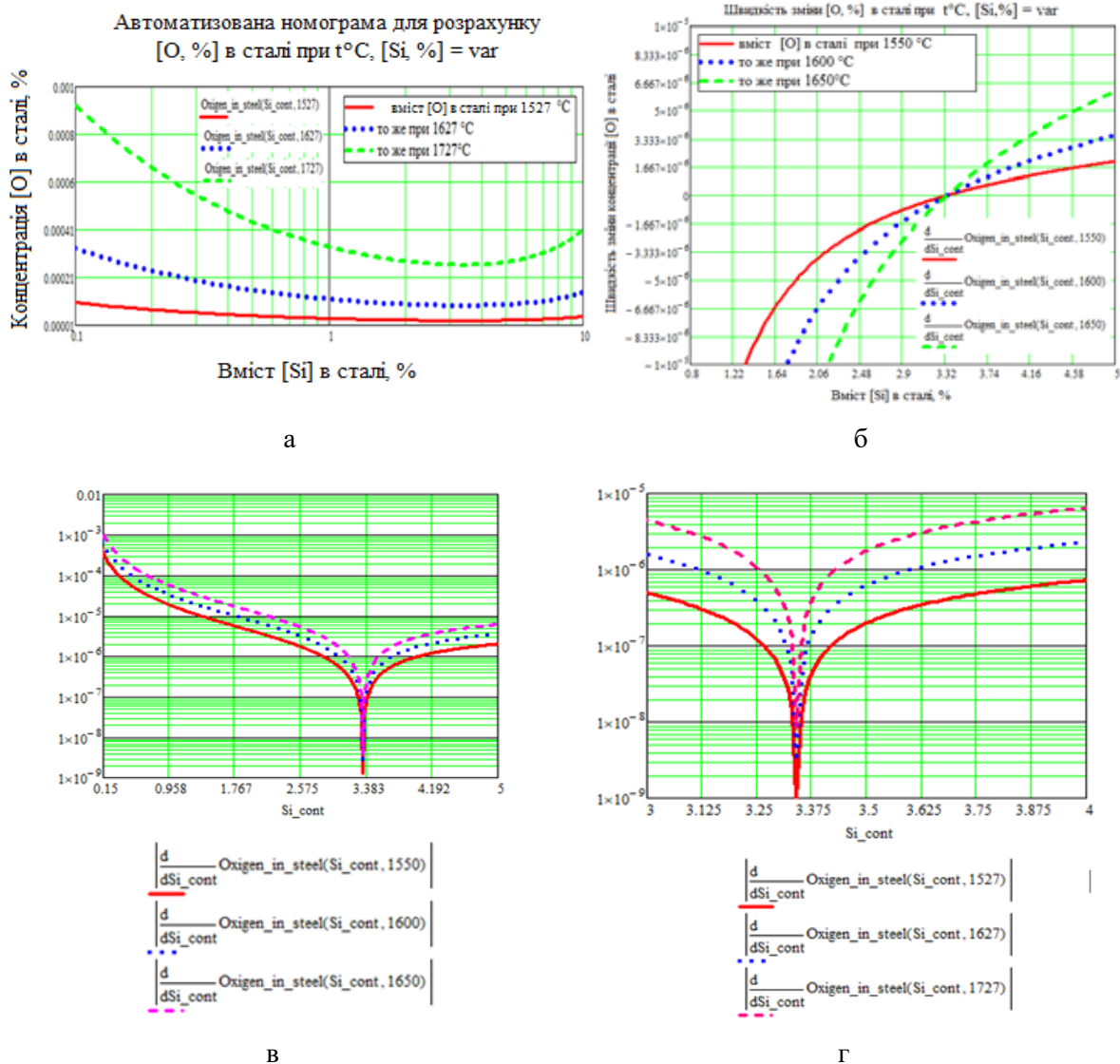
Лістинг 2 – Рівняння для розрахунку концентрації [O, масовий %] у MathCAD при розкислюванні сталі Si при різних температурах (°C)



а – поверхня відгуку [O] = f([Si], t °C); б – лінії рівня для різних чисельних значень [Si] і t °C
Рисунок 4 – Візуалізація результатів розрахунків концентрації кисню [O, масовий %] у сталі при розкислюванні Si при різних температурах

Для оптимізації концентрації Si, вживаного для розкислювання, розрахуємо швидкість зміни [O] при [Si], t °C = var, рис. 5.

Запропонована методика моделювання дозволяє набагато точніше визначити гранично допустиму концентрацію розчиненого в металі кремнію [Si], використовуваного для його розкислювання, яка відповідає його концентрації, при якій спостерігається прояв зміни напряму реакції зв'язування [O] відповідно до принципу Ле Шательє – Брауна. Зміна (збільшення) концентрації [Si] призводить до зменшення рівноваги у напрямі, що протидіє зробленій зміні [15; 16]. Іншими словами, збільшення концентрації розкислювача призводить до зростання швидкості збільшення концентрації кисню.



а – залежність концентрації кисню, розчиненого в сталі [O], mass%, при різному вмісті Si і $t^{\circ}\text{C}$;
 б – зменшення швидкості розкислювання при різних концентраціях Si і $t^{\circ}\text{C}$; в, г – те ж при
 побудові залежності модулів величини швидкості зменшення [O] від концентрації [Si]
 Рисунок 5 – Зміна концентрації розчиненого в сталі кисню при розкислюванні кремнієм

Можливий дещо інший підхід до оцінки швидкості розкислювання сталі кремнієм, залежною від його концентрації, рис. 6. Зміна швидкості зменшення концентрації [O] практично припиняється при $[\text{Si}] \cong 7 \mp 1 \text{ mass } \%$ (рис. 6, а), але з точністю, достатньою для практичного застосування, можна вважати, що для розкислювання оптимальна концентрація $[\text{Si}] \cong 0,5 \text{ mass } \%$ (рис. 6, б)– $[\text{O}] \leq 2 \text{ ppm}$ при 1627°C . Це значення [Si] підтверджується в роботі [17]. При вмісті Si більше 0,5%, в зоні термічного впливу зварного з'єднання утворюється велика кількість мартенситно-аустенітної складової, що призводить до помітного зниження ударної в'язкості і погіршення механічних властивостей зварного шва.

Для розкислювання сталі Al потрібно меншу концентрацію реагенту, рис. 7. Достатній ефект розкислювання проявляється при вмісті Al не менше 0,01%, але при його вмісті більше 0,08% може збільшитися концентрація неметалічних включень у сталі, і, внаслідок цього, знизитися її ударна в'язкість [18].

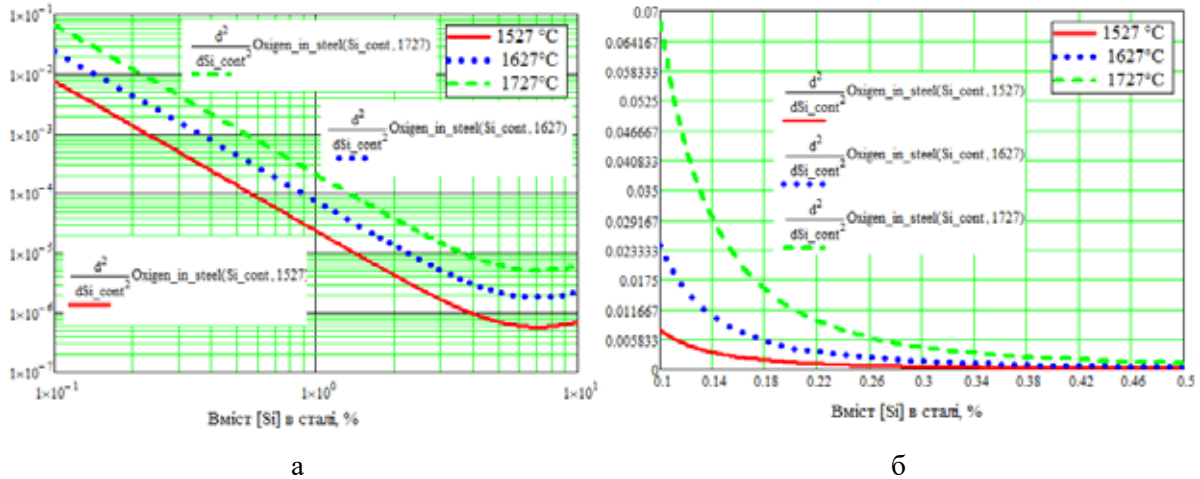
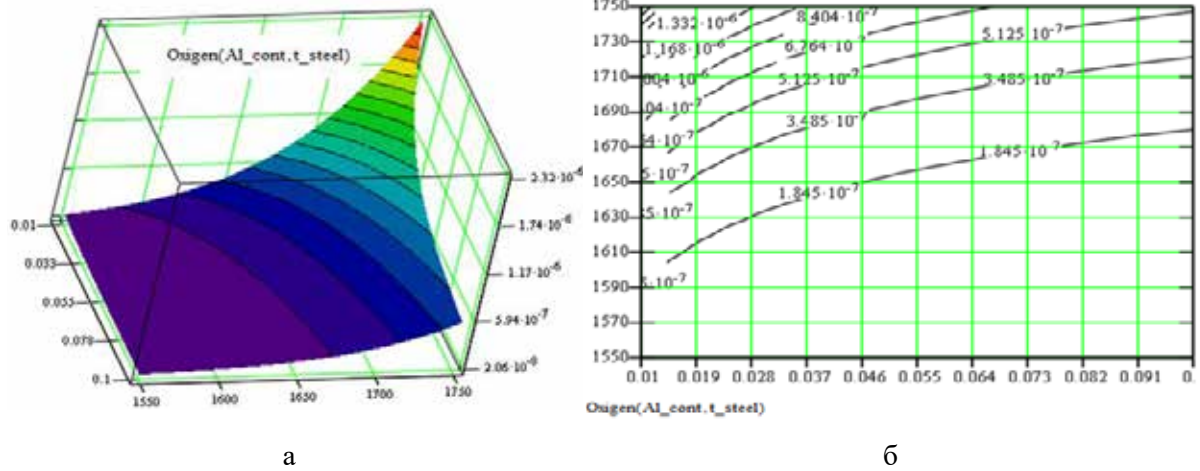


Рисунок 6 – Зміна швидкості зниження концентрації розчиненого в сталі кисню при розкислюванні кремнієм, побудовані в різних координатах: логарифмічна (а) і прямокутна (б) система координат

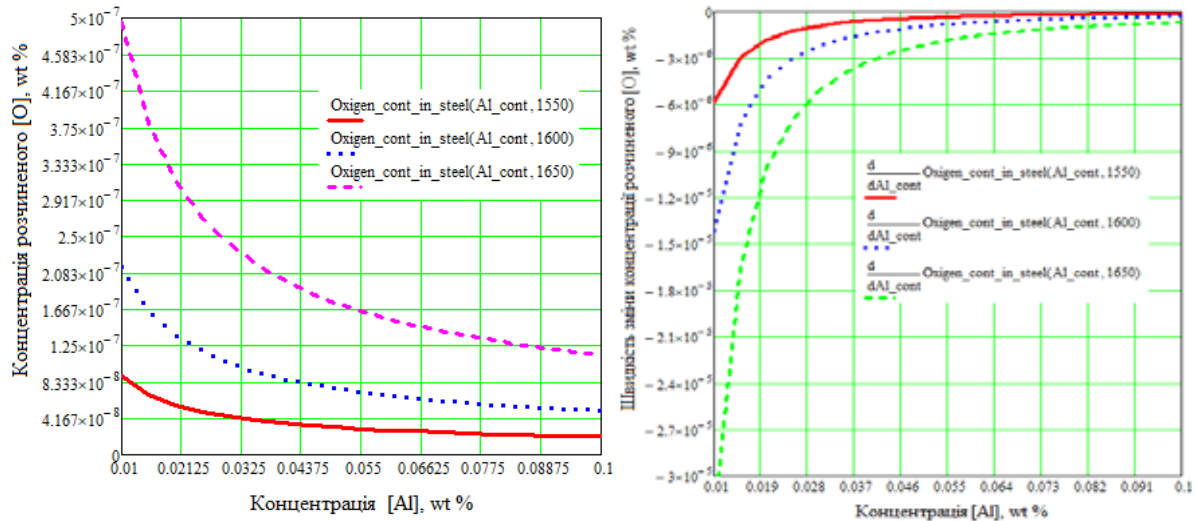


а – поверхня відгуку $[O] = f([Al], t^{\circ}C)$; б – лінії рівня для різних чисельних значень $[Al]$ і $t^{\circ}C$
 Рисунок 7 – Візуалізація результатів розрахунків концентрації кисню $[O]$, масовий% у сталі при розкислюванні Al при різних температурах

Для оптимізації концентрації Al, вживаного для розкислювання, розрахуємо швидкість зміни $[O]$ при $[Al], t^{\circ}C = var$ і залежність зміни швидкості розкислювання від $[Al]$, рис. 8.

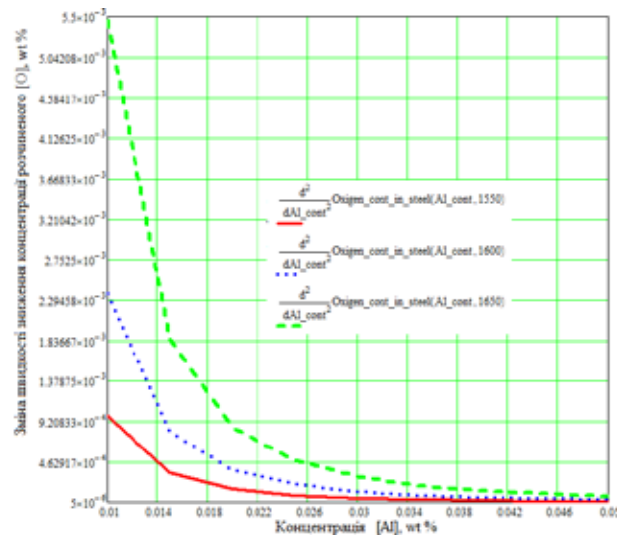
При проведенні моделювання використовується термодинамічний підхід [18; 19], що припускає, що кращим окисником є хімічний елемент, що забезпечує мінімальний вміст розчиненого кисню $[O]$ при власному мінімальному залишковому вмісті в сталі, оскільки продукт реакції розкислювання не повинен залишатися у вигляді неметалічних включень. Крім того, потрібне можливо повніше засвоєння розкислювача, що досягається тільки при високій швидкості реакції зменшення концентрації кисню, такі дані зазвичай відсутні. При введенні додаткової кількості розкислювача, R, тобто збільшенні $[R]$, відбувається нелінійне зменшення концентрації розчиненого кисню $[O]$

і одночасне зменшення чисельного значення (модуля) $\frac{d[O]}{dR}$. Аналіз характеру зміни швидкості реакції розкислювання, $\frac{d}{dR} \frac{d[O]}{dR}$, зокрема на рис. 8, в вказує на існування



а

б



в

а – залежність концентрації кисню, розчиненого в сталі [O], mass %, при різному змісті Al і $t^\circ\text{C}$;

б – зменшення швидкості розкислювання при різних концентраціях Al і $t^\circ\text{C}$;

в – залежність зміни швидкості зменшення [O] від концентрації [Al] і $t^\circ\text{C}$

Рисунок 8 – Зміна концентрації і швидкості зниження концентрації розчиненого в сталі кисню при розкислюванні алюмінієм

концентрації R, при якій спостерігається «злам» залежності (виявлене зниження кута нахилу функції $\frac{d}{dR} \frac{d[O]}{dR} = f([R])$, тобто яскраво виражене зменшення зміни швидкості зниження концентрації [O]. Іншими словами, починаючи з певного значення [R], збільшення концентрації розкислювача не ефективно, не впливає на його засвоєння (низька швидкість реакції розкислення) і домішка, якщо її не передбачається використати як легуючий елемент, стає баластом.

Таким чином, з розрахункової точки зору гранично необхідними концентраціями розкислювачів [mass %], при яких швидкість зменшення змісту розчиненого в сталі [O] практично дорівнює нулю, являються: $[\text{Mn}] \approx 0,85$; $[\text{Si}] \approx 3,35$; $[\text{Al}] \approx 0,05$.

Але технологічну концентрацію [Al], ймовірно, можна зменшити до $\sim 0,015\%$ (точка «зламу» на рис. 8, в), що теоретично дозволить зменшити [O] до $\sim 1,7 \cdot 10^{-3}$ ppm при $t \cong 1600$ °C. Можна зробити обґрунтоване припущення, що для розкислення сталі з використанням кремнію оптимальною є концентрація [Si] $\cong 0,5\%$ (рис. 6, б). Для марганцю такий підхід теж представляється прийнятним, але, скоріш за все, для слабкого розкислювача краще використовувати другу точку «зламу» (рис. 3, в) оскільки при концентрації [Mn] $\sim 0,207\%$ у розрахунковому експерименті спостерігається [O] ~ 20 ppm, рис. 2.

Висновки з проведеного дослідження та перспективи подальшого пошуку. Для моделювання розкислювання сталі традиційними домішками запропонована методика використання MathCAD, що включає різні елементи розрахунку і візуалізації отриманих результатів. Методом обчислювального експерименту показано, що розрахунок оптимального вмісту розкислювача можливий із застосуванням аналізу зміни швидкості зменшення розчиненого у сталі кисню [O]. Ця характеристика має складний характер, спостерігаються її різкі зміни («злами»). Концентрація [R], коли цей ефект спостерігається, теоретично може розглядатися як оптимальна з технологічної точки зору для реагенту, використовуваного для розкислення. Отже, подальшим напрямом дослідження логічно розглядати проведення відповідного експерименту.

Бібліографічний перелік

1. Echterhof, T., Ohno, K.-I., Visuri, V.-V. Modeling and Simulation of Metallurgical Processes in Ironmaking and Steelmaking. *Metals*, 2022. № 12. P. 1185.
2. Kuniharu Ito, Tetsuaki Kurokawa, Masanori Shioya, Hirokazu Kobayashi, Masatoshi Ago, Junichi Mori. Production Planning and Scheduling Technology for Steel Manufacturing Process. *Nippon steel & sumitomo metal technical report*, 2019. No. 121. P. 31–47.
3. Wendelstorf Jens. Metallurgical Process Modelling. *STEELSIM – 2007*. Graz/Seggau, Austria. P. 433–438.
4. Прудковский Б.А. Зачем металлургу математические модели? / Отв. ред. П.И. Полухин. Изд. 3-е. Москва : Издательство ЛКИ, 2010. 200 с.
5. Звонарев С.В. Основы математического моделирования. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. 112 с.
6. Radi Romansky. An Approach for Mathematical Modeling and Investigation of Computer Processes at a Macro Level. *Mathematics*, 2020. № 8. P. 1838.
7. Tilliander A., Ersson M., Jonsson L. and Jönsson P. Fundamental Mathematical Modeling of Metallurgical Processes – Current and Future Situation. Conference : *SCANMET III*, 2008. P. 333–346.
8. Richard Turner. Modeling and Simulation of Metal Processing. *Metals*, 2022. № 12. P. 231.
9. Бахрушин В.С. Математичні основи моделювання систем. Запоріжжя : КПУ, 2009. 224 с.
10. Brent Maxfiel. Engineering With Mathcad. Using Mathcad to Create and Organize Your Engineering Calculations. Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier : Science and Technology Rights Department in Oxford, 2006. 494 p.
11. Биткін С.В., Критська Т.В. Методика статистичної оцінки результатів технологічного експерименту в чорній металургії у середовищі «STATISTICA» та «MathCAD». *Металургія*. Запоріжжя : ЗДІА, 2020. Вип. 1. С. 103–109.
12. Казаков А.А., Рябошук С.В. Физико-химические основы сталеплавильных процессов. Санкт-Петербург : Издательство Политехнического университета, 2013. 44 с.
13. Seshadri Seetharaman. Fundamentals of metallurgy. Cambridge England : Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2005. 589p.
14. Дильдин А.Н., Соколова Е.В. Теория металлургических процессов. Челябинск : Изд. ЮУрГУ, 2007. 33 с.
15. Юсупходжаев Анвар Абдуллаевич, Хожиев Шохрух Тошпулатович, Мирзажоннова Саодат Бакиджановна. Анализ состояния системы в металлургии : монография. LAP LAMBERT Academic Publishing (brand of OmniScriptum S.R.L. Str. Armeneasca 28/1, office 1 Chisinau, MD-2012, Republic of Moldova), 2020. 179 с.

16. Shamsuddin M. Physical Chemistry of Metallurgical Processes. *The Minerals, Metals & Materials Society*. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA. Copyright, 2016. 617 p.

17. Яковлев Д.С. Повышение качества сварных соединений электросварных труб при использовании порошковых проволок : дис. ... канд. техн. наук : спец. 05.02.10 – сварка, родственные процессы и технологии. Южно-Уральский государственный университет. Челябинск, 2016.

18. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva, Flávio Beneduce Neto, Roberto Ribeiro de Avillez. Liquid iron deoxidation by aluminum: a brief review of experimental data and thermodynamic description. *Tecnologia em metalurgia, materiais e mineraçao*. São Paulo, 2015. v. 12, n. 4. P. 267–273.

19. Ghosh Ahindra, Chatterjee Amit. Ironmaking and Steelmaking. *Theory and Practice*. PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2008. P. 472.

References

1. Echterhof, T., Ohno, K.-I., Visuri, V.-V. Modeling and Simulation of Metallurgical Processes in Ironmaking and Steelmaking. *Metals*, 2022. № 12. P. 1185.

2. Kuniharu Ito, Tetsuaki Kurokawa, Masanori Shioya, Hirokazu Kobayashi, Masatoshi Ago, Junichi Mori. Production Planning and Scheduling Technology for Steel Manufacturing Process. *Nippon steel & sumitomo metal technical report*, 2019. No. 121. P. 31–47.

3. Wendelstorf Jens. Metallurgical Process Modelling. *STEELSIM – 2007*. Graz/Seggau, Austria. P. 433–438.

4. Prudkovsky B.A. Why does a metallurgist need mathematical models? / Ed. P.I. Polukhin. Ed. 3rd. Moscow : LKY Publishing House, 2010. 200 p.

5. Zvonarev S.V. Fundamentals of mathematical modeling. Ekaterinburg : Izd-vo Ural. University, 2019. 112 p.

6. Radi Romansky. An Approach for Mathematical Modeling and Investigation of Computer Processes at a Macro Level. *Mathematics*, 2020. № 8. P. 1838.

7. Tilliander A., Ersson M., Jonsson L. and Jönsson P. Fundamental Mathematical Modeling of Metallurgical Processes – Current and Future Situation. Conference : *SCANMET III*, 2008. P. 333–346.

8. Richard Turner. Modeling and Simulation of Metal Processing. *Metals*, 2022. № 12. P. 231.

9. Bakhrushin V.E. Mathematical foundations of system modeling. Zaporizhzhia : KPU, 2009. 224 p.

10. Brent Maxfiel. Engineering With Mathcad. Using Mathcad to Create and Organize Your Engineering Calculations. Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier : Science and Technology Rights Department in Oxford, 2006. 494 p.

11. Bytkin S.V., Krytskaja T.V. The methodology of statistical evaluation of the results of a technological experiment in ferrous metallurgy in the “STATISTICA” and “MathCAD” environment. *Metallurgy*. Zaporizhzhia : ZDIA, 2020. Is. 1. P. 103–109.

12. Kazakov A.A., Ryaboshuk S.V. Physical and chemical foundations of steelmaking processes. St. Petersburg : Polytechnic University Publishing House, 2013. 44 p.

13. Seshadri Seetharaman. Fundamentals of metallurgy. Cambridge England : Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2005. 589p.

14. Dyldin A.N., Sokolova E.V. Theory of metallurgical processes. Chelyabinsk : Izd. SUU, 2007. 33 p.

15. Yusuphodzhaev Anvar Abdullaevich, Khozhiev Shokhrukh Toshpulatovych, Myrzazhonova Saodat Bakidzhanovna. Analysis of the state of the system in metallurgy : monograph. LAP LAMBERT Academic Publishing (brand of OmniScriptum S.R.L. Str. Armeneasca 28/1, office 1 Chisinau, MD-2012, Republic of Moldova), 2020. 179 c.

16. Shamsuddin M. Physical Chemistry of Metallurgical Processes. *The Minerals, Metals & Materials Society*. Publ. by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA. Copyright, 2016. 617 p.

17. Yakovlev D.S. Improving the quality of welded joints of electrowelded pipes when using flux-cored wires : diss. ... candidate technician of science : specialty 05.02.10 – quarrel, related processes and technologies. South Ural State University. Chelyabinsk, 2016.

18. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva, Flávio Beneduce Neto, Roberto Ribeiro de Avillez. Liquid iron deoxidation by aluminum: a brief review of experimental data and thermodynamic description. *Tecnologia em metalurgia, materiais e mineraçao*. São Paulo, 2015. v. 12, n. 4. P. 267–273.

19. Ghosh Ahindra, Chatterjee Amit. Ironmaking and Steelmaking. *Theory and Practice*. PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2008. P. 472.

Bytkin Serhii, recipient, candidate of technical sciences, associate professor, ORCID: 0000-0003-3583-3371
Kriytska Tetyana, doctor of technical sciences, professor, Zaporizhia National University, ORCID: 0000-001-6933-0460

**SIMULATION OF STEEL OXIDATION
USING Mn, Si, Al IN THE COMPUTING ENVIRONMENT OF MathCAD
USING DIFFERENT METHODS OF VISUALIZING CALCULATION RESULTS**

For modeling the deoxidation of traditional impurities (Mn, Si, Al), a method of using MathCAD is proposed, which includes various elements of calculation and visualization of the obtained results. It is shown by the method of a computational experiment that when the deoxidizer, R, is introduced, that is, an increase in [R], there is a nonlinear decrease in the concentration of dissolved oxygen [O] and the modulus of the numerical value $(d[O])/dR$. Analysis of the nature of the change in the deoxidation reaction rate, $d/dR(d[O])/dR$, indicates the existence of a concentration R at which a “break” in the dependence is observed (a decrease in the slope of the function $d/(dR)(d[O])/dR=f([R])$), that is a pronounced decrease in the rate of change in the concentration [O]. In other words, starting from a certain value of [R], increasing the deoxidizer concentration is not effective. Optimal calculated concentrations of deoxidizers are proposed. The marginally necessary concentrations of deoxidizers [mass %], at which the rate of reduction of the content of [O] dissolved in steel is practically zero, are: [Mn] ≈ 0.85 ; [Si] ≈ 3.35 ; [Al] ≈ 0.05 . The technological concentration of [Al] can probably be reduced to $\sim 0.015\%$ (the “break-even” point), which theoretically allows [O] to be reduced to $\sim 1.7 \cdot 10^{-3}$ ppm at $t \cong 1600$ °C. It is reasonable to assume that for deoxidation for steel using silicon, the optimal concentration is [Si] $\cong 0.5\%$. For manganese, this approach is not acceptable, for a weak deoxidizer, it is impractical to use the second “break” point, because at a concentration of [Mn] $\sim 0.207\%$, [O] $\sim 0.2\%$ is observed in the calculation experiment, and if we apply the numerical value [Mn] $\sim 0.85\%$, then the calculated value [O] $\sim 0.05\%$, that is, four times less. The proposed modeling technique makes it possible to determine the maximum allowable concentration of dissolved in metal silicon [Si] used for its deoxidation, which corresponds to its concentration, at which a change in the direction of the binding reaction [O] is observed according to the principle of Le Chatelier – Brown. At [Si] $\cong 3.35$ mass %, the rate of deoxidation is practically zero. A change (increase) in the concentration of [Si] leads to a disturbance of the equilibrium in the direction opposing the change made, namely: an increase in the concentration of the deoxidizer leads to an increase in the rate of increase in the concentration of oxygen.

Keywords: modeling, computational experiment, MathCAD, deoxidation, optimal deoxidizer concentration

Стаття надійшла до редакції 23.01.2022 р.

Скачков Віктор Олексійович, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-4447-4641

Григор'єв Дмитро Станіславович, аспірант, Класичний приватний університет

Карпенко Ганна Володимирівна, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-3504-0283

ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА ІННОВАЦІЙНОГО РОЗВИТКУ ВИРОБНИЦТВА ГУБЧАСТОГО ФЕРОВОЛЬФРАМУ У ВІТЧИЗНЯНІЙ МЕТАЛУРГІЇ

У роботі досліджено одержання нового легуючого матеріалу на основі вольфраму методами порошкової металургії, Проведені розрахунки та економічні оцінки виробництва та використання губчастого феровольфраму для легування спеціальних сталей. Розроблений технологічний регламент виробництва губчастого феровольфраму дозволяє його використання у якості легуючого матеріалу. Проведена оцінка економічної ефективності та визначені основні фактори які впливають на неї. До факторів, які чинять вплив на економічну ефективність, слід віднести: виключення використання в якості відновника кошовних порошоків кремнію та алюмінію та заміни їх вуглецевмісними відходами; виключення операції поділення плавлених злитків, які знижують собівартість переділу відновлення рідких концентратів. При використанні губчастого вольфраму в якості легуючого матеріалу скорочується час розчинення вольфраму в розплаві, що знижує втрати вольфраму та інших легуючих елементів і розкислювачів та підвищує продуктивність основних металургійних агрегатів. Всі ці фактори знижують собівартість плавильного переділу. У роботі виконана оцінка економічної ефективності при одержанні губчастого феровольфраму і його використанні при виплавці швидкоріжучої сталі Р6М5 у дуговій електропечі ДСВ-25. При використанні нового легуючого матеріалу як легуючої добавки в розплав сталі одержують розвиток такі фактори як зниження видаткових коефіцієнтів на переділ плавки по вольфраму, хрому, молібдену й ванадію за рахунок зниження окисного потенціалу розплаву сталі, питомої витрати технологічної енергії при підвищенні швидкості засвоєння вольфраму розплавом сталі в 5–7 разів у порівнянні зі стандартним плавленням феровольфрамом й ін.

Ключові слова: губчастий феровольфрам, ступінь засвоєння елементів, собівартість, ціна, ефективність, економія.

Вступ. Існуючі технології вуглецевої та алюмотермічної плавки отримання металів на основі молібдену й вольфраму трансформуються у вітчизняні методи порошкової металургії й отримують свій подальший розвиток [1–3]. Одержувані продукти того ж призначення володіють якісно новими, наперед заданими, технологічними властивостями, що підтверджують передові наукові розробки у вітчизняній і закордонній практиці [2; 4; 5]. Удосконалюються технологічні параметри одержання губчастих легуючих матеріалів й їхні якісні характеристики [6]. Підтверджена їх висока економічна ефективність одержання й використання в сталеплавильному виробництві спеціальних сталей [7; 8]. Це свідчить про необхідність розвитку даного напрямку в металургії рідких і тугоплавких легуючих матеріалів, що безсумнівно вплине на підвищенні ефективності сталеплавильного виробництва [9].

Постановка завдання. У даній роботі ставиться завдання поглиблення досліджень у напрямку одержання нового легуючого матеріалу на основі вольфраму методами порошкової металургії, а конкретні задачі даної частини роботи полягають в аналізі,

розрахунках та економічній оцінці виробництва та використання губчастого феровольфраму для легування спеціальних сталей.

Результати дослідження. Розроблений технологічний регламент виробництва губчастого феровольфраму з наперед завданими споживчими властивостями, його використання, у якості легуючого матеріалу виявили ряд факторів, котрі не враховувались при оцінці економічної ефективності, як при виробництві, так і в області використання. До числа таких факторів, які отримали розвиток у технічному рішенні ресурсо- та енергозбереження і які чинять вплив на її ефективність, слід віднести: виключення використання в якості відновника кошовних порошків кремнію та алюмінію та заміни їх вуглицевовмісними відходами; виключення операції поділення плавлених злитків на більш дрібні шматки й інше, які знижують собівартість переділу відновлення рідких концентратів. При використанні губчастого вольфраму в якості легуючого матеріалу різко скорочується час розчинення вольфраму в розплаві, що суттєво знижує вигар вольфраму та інших легуючих елементів і розкислювачів та суттєво підвищує продуктивність основних металургійних агрегатів, що в кінцевому рахунку знижує собівартість плавильного переділу. У дійсній роботі виконана оцінка наскрізної економічної ефективності при одержанні губчастого феровольфраму і його використанні при виплавці швидкоріжучої сталі Р6М5 у дуговій електропечі ДСВ-25.

У розрахунках враховані такі фактори як зниження собівартості одержання нового матеріалу за зниженням енергетичних витрат на технологію відновлення вольфрамового концентрату, використання технології дешевих і розповсюджених відновлювачей, зменшення втрат за рахунок сублімації вищих оксидних з'єднань і підвищення виходу придатного. При використанні нового легуючого матеріалу як легуючої добавки в розплав сталі одержують розвиток такі фактори як зниження видаткових коефіцієнтів на переділ плавки по вольфраму, хрому, молібдену й ванадію за рахунок зниження окисного потенціалу розплаву сталі, питомої витрати технологічної енергії при підвищенні швидкості засвоєння вольфраму розплавом сталі в 5–7 разів у порівнянні зі стандартним плавленим феровольфрамом й ін.

Таким чином, дане конкретне технічне рішення по використанню губчастого феровольфраму як легуючого матеріалу по визначенню його економічної доцільності вимагає використання не тільки загальних рекомендацій, але й обліку оригінальних критеріїв зіставлення. До числа таких критеріїв ставиться розрахунок балансів по елементах, внесеним й засвоюваним при виплавці сталі, і порівняння витрати елемента заданого шихтою з вмістом його в готовому металі (величина, зворотна коефіцієнту засвоєння).

У цих умовах кращим є розрахунок з використанням вище названих коефіцієнтів для визначення балансу шихтових матеріалів по плавкам, проведеним по базовій і по технологіях. При виконанні розрахунків використовувалася методика, яка описана в роботі [7], з конкретизацією відповідних коефіцієнтів. За результатами впровадження технологій виробництва й використання губчастого феровольфраму ФВГ його рекомендується застосовувати замість плавленого феровольфраму марок ФВ70, ФВ75, ФВ65 за ДСТ 17293-82 і вольфрамового концентрату за ДСТ 213-73 марок КШ, КШ1, КМШ1–КМШ3.

Ціна оксидного молібденового (вольфрамового) концентрату (вихідна сировина для виробництва ФВГ), по даним Лондонської біржі металів і досвіду маркетингових операцій на вітчизняних заводах спеціальної сталей на червень 2022 р., з урахуванням ПДВ, становила 22,42–22,84 дол. США за 1 кг вольфраму у концентраті. Для розрахунку прийнята ціна 22,63 дол./кг (середнє значення). Видатковий коефіцієнт вольфрамового концентрату КШ1 дорівнює 1,07–1,09 кг на 1 кг W у ФВГ. Умовно ціни ФВ70 і ФВГ дорівняли до ціни 40,92 дол./г (ціна на червень 2022 р.). Собівартість переділу

металізації в процесі виробництва губчастого феровольфраму прийнято 550 дол. на 1 т ФВГ з вмістом 60% W.

Тоді на базовий вміст 100% W буде витрачено $\frac{550}{60} \cdot 100 = 916,67$ дол./т.

З урахуванням видаткового коефіцієнта $916,67 \cdot (1,07 - 1,09) = 980,83 - 999,17 =$
 $= 1000 - 1050$ дол./т.

Повна собівартість виробництва губчастого феровольфраму у ФВГ в перерахуванні на базовий вміст 100% W складе $22,63 + \frac{1050}{1000} = 23,68$ дол./т.

Прибуток від виробництва й реалізації нового легуючого матеріалу на основі вольфраму складе:

$$П = \sum_{i=1}^n (C_i - C_i) \cdot Q_i, \quad (1)$$

де C_i – ціна 1 кг вольфраму в стандартному й губчастому феровольфрамі по курсу LME; C_i – повна собівартість виробництва губчастого феровольфраму в перерахунку на базовий вміст 100% W; Q_i – обсяг виробництва на 1000 кг.

$$П = (40,92 - 23,68) \cdot 1000 = 17240 \text{ дол./т.}$$

Узагальнені показники виплавки швидкоріжучої сталі із застосуванням обпаленого вольфрамового концентрату (КШИ), стандартного плавленого феровольфраму ФВ70 і губчастого феровольфраму ФВГ, узяті з використанням 66,3 т ФВГ і видаткових коефіцієнтів до й після впровадження нової технології.

1. Економія коштів за рахунок зниження витрати легуючих елементів на 1 т сталі Р6М5К5 при виплавці в дуговій печі ДСВ – 25 розрахована по формулі:

$$\mathcal{E}_i = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\beta_1} \cdot \gamma_1 \cdot C_1 + \frac{z_1 - z_2}{\beta_2} \cdot \gamma_2 \cdot C_2 + \frac{l_1 - l_2}{\beta_3} \cdot \gamma_3 \cdot C_3 + \frac{\xi_1 - \xi_2}{\beta_4} \cdot \gamma_4 \cdot C_4 + \frac{m_1 - m_2}{\beta_5} \cdot \gamma_5 \cdot C_5, \quad (2)$$

де $\eta_1, z_1, l_1, \xi_1, m_1$ – витрати хрому, молібдену й ванадію на тону рідкої сталі при виплавці із КШИ, кг; $\eta_2, z_2, l_2, \xi_2, m_2$ – витрати хрому, молібдену й ванадію на тону рідкої сталі при виплавці із ФВГ, кг; $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$ – частка хрому, молібдену й ванадію відповідно у феросплавах; $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, \gamma_5$ – засвоєння хрому, молібдену, ванадію, вольфраму й кобальту з феросплавів; C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 – вартість ферохрому, феромолібдену, ферованадію, феровольфраму й кобальту металевого відповідно дол./кг.

$$\mathcal{E} = \frac{53,41 - 45,88}{0,74} \cdot 0,94 \cdot 1,40 + \frac{64,33 - 58,67}{0,63} \cdot 0,96 \cdot 87,00 + \frac{29,33 - 25,84}{0,36} \cdot 0,82 \cdot 45,00 +$$

$$+ \frac{64,31 - 58,20}{0,74} \cdot 0,98 \cdot 40,50 + \frac{66,72 - 65,39}{0,99} \cdot 0,99 \cdot 6,95 = 1544,48 \text{ дол./т сталі.}$$

2. Витрати по збільшенню вартості ФВГ по відношенню із КШИ:

$$Z_1 = Z_2 \cdot (C_2 - C_3), \quad (3)$$

де Z_2 – витрати вольфраму, кг/т; C_2 – вартість ФВГ, дол./кг W; C_3 – вартість КШ1, дол./кг W.

$$Z_1 = 23,44 \cdot (40,92 - 22,63) = 428,72 \text{ дол./т сталі.}$$

3. Витрати по збільшенню вартості ФВГ стосовно феровольфраму:

$$Z_2 = (Z_2 - Z_4) \cdot (C_2 - C_4), \quad (4)$$

де Z_2 – витрати ФВГ, кг/т; Z_4 – витрати КШ1, кг/т; C_2, C_4 – вартість ФВГ і ФВ70, дол./кг W.

$$Z_2 = (24,04 - 23,44) \cdot (40,92 - 40,92) = 0.$$

4. Сумарна ефективність при використанні ФВГ разом із КШ1 й ФВ70 становить $\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_1 - \mathcal{Z}_1 - \mathcal{Z}_2 = 1544,48 - 428,72 - 0 = 1115,76$ дол./м сталі.

Округлено 1100 дол./т сталі.

5. Економічний ефект від використання 1000т губчастого феровольфраму становить $\mathcal{E}_3 = (1100 \cdot 1000) / 24,04 = 45757$ дол.

Висновки. Розроблено технологію одержання й використання губчастого феровольфраму методом порошкової металургії, що відрізняється від традиційних феросплавів на основі вольфраму металокерамічної плавки гнучкістю й економічністю. Розрахована на використання відносно дешевих і розповсюджених відновлювачів, і одержанням продукту з якісно новими технологічними властивостями: швидкістю засвоєння вольфраму в розплаві сталі в 5–7 разів вище чим зі стандартного аналога. Це дозволяє знизити вигар інших елементів з розплаву сталі на 4–7% (молібдену, хрому, ванадію). Виконані розрахунки економічної ефективності використання нового легуючого підтверджують високу ефективність і перспективність розширення обсягів впровадження.

Бібліографічний перелік

1. Острик П.Н., Гасик М.М., Пирог В.Д. Металлургия губчатых и порошковых лигатур. Киев : Техника, 1992. 128 с.
2. Григорьев С.М., Акименко В.Б., Попов А.Н. [и др.]. Получение металлизированного молибденового концентрата брикетированной шихты и его использование при выплавке стали. *Сталь*. Москва : Интермет Инжиниринг, 1983. № 8. С. 79–81.
3. Авторское свидетельство № 977510. Способ получения металлизированных молибден и/или вольфрамсодержащих концентратов / П.Н. Острик, А.Н. Попов, С.М. Григорьев [и др.]. № 3312571 / 22-02. Заявл. 30.11.82. Бюл. № 49. С. 102.
4. Карпунина М.С., Москаленко А.С., Григорьев С.М. [и др.]. Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого вольфрама. *Сталь*. Москва : Интермет Инжиниринг, 1999. № 11. С. 33–36.
5. Карпунина М.С., Москаленко А.С., Григорьев С.М. [и др.]. Математическая модель термодинамического равновесия в системе W O - C применительно к технологии губчатого вольфрама. *Сталь*. Москва : Интермет Инжиниринг, 1999. № 12. С. 31–34.
6. Григорьев С.М., Григорьев Д.С. Снижение примесей в металлизированном вольфрамовом концентрате. *Сталь*. Москва : Интермет Инжиниринг 2002. № 10. С. 43–46.
7. Пивень А.Н., Григорьев С.М. Эффективность ресурсосбережения при использовании молибденсодержащих материалов. *Цветные металлы*. Москва : Издательский дом «Руда и металлы», 1992. № 11. С. 10–12.
8. Григорьев С.М. Технично-економічні показателі розвитку металургії губчатих н порошкових лигатур На прикладі металлизированного молибденового концентрата. *Черные металлы*. Москва : Издательский дом «Руда и металлы», 2005. № 3. С. 26–29.
9. Григор'єв С.М. Економічна стратегія й тактика ресурсо- і енергозбереження в металургії тугоплавких матеріалів. *Металургія*. Запоріжжя : ЗГІА, 1998. Вип. 1. С. 17–23.

References

1. Ostriuk P.N., Gasik M.M., Pirog V.D. Metallurgy of spongy and powder ligatures. Kyiv : Technique, 1992. 128 p.
2. Hrigoriev S.M., Akimenko V.B., Popov A.N. [and etc.]. Obtaining metallized molybdenum concentrate of briquetted charge and its use in steel smelting. *Steel*. Moscow : Internet Engineering, 1983. No. 8. P. 79–81.
3. Author's certificate No. 977510. Method for obtaining metallized molybdenum and/or tungsten-containing concentrates / P.N. Ostryk, A.N. Popov, S.M. Hrigoriev [and ect.]. No. 3312571 / 22-02. Appl. 11/30/82. Bull. No. 49. P. 102.
4. Karpunina M.C., Moskalenko A.S., Hrigoriev S.M. [and etc.]. Thermodynamic analysis and mathematical modeling in relation to the technology of obtaining spongy tungsten. *Steel*. Moscow : Internet Engineering, 1999. No. 11. P. 33–36.

5. Karpunina M.S., Moskalenko A.S., Hrigoriev S.M. [and etc.]. Mathematical model of thermodynamic equilibrium in the system WO - C in relation to the technology of spongy tungsten. *Steel*. Moscow : Intermet Engineering, 1999. No. 12. P. 31–34.
6. Hrigoriev S.M., Hrigoriev D.S. Reduction of impurities in metallized tungsten concentrate. *Steel*. Moscow : Intermet Engineering, 2002. No. 10. P. 43–46.
7. Piven A.N., Hrigoriev S.M. Efficiency of resource saving when using molybdenum-containing materials. *Nonferrous metals*. Moscow : Publishing House “Ore and Metals”, 1992. No. 11. P. 10–12.
8. Hrigoriev C.M. Technical and economic indicators of the development of metallurgy of spongy and powder ligatures On the example of metallized molybdenum concentrate. *Black metals*. Moscow : Publishing House “Ore and Metals”, 2005. No. 3. P. 26–29.
9. Hrigoriev S.M. Economic strategy and tactics of resource and energy saving in the metallurgy of refractory materials. *Metallurgy*. Zaporizhzhya : ZGIA, 1998. № 1. P. 17–23.

Skachkov Viktor, professor, doctor of technical sciences, Zaporizhzhya National University, ORCID: 0000-0002-4447-4641

Hrigoriev Dmytro, graduate student, Classical Private University

Karpenko Anna, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-3504-0283

ECONOMIC ASSESSMENT OF THE INNOVATIVE DEVELOPMENT OF SPONGE FERROTUNGSTEN PRODUCTION IN DOMESTIC METALLURGY

The paper examines the production of a new alloying material based on tungsten by powder metallurgy methods. Calculations and economic evaluations of the production and use of spongy ferrotungsten for alloying special steels are carried out. The developed technological regulations for the production of spongy ferrotungsten allow its use as an alloying material. An assessment of economic efficiency was carried out and the main factors influencing it were determined. To the factors that influence economic efficiency, it should be attributed: the exclusion of the use of precious silicon and aluminum powders as a reducing agent and their replacement with carbon-containing waste; elimination of the operation of dividing molten ingots, which reduces the cost of redistribution of recovery of liquid concentrates. When spongy tungsten is used as an alloying material, the dissolution time of tungsten in the melt is reduced, which reduces losses of tungsten and other alloying elements and deoxidizers and increases the productivity of the main metallurgical units. All these factors reduce the cost of smelting redistribution. The work evaluates the economic efficiency of obtaining spongy ferrotungsten and its use in the smelting of high-speed steel P6M5 in an electric arc furnace DSV-25. When using a new alloying material as an alloying additive in the steel melt, such factors as a decrease in the expenditure coefficients for the redistribution of the melt into tungsten, chromium, molybdenum, and vanadium due to a decrease in the oxidation potential of the steel melt, the specific consumption of technological energy with an increase in the absorption rate of tungsten by the steel melt in 5–7 times compared to standard fused ferrotungsten, etc.

Keywords: spongy ferrotungsten, degree of assimilation of elements, cost, price, efficiency, economy

Стаття надійшла до редакції 15.02.2022 р.

Воробйов Павло Олександрович, аспірант, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0003-4120-2023

ВПЛИВ ВМІСТУ ДИСКРЕТНИХ ВОЛОКОН У ЕПОКСИДНОМУ ЗВ'ЯЗУВАЧІ НА ПОКАЗНИКИ АДГЕЗІЙНОЇ ТА КОГЕЗІЙНОЇ МІЦНОСТІ ПОКРИТТІВ

Для формування епоксикомпозитних матеріалів використовували епоксидний діановий зв'язувач марки ЕД-20. Для зшивання епоксидного зв'язувача використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА, що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах ($q = 10$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20). Для підвищення показників адгезійної і когезійної міцності використано суміш дискретних волокон з параметрами: $l = 15 \dots 30$ мм, $d = 20 \dots 25$ мкм, що містить 52% бавовни, 48% поліестеру. У роботі співставлено результати дослідження адгезійної міцності при відриві, залишкових напружень та аналізу поверхні руйнування адгезійного з'єднання. Показано, що максимальним значенням адгезійної міцності ($\sigma_a = 42,5$ МПа) і мінімальним залишкових напружень ($\sigma_z = 1,5$ МПа) характеризуються матеріали, що містять суміш дискретних волокон за вмісту $q = 0,25$ мас.ч. Для таких плівок характерне когезійне руйнування поверхні адгезійного з'єднання. Це пов'язано із взаємодією амідних і карбонільних груп дискретних волокон із епоксидним зв'язувачем. Проведено комплексні дослідження фізико-механічних властивостей, за результатами яких встановлено оптимальний вміст суміші дискретних волокон у реактопластичній матриці, який становить $q = 0,50 \dots 0,75$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Такі композити характеризуються наступними властивостями: ударна в'язкість – $W = 12,7 \dots 13,2$ кДж/м²; руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{gr} = 56,0 \dots 62,0$ МПа, модуль пружності при згині – $E = 3,15 \dots 3,30$ ГПа. Підвищення показників механічної міцності пов'язано із однорідністю структури полімеру, де наповнювач сприймає максимально можливу частку напруження, і перерозподіляє по об'єму матеріалу. Методом оптичної мікроскопії встановлено в'язкий характер руйнування для композитів з оптимальним вмістом волокнистого наповнювача, що вказує на підвищені показники механічної міцності.

Ключові слова: епоксидний зв'язувач, суміш дискретних волокон, бавовна, поліестер, адгезійна міцність, поверхня руйнування, характер руйнування, оптична мікроскопія

Постановка проблеми. З розвитком індустрії виготовлення полімерних матеріалів та розширенням областей їх застосування висувають підвищені вимоги до властивостей полімерних матеріалів і покриттів на їх основі, особливо тих, які використовують у транспортній галузі. При цьому розширення функціональності полімерних матеріалів можливо за рахунок використання спектру добавок (модифікаторів, наповнювачів, пластифікаторів), що дозволяють отримувати композитні матеріали функціонального призначення і покриттів на їх основі із спектром прогнозованих властивостей [1–3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Авторами праць [4–6] показано, що найпоширенішою речовиною для неметалевого зв'язувача є епоксидна смола. На основі епоксидних смол можливо виготовляти ґрунтівки, шпаклівки, мастики, просочувальні компаунди, герметики, клеї та композиції призначені для ремонтних робіт [7–9]. При цьому їх широкомасштабне виготовлення і застосування у багатьох галузях промисловості пов'язано із однією з переваг – можливістю створення елементів конструкції, захисних покриттів із заданими властивостями. При цьому поліпшити властивості епоксидних композитних матеріалів (КМ) можливо за рахунок введення в об'єм

полімерної матриці різних за фізико-хімічною природою і дисперсністю наповнювачів. Використання волокнистих добавок у якості армуючих матеріалів обумовлено поліпшенням комплексу властивостей при умові раціонального поєднання компонентів. Так, наприклад, армування полімерної матриці високоміцними вуглецевими, борними, органічними, скляними волокнами забезпечує підвищення питомої міцності, жорсткості, що у декілька разів перевищують традиційні метали і сплави, а також підвищення експлуатаційної надійності, корозійної тривкості [10; 11]. Технологічна лінія виробництва полімерних матеріалів, характеризується приблизно триразовою економією енергоресурсів (порівняно з металами і сплавами) на кожен кілограм КМ. Однак, не зважаючи на досягнення у галузі армованих композитних матеріалів, виникає необхідність розроблення нових композитів і покриттів на їх основі, які не поступаються за властивостями і вартістю вітчизняним та зарубіжним аналогам.

Мета роботи – дослідження особливостей впливу дискретного наповнювача у епоксидному зв'язувачі на властивості захисних покриттів.

Методика дослідження. Основним компонентом для зв'язувача при формуванні КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується комплексом покращених властивостей порівняно з іншими відомими реактопластами [1].

Для зшивання епоксидних композицій використовували твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-41-202-78), який дозволяє зшивати матеріали при кімнатних температурах [10; 11].

Як наповнювач використовували суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру: СДВБП (бавовна – 52%, поліестер – 48%) з параметрами $l = 15 \dots 30$ мм, $d = 20 \dots 25$ мкм.

Епоксидний композит, наповнений СДВБП, формували за такою технологією:

- попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури $T = 353 \pm 2$ К і її витримка при даній температурі впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв;
- дозування дискретного наповнювача (СДВБП);
- введення СДВБП у композицію у наступному співвідношенні – 50% добавки у епоксидний зв'язувач, 50% добавки у твердник ПЕПА;
- механічне суміщення олігомеру ЕД-20 і дискретного наповнювача впродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1$ хв;
- ультразвукова обробка (УЗО) композиції впродовж часу $\tau_3 = 1,5 \pm 0,1$ хв;
- охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу $\tau = 60 \pm 5$ хв;
- механічне суміщення твердника ПЕПА і дискретного наповнювача впродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1$ хв;
- ультразвукова обробка (УЗО) композиції впродовж часу $\tau_3 = 1,5 \pm 0,1$ хв;
- суміщення двох композицій (ЕД-20 з дискретним наповнювачем + ПЕПА з дисперсним наповнювачем) впродовж часу $\tau = 5 \pm 0,1$ хв.

Надалі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу $\tau = 12,0 \pm 0,1$ год при температурі $T = 293 \pm 2$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ К/хв до температури $T = 393 \pm 2$ К, витримання КМ впродовж часу $\tau = 2,0 \pm 0,05$ год, повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2$ К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж часу $\tau = 24$ год на повітрі при температурі $T = 293 \pm 2$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Адгезійну міцність (при відриві) до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків

згідно ГОСТу 14760–69. Вимірювали силу відривання клейових з'єднань сталених зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження $v = 10$ Н/с. Діаметр робочої частини сталених зразків при відриві становив $d = 25$ мм.

Залишкові напруження у матриці визначали консольним методом [1]. Покриття товщиною $\delta = 0,3 \dots 0,5$ мм формували на сталевій основі. Параметри основи: загальна довжина $l = 100$ мм; робоча довжина $l_0 = 80$ мм, товщина $\delta = 0,3$ мм.

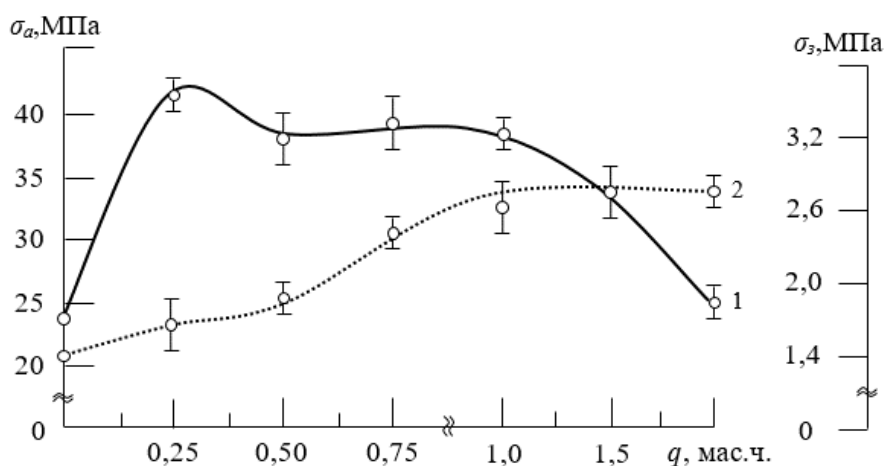
Руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно ASTM D790-03. Параметри зразків: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм.

Ударну в'язкість визначали за методом Шарпі згідно ASTM D6110-18 на маятниковому копрі МК-30 при температурі $T = 298 \pm 2$ К і відносній вологості $d = 50 \pm 5\%$. Використовували зразки розміром $l \times b \times h = (63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм. Відстань між опорами $l = 40 \pm 0,5$ мм.

Відхилення значень при дослідженні показників адгезійних і фізико-механічних властивостей КМ становило 4–6% від номінального.

Дослідження структури (топології) матеріалів проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL-17AT, який обладнаний камерою Levenhuk C310 NG (3,2 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення від $\times 100$ до $\times 1600$ разів. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Levenhuk TourView».

Експериментальні результати дослідження. Попередньо досліджували вплив вмісту СДВБП на адгезійну міцність при відриві (σ_a) і залишкові напруження (σ_s) у КМ. Встановлено, що введення у епоксидний зв'язувач дискретного наповнювача за вмісту $q = 0,25$ мас. ч. забезпечує монотонне підвищення адгезійної міцності при відриві КМ з $\sigma_a = 24,4$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_a = 42,5$ МПа (рис. 1, крива 1).



1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – залишкові напруження (σ_s)
Рисунок 1 – Залежність адгезійної міцності (σ_a , τ) і залишкових напружень (σ_s) КМ від вмісту суміші дискретних органічних волокон

Руйнування такого адгезійного з'єднання приймає когезійний характер (рис. 2, а), що обумовлено значною активністю волокнистої складової. На основі аналізу праці [12] вважали, що співставлення значення адгезійної міцності і характеру відриву адгезійного з'єднання пов'язано із взаємодією амідних і карбонільних груп дискретних волокон із епоксидним олігомером ЕД-20, що у свою чергу забезпечує міцний адгезійний зв'язок із металевою основою. Додатково встановлено, що значення залишкових

напружень є більшими за епоксидну матрицю ($\sigma_3 = 1,4$ МПа), але відносно невисоким – $\sigma_3 = 1,5$ МПа, що позитивно впливає на термін експлуатації покриття.



q , мас.ч.: а – 0,25; б – 0,75; в – 2,0

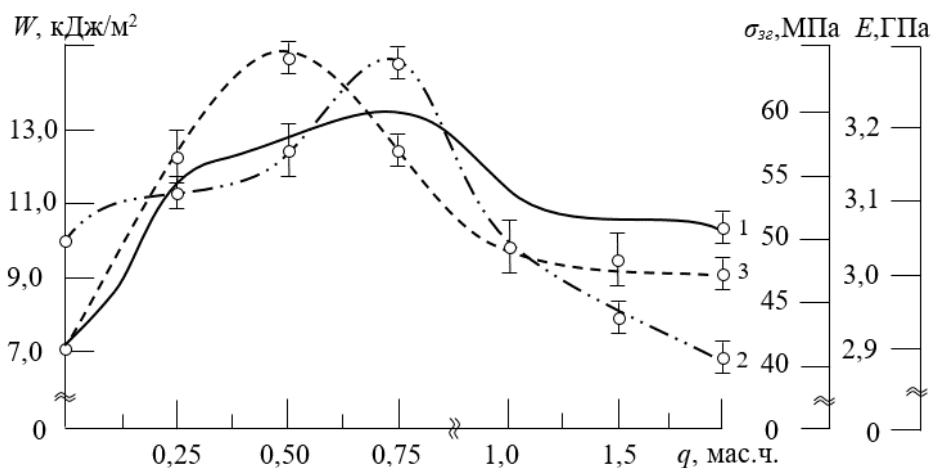
Рисунок 2 – Характер відриву (адгезійна міцність при відриві) епоксидних композитів із різним вмістом суміші дискретних волокон

Введення у епоксидний зв'язувач СДВБП за вмісту $q = 0,50 \dots 0,75$ мас.ч. забезпечує незначне зменшення адгезійної міцності – $\sigma_a = 37,0 \dots 38,0$ МПа, що пов'язано із зростанням в'язкості композиції та збільшення значення залишкових напружень – $\sigma_3 = 1,9 \dots 2,5$ МПа, при цьому характер руйнування є змішаним (адгезійно-когезійний) (рис. 2, б). Збільшення вмісту дискретного наповнювача до $q = 1,0 \dots 2,0$ мас.ч. призводить до монотонного зменшення показників адгезійної міцності. Вважали, що зменшення значення адгезійної міцності пов'язано із недостатнім змочуванням волокнистої складової зв'язувачем за рахунок підвищення в'язкості композиції. Внаслідок цього утворюються мікро дефекти у адгезивній плівці, через значні залишкові напруження – $\sigma_3 = 2,5 \dots 2,7$ МПа. Це у свою чергу призводить до адгезійного характеру відриву (рис. 2, в).

При експлуатації нанесеного захисного покриття на деталі транспортних засобів необхідно враховувати вплив статичних, динамічних і навантажень ударного характеру. Тому, додатково проводили дослідження впливу вмісту суміші дискретних волокон на фізико-механічні властивості (ударна в'язкість, руйнівні напруження та модуль пружності при згинанні).

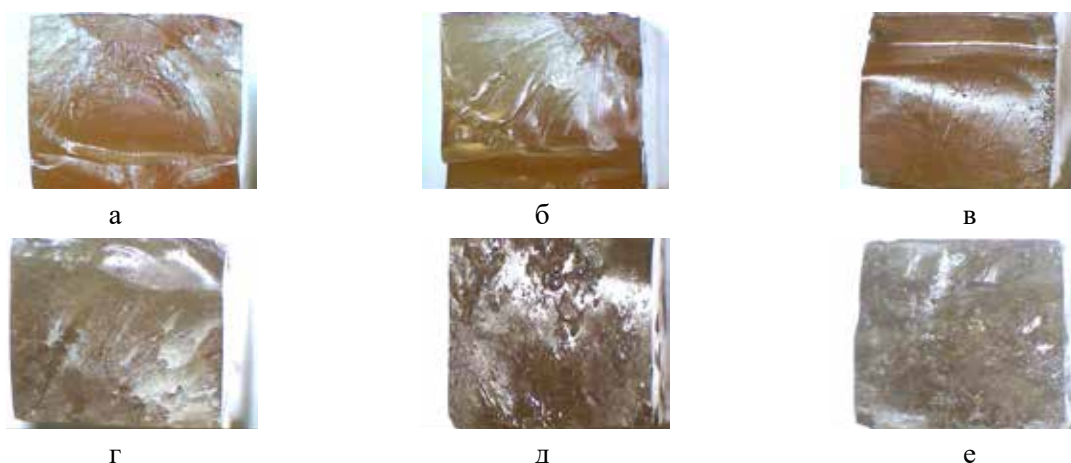
Встановлено, що значення ударної в'язкості епоксидної матриці становить $W = 7,0$ кДж/м² (рис. 3, крива 1). Введення СДВБП за вмісту $q = 0,25$ мас.ч. приводить до підвищення механічної характеристики у 1,6 рази ($W = 11,5$ кДж/м²). Вважали, що за незначного вмісту волокнистої добавки відбувається її впорядкованість у об'ємі полімеру, що сприяє інтенсифікації процесу зшивання та забезпечує підвищення механічних характеристик композиту. Відповідно, поверхня руйнування таких матеріалів однорідного характеру, але з присутньою незначною крихкістю (рис. 4, а). Подібне руйнування характерне для ненаповненої матриці, де переважно площу руйнування займають крихіткі ділянки.

Це дозволяє зробити припущення про недостатню кількість волокнистої добавки у об'ємі полімеру для забезпечення повноцінного армування КМ.



1 – ударна в’язкість (W); 2 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32});
3 – модуль пружності при згинанні (E)

Рисунок 3 – Залежність фізико-механічних властивостей КМ від вмісту суміші дискретних волокон



q , мас.ч.: а – 0,25; б – 0,50; в – 0,75; г – 1,0; д – 1,5; е – 2,0

Рисунок 4 – Поверхня зламу епоксидних композитів із різним вмістом суміші дискретних волокон приводить до підвищення значення руйнівних напружень при згинанні КМ з $\sigma_{32} = 48,0$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_{32} = 51,0$ МПа (рис. 3, крива 2). Тоді, як значення модуля пружності при згинанні також підвищується з $E = 2,9$ ГПа до $E = 3,15$ ГПа

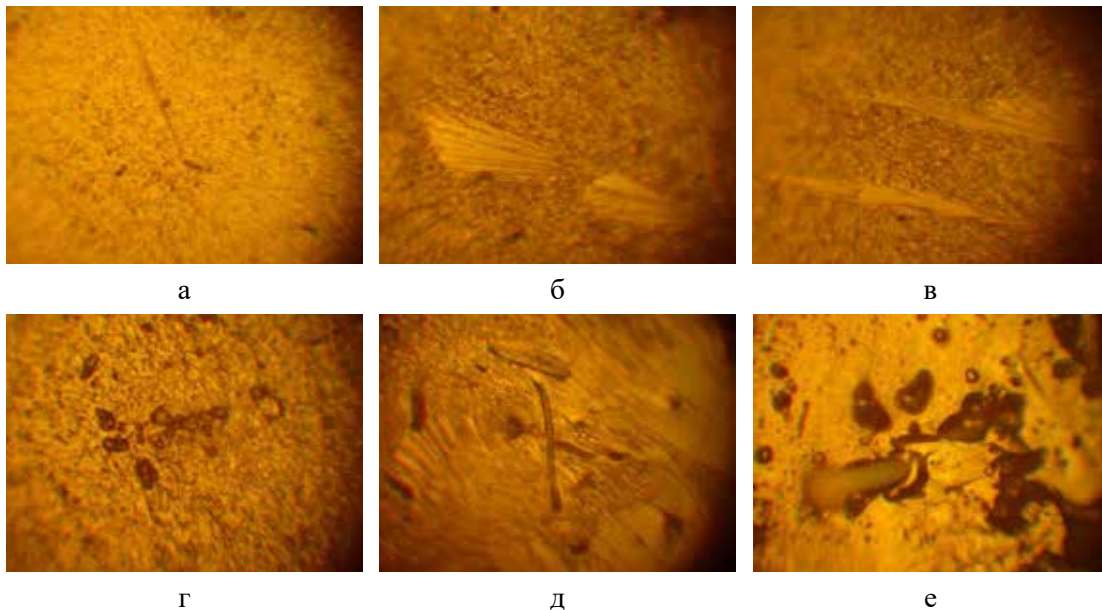
Введення СДВБП за вмісту $q = 0,50$ мас.ч. забезпечує підвищення ударної в’язкості до $W = 12,7$ кДж/м². Поверхня руйнування таких матеріалів також однорідного характеру, з присутньою крихкістю (рис. 4, б). Введення СДВБП за вмісту $q = 0,75$ мас. ч. забезпечує максимум на кривій залежності ударної в’язкості від вмісту волокнистої добавки – $W = 13,2$ кДж/м². При цьому спостерігали зміну характеру поверхні руйнування перехід із змішаного (в’язко-крихкого) (рис. 4, а-б) до в’язкого (рис. 4, в) без присутніх характерних дефектів. Вважали, що композити наповнені оптимальним вмістом наповнювача забезпечують впорядкованість структури розроблених матеріалів. При цьому волокнистий наповнювач сприймає максимально можливу частку напруження, що виникає у КМ під впливом навантаження ударного характеру (удару робочої частини маятникового копра) і перерозподіляє по об’єму полімеру. Це забезпечує максимальні показники ударної в’язкості.

Введення СДВБП за вмісту $q = 1,0 \dots 2,0$ мас. ч. призводить до зниження ударної в'язкості до $W = 10,8 \dots 11,0$ кДж/м² та зміну характеру поверхні руйнування КМ. Поверхня руйнування таких композитів має значну кількість крихких ділянок (рис. 4, г), помітне утворення повітряних включень (рис. 4, д), що пов'язано з недостатнім змочуванням волокнистої складової зв'язувачем і утворенням дефектів у вигляді мікро пор (рис. 4, е), що свідчить про наявність локальних залишкових напружень в матеріалі ($\sigma_3 = 2,5 \dots 2,7$ МПа).

Встановлено (рис. 3, криві 1, 2) кореляційний зв'язок показників фізико-механічних властивостей (W і σ_{3z}) при введенні СДВБП. Зокрема, ведення у епоксидний зв'язувач волокнистої добавки за вмісту $q = 0,25$ мас.ч.

Методом оптичної мікроскопії встановлено однорідну структуру зламу таких композитів без присутніх дефектів (рис. 4, а).

Таким чином підтверджується раніше висунуте припущення про впорядкованість структури композитів за вказаного вмісту дискретного наповнювача. Подібну структуру зламу (рис. 5, б, в), де здебільшого переважає в'язкий характер руйнування спостерігали при введенні СДВБП за вмісту $q = 0,50 \dots 0,75$ мас.ч. Значення руйнівних напружень при згинанні таких КМ становлять – $\sigma_{3z} = 56,0 \dots 62,0$ МПа. Тоді, як значення модуля пружності при згинанні підвищується до $E = 3,15 \dots 3,3$ ГПа.



q , мас. ч.: а – 0,25; б – 0,50; в – 0,75; г – 1,0; д – 1,5; е – 2,0.

Рисунок 5 – Фрактограми зламу епоксидних композитів із різним вмістом суміші дискретних волокон

Введення СДВБП за вмісту $q = 1,0 \dots 2,0$ мас. ч. призводить до монотонного зниження показників механічної міцності – $\sigma_{3z} = 40,0 \dots 48,0$ МПа, $E = 3,0$ ГПа. Відповідно структура зламу таких композитів квазіоднорідного характеру (рис. 5, г-е). Збільшення вмісту добавки з $q = 1,0$ мас.ч. до $q = 2,0$ мас. ч. призводить до збільшення кількості і розмірів дефектів у структурі полімеру, що пов'язано із зростанням в'язкості системи «зв'язувач-волокнистий наповнювач», зниження ступеня змочування. Таким чином структурні дефекти виступають концентраторами напружень при досягненні критичних значень яких відбувається руйнування матеріалів.

Висновки. У процесі проведення комплексних експериментальних досліджень впливу волокнистого наповнювача на показники адгезійної і когезійної міцності, встановлено наступне:

Для формування покриттів, які забезпечують високі показники адгезійної міцності доцільно використовувати композити, що містять суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру за вмісту $q = 0,25$ мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас. ч. твердника ПЕПА. Встановлено, що когезійний характер руйнування адгезійної плівки і мінімальні значення залишкових напружень – $\sigma_s = 1,5$ МПа вказують про міцний адгезійний зв'язок із металевою основою ($\sigma_a = 42,5$ МПа). Це свідчить про те, що введення дискретних волокон у епоксидний зв'язувач за оптимального вмісту забезпечує хімічну взаємодію активних груп наповнювача (амідних і карбонільних) з макромолекулами та сегментами епоксидного олігомера.

Для формування покриттів, які забезпечують високі показники когезійної міцності доцільно використовувати композити, що містять суміш дискретних волокон на основі бавовни і поліестеру за вмісту $q = 0,50 \dots 0,75$ мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас. ч. твердника ПЕПА. Такі композити характеризуються наступними властивостями: ударна в'язкість – $W = 12,7 \dots 13,2$ кДж/м²; руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{z_2} = 56,0 \dots 62,0$ МПа, модуль пружності при згині – $E = 3,15 \dots 3,30$ ГПа. Підвищення механічної міцності пов'язано із зміною структури полімеру, а це у сою чергу забезпечує перехід в'язко-крихкого до в'язкого характеру зламу поверхні матеріалу, що свідчить про термодинамічну впорядкованість структури розроблених матеріалів.

Бібліографічний перелік

1. Букетов А.В., Сметанкін С.О., Чернявська Т.В., Браїло М.В., Сапронов О.О., Соценко В.В., Соценко К.Ю., Кулінич В.Г., Якущенко С.В., Яцюк В.М. Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів : монографія. Херсон : ХДМА, 2021. 126 с.
2. Ходаковський О.В., Амелін М.Ю., Сметанкін С.О., Акімов О.В., Яцюк В.М. Дослідження впливу парааміноазобензолу на адгезійні властивості епоксидної матриці для захисних покриттів засобів транспорту. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2016. № 50(1222). С. 42–46.
3. Сметанкін С.О., Нігалатій В.Д., Шарко О.В., Наговський Д.А., Скирденко О.І. Модифіковані епоксидні композити для підвищення надійності експлуатації та якості ремонту транспортної техніки. *Вісник ХНТУ*. 2015. № 4(55). С. 203–2018.
4. Букетова Н.М. Особливості впливу дисперсного конвертерного шламу на адгезійні і фізико-механічні властивості епоксидних композитів. *Науковий вісник ХДМА*. 2015. № 2(13). С. 153–162.
5. Kashytskyi V., Savchuk P., Malets V., Herasyimiuk Y., Shcheglov S. Examining the effect of physical fields on the adhesive strength of protective epoxy composite coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. № 3/12(87). P. 16–22.
6. Buketov A., Maruschak P., Saponov O., Zinchenko D., Yatsyuk V., Panin S. Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites. *Transport*. 2016. Vol. 31(3). P. 333–342.
7. Syao O., Malysheva G. Properties and application of rubber-based sealants. *Polym. Sci. Ser. D* 7. 2014. P. 222–227.
8. Momber A.W., Fröck L., Marquardt T. Effects of accelerated ageing on the mechanical properties of adhesive joints between stainless steel and polymeric top coat materials for marine applications. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2020. 102699.
9. Saponov O., Maruschak P., Sotsenko V., Buketova N., Bertem A., Saponova A., Prentkovskis O. Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units. *J. Mar. Sci. Eng.* 2020. 8(7). P. 527.
10. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Добротвор І.Г. Епоксидні матеріали, модифіковані енергетичними полями : монографія. Тернопіль : Збруч, 2008. 208 с.

11. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Чихіра І.В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів : монографія. Тернопіль : Крок, 2011. 201 с.
12. Сапронова А.В. Вплив вмісту органічних волокон у епоксидному зв'язувачі на показники адгезійної та когезійної міцності покриттів транспортної техніки. *Науковий вісник ХДМА*. 2019. №1(20). С. 141–151.

References

1. Buketov A.V., Smetanin S.O., Chernyavska T.V., Brailo M.V., Sapronov O.O., Socenko V.V., Socenko K.Yu., Kulilich V.G., Yakushchenko S.V., Yatsyuk V.M. Method of increasing the life of equipment of river and sea transport by using modified protective anticorrosive coatings : monograph. Kherson : KhDMA, 2021. 126 s.
2. Khodakovskiy O.V., Amelin M.Yu., Smetanin S.O., Akimov O.V., Yatsyuk V.M. Study of the influence of paraminoazobenzene on the adhesive properties of the epoxy matrix for protective coatings of means of transport. *University of NTU "KhPI"*. 2016. No. 50(1222). P. 42–46.
3. Smetanin S.O., Nigalatiy V.D., Sharko O.V., Nagovskyi D.A., Skirdenko O.I. Modified epoxy composite to improve reliability of operation and quality of repair of transport equipment. *The newsletter of the HNTU*. 2015. № 4(55). P. 203–2018.
4. Buketova N.M. Peculiarities of influence of dispersion converter slurry on adhesive and physical-mechanical properties of epoxy composites. *Scientific Wonders of KhDMA*. 2015. No. 2(13). P. 153–162.
5. Kashytskyi V., Savchuk P., Malets V., Herasymiuk Y., Shcheglov S. Examining the effect of physical fields on the adhesive strength of protective epoxy composite coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. № 3/12(87). P. 16–22.
6. Buketov A., Maruschak P., Sapronov O., Zinchenko D., Yatsyuk V., Panin S. Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites. *Transport*. 2016. Vol. 31(3). P. 333–342.
7. Syao O., Malysheva G. Properties and application of rubber-based sealants. *Polym. Sci. Ser. D* 7. 2014. P. 222–227.
8. Momber A.W., Fröck L., Marquardt T. Effects of accelerated ageing on the mechanical properties of adhesive joints between stainless steel and polymeric top coat materials for marine applications. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2020. 102699.
9. Sapronov O., Maruschak P., Sotsenko V., Buketova N., Bertem A., Sapronova A., Prentkovskis O. Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units. *J. Mar. Sci. Eng.* 2020. 8(7). P. 527.
10. Stukhlyak P.D., Buketov A.V., Dobrotvor I.G. Epoxy materials, modified by energy fields : monograph. Ternopil : Zbruch, 2008. 208 s.
11. Buketov A.V., Stukhlyak P.D., Chikhira I.V. Properties of modified ultrasound epoxy plastics : monograph. Ternopil : Krok, 2011. 201 s.
12. Sapronova A.V. The influence of the content of organic fibers in the epoxy bond on the indicators of adhesion and cohesion strength of the coatings of transport equipment. *Scientific Wonders of KhDMA*. 2019. № 1(20). S. 141–151.

Vorobiov Pavlo, Graduate Student, Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0003-4120-2023

INFLUENCE OF CONTENT OF DISCRETE FIBERS IN EPOXY BINDERS ON INDICATORS OF ADHESIVE AND COHESION STRENGTH OF COATINGS

ED-20 epoxy diane binder was used to form epoxy composite materials. Polyethylene polyamine PEPA hardener was used to crosslink the epoxy binder, which allows the materials to be cured at room temperature ($q = 10$ pts. wt. by weight per 100 pts. wt. by weight of ED-20 epoxy oligomer). To increase the adhesion and cohesion strength, a mixture of discrete fibers with the following parameters was used: $l = 15...30$ mm, $d = 20...25$ μ m, containing 52% cotton, 48% polyester. The paper compares the results of the study of adhesion strength at separation, residual stresses and analysis of the fracture surface of the adhesive joint. It is shown that the maximum value of adhesive strength ($\sigma_a = 42.5$ MPa) and minimum residual

stresses ($\sigma_3 = 1.5$ MPa) are characterized by materials containing a mixture of discrete fibers with a content of $q = 0.25$ pts. wt. Such films are characterized by cohesive destruction of the surface of the adhesive joint. This is due to the interaction of amide and carbonyl groups of discrete fibers with an epoxy binder. A comprehensive study of physical and mechanical properties, the results of which established the optimal content of a mixture of discrete fibers in the reactoplastic matrix, which is $q = 0.50...0.75$ pts. wt. per 100 pts. wt. by weight epoxy oligomer ED-20 and 10 pts. wt. firm PEPA. Such composites are characterized by the following properties: toughness – $W = 12.7...13.2$ kJ/m²; destructive bending stresses – $\sigma_{ben} = 56.0...62.0$ MPa, modulus of elasticity in bending – $E = 3.15...3.30$ GPa. The increase in mechanical strength indicators is associated with the homogeneity of the polymer structure, where the filler perceives the maximum possible share of stress and redistributes it throughout the volume of the material. Optical microscopy revealed the viscous nature of fracture for composites with the optimal content of fibrous filler, which indicates increased mechanical strength.

Keywords: epoxy binder, discrete fiber mixture, cotton, polyester, adhesive strength, fracture surface, fracture nature, optical microscopy

Стаття надійшла до редакції 18.03.2022 р.

Соценко Віталій Віталійович, асистент, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0003-4384-9373

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ І ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ ДИСПЕРСНИМИ ЧАСТКАМИ ОКСИТЕТРАЦИКЛІНУ

Для формування епоксикомпозитних матеріалів використовували епоксидний зв'язувач DER-331 виробництва «Dow Chemical Comp» (Німеччина). Для зшивання епоксидного зв'язувача використано твердник холодного тверднення триетилентетрамін ТЕТА ($q = 10$ мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли DER-331). У якості наповнювача використано антибіотик тетрациклінового ряду дисперсністю 5...10 мкм. Проведено комплексні дослідження адгезійних, фізико-механічних властивостей за результатами яких встановлено оптимальний вміст окситетрацикліну у реактопластичній матриці, який становить $q = 0,5...1,5$ мас. ч. на 100 мас. ч. олігомеру DER-331 і 10 мас. ч. твердника ТЕТА. Такі композити характеризуються наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві становить $\sigma_a = 40,0$ МПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{зг} = 80,0$ МПа, модуль пружності при згині – $E = 3,3...3,4$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 8,0$ кДж/м². Висунуто припущення, що підвищення механічної міцності розроблених матеріалів пов'язано з помірною рухливістю сегментів та бокових груп макромолекул композиту, що забезпечує гнучкість основного ланцюга, а, отже, пружні характеристики полімерного матеріалу. Додатково проведено дослідження наповнених композитних матеріалів в умовах впливу перемінних температур. Аналізували динаміку зміни теплофізичних властивостей епоксикомпозитних матеріалів у різних температурних діапазонах ($\Delta T = 303...473$ К). Показано, що композитні матеріали, які містять окситетрациклін за вмісту $q = 0,5...1,5$ мас. ч. характеризуються поліпшеними теплофізичними характеристиками. Зокрема: теплостійкість за Мартенсом становить – $T = 364$ К; термічний коефіцієнт лінійного розширення за діапазону температур ($\Delta T = 303...323$ К) – $\alpha = (2,25...2,68) \times 10^{-5}$ К⁻¹; температура склування – $T_c = 352...356$ К; усадка – $\Delta L = 0,29$ %.

Ключові слова: епоксидний композит, покриття, адгезійна міцність, ударна в'язкість, теплофізичні властивості

Постановка проблеми. Однією з проблем при експлуатації водного транспорту є корозія і обростання елементів силових агрегатів судна, а також його корпусу та надбудов. Тому, одним з найбільш широко розповсюджених методів захисту металоконструкцій від корозії чи обростання, є нанесення органічних полімерних покриттів. Найбільш поширеними засобами для підвищення корозійної стійкості, є фарби на основі епоксидних, кремнійорганічних, акрилових, поліефірних, та поліуретанових смол [1–3]. Для попередження корозійних процесів і обростання поверхонь транспорту, неметалеві зв'язувачі наповнюють певною кількістю органічних і неорганічних наповнювачів, модифікаторів, пасивуючих сполук. Водночас, на сьогодні існує значний науковий інтерес по розробленню матеріалів із високими показниками корозійної тривалості, які є екологічно чистими для морського середовища [4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Авторами показано [5], що біологічне обростання і корозія устаткування річкової і морської галузі (підводні і надводні частини корпусу суден, арматура і трубопроводи систем судна, підводні трубопроводи, буї, металоконструкції у портах, що контактують із водою) суттєво погіршує ефективність використання цих об'єктів та підвищує економічні витрати, які пов'язані з їх експлуатацією,

обслуговуванням та їх ремонтом. Тому, актуальним є використання епоксидних композитів і покриттів на їх основі модифікованих інгібіторами, або інгібувальними пігментами. Одними із ефективних інгібіторів, які доцільно використовувати для устаткування річкової і морської галузі є нанопористі алюмосилікатні мінерали (цеоліти). Їх використання забезпечує іонний обмін з катіонами металів, що попереджує утворення корозійних процесів, а також формування на металоконструкціях мікроорганізмів, які призводять до обростання металевих поверхонь. Водночас, авторами показано [6–9], що інгібувальна ефективність як чистих цеолітів так і іонномодифікованих є високою. Тому, виникає необхідність використання нових добавок, які забезпечать пригнічення розвитку популяції бактеріальних мікроорганізмів, що дозволить попередити обростання металоконструкцій, а також розвиток корозійних процесів на поверхнях устаткування річкової і морської галузі. При цьому на перших етапах розробки нових захисних покриттів існує необхідність проведення комплексних дослідження впливу вмісту активного наповнювача на адгезійні, фізико-механічні, теплофізичні властивості для забезпечення тривалої експлуатації покриттів без зміни їх властивостей.

Мета роботи – дослідити вплив вмісту дисперсного окситетрацикліну на динаміку зміни властивостей епоксикомпозитних матеріалів.

Матеріали та методика дослідження. Для формування епоксикомпозитних матеріалів використано епоксидний олігомер DER – 331 (CAS No. 25085-99-8) виробництва «Dow Chemical Comp» (Німеччина). Для зшивання епоксидної композиції використовували твердник триетилтетраамін ТЕТА (CAS No. 112-24-3). Вміст останнього становив – $q = 10$ мас.ч. (вказано на 100 мас.ч. епоксидної смоли DER-331).

Як наповнювач використано дисперсний (5–10 мкм) окситетрациклін (ОТ). Це антибіотик тетрациклінового ряду. Наповнювач характеризується широким спектром біоцидних властивостей і використовується проти великої кількості бактеріальних організмів. Окситетрациклін за своєю природою є ліпофільною речовиною і може легко проникати через клітину мембрану бактеріальних мікроорганізмів, що в свою чергу приводить до пригнічення розвитку їх популяції. Тому, доцільним є його використання у якості антибактеріального інгредієнту при формуванні епоксидної композиції, що забезпечить попередження обростання металоконструкцій транспорту. Молекулярна формула даного наповнювача – $C_{22}H_{24}N_2O_9$. Формування епоксидних композитів виконували у послідовності, описаній у працях [10–12].

У роботі досліджували: адгезійну міцність при відриві; руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні; ударну в'язкість, теплостійкість за Мартенсом, термічний коефіцієнт лінійного розширення, температуру склування, усадку за методиками описаними у працях [1–3].

Результати досліджень та їх обговорення. Попередньо у роботі досліджено адгезійні властивості полімерних композитів, наповнених дисперсним окситетрацикліном (ОТ). Вміст окситетрацикліну змінювали в межах $q = 0,5 \dots 3,0$ мас. ч (рис. 1). При введенні дисперсного наповнювача за вмісту $q = 0,5$ мас. ч. спостерігали максимальне підвищення адгезійної міцності з $\sigma_a = 36,9$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_a = 40,0$ МПа. Вважали що, встановлений максимум пов'язаний зі збільшенням енергії адсорбції, що за нашим припущенням приводить до зміни надмолекулярних структур навколо часток наповнювача. Введення ОТ за вмісту $q = 1,0 \dots 3,0$ мас. ч. призводить до суттєвого зменшення адгезійної міцності, значення якого є меншим значення матриці – $\sigma_a = 28,0 \dots 34,0$ МПа.

Встановлено, що введення часток наповнювача понад критичного вмісту ($q = 0,5$ мас. ч.) спричиняє підвищення в'язкості системи і водночас зменшує ступінь його змочування. Це у свою чергу забезпечує утворення концентраторів напружень в об'ємі полімеру, утворенню дефектів і, як наслідок, зменшення адгезійної міцності.

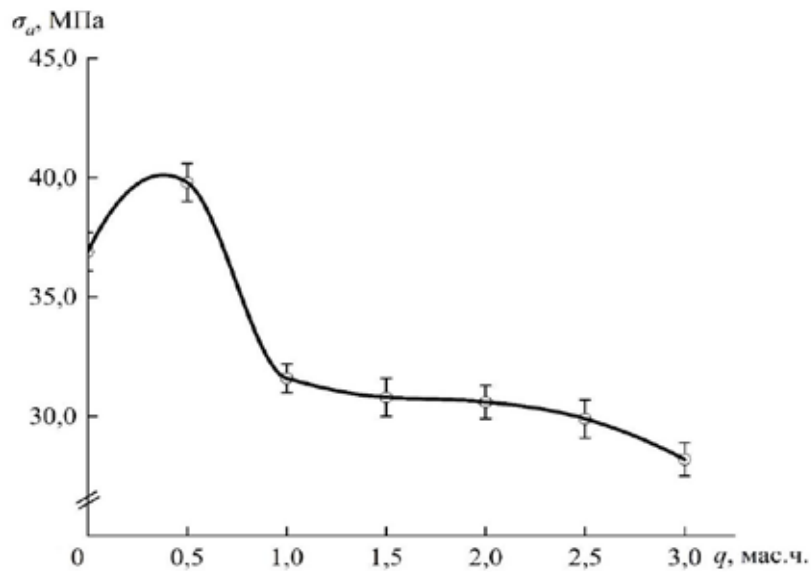


Рисунок 1 – Залежність адгезійної міцності при відриві (σ_a) від вмісту наповнювача окситетрацикліну

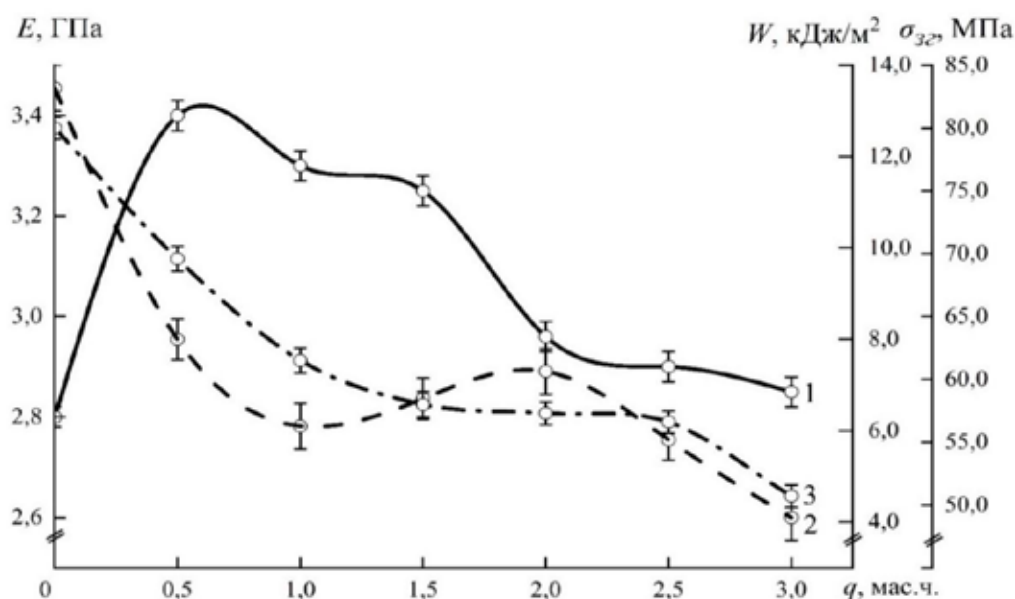
Додатково досліджено вплив вмісту дисперсного ОТ на фізико-механічні властивості КМ. Введення дисперсного наповнювача ОТ за вмісту $q = 0,5 \dots 1,5$ мас. ч. забезпечує поліпшення пружних властивостей КМ, при цьому модуль пружності при згинанні підвищився з $E = 2,8$ ГПа до $E = 3,3 \dots 3,4$ ГПа (рис. 2, крива 1). Слід зазначити, що дані результати корелюють з попередньо дослідженими адгезійних властивостей. Враховуючи незначний вміст дисперсної добавки у епоксидному зв'язувачі і отримані значення когезійної міцності, припускали, що досліджуваний матеріал характеризується підвищеною пружністю. Вважали, що це пов'язано з помірною рухливістю сегментів та бокових груп макромолекул композиту, що забезпечує гнучкість основного ланцюга, а отже, пружні характеристики полімерного матеріалу. За рахунок цього матеріал може чинити опір деформуванню. Відповідно, збільшення вмісту добавки до $q = 2,0 \dots 3,0$ мас. ч., призводить до зменшення значення модуля пружності при згинанні, до рівня не наповненої полімерної матриці – $E = 2,8 \dots 3,0$ ГПа. Отримані результати дослідження можна пояснити обмеженням рухливості сегментів та бокових груп макромолекул композиту, що у свою чергу обмежує рухливість основного ланцюга за рахунок введення критичного вмісту наповнювача. Це у свою чергу призводить до підвищення жорсткості і крихкості таких композитів.

Паралельно досліджували залежність впливу вмісту дисперсного ОТ на ударну в'язкість та руйнівні напруження при згинанні. Максимальне значення даних характеристик ($W = 13,5$ кДж/м² і $\sigma_{3z} = 80,0$ МПа) спостерігали для епоксидної матриці (рис. 2, крива 2, 3). Тоді, як введення дисперсного окситетрацикліну призводить до зниження показників руйнівних напружень і ударної в'язкості.

З огляду на попередні результати дослідження модуля пружності при згинанні, можна констатувати про термодинамічну нестабільність гетерогенних полімерних систем. Тому, для отримання КМ з комплексом необхідних фізико-механічних властивостей доцільно у епоксидний зв'язувач вводити наповнювач ОТ за вмісту $q = 0,5$ мас. ч. При цьому актуальним при формуванні захисних покриттів є посилення механічних характеристик шляхом комбінування різнодисперсних наповнювачів.

При використанні захисних покриттів у різних кліматичних умовах, необхідно враховувати вплив температури, що також впливає на термін експлуатації системи

«покриття-основа». Тому, надалі досліджували вплив дисперсного окситетрацикліну на теплофізичні характеристики епоксидних композитів (теплостійкість за Мартенсом, термічний коефіцієнт лінійного розширення, температура склування, усадка).



1 – модуль пружності при згинанні (E); 2 – ударна в'язкість (W);
3 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32})

Рисунок 2 – Залежність модуля пружності при згинанні (E), ударної в'язкості (W) та руйнівних напружень при згинанні (σ_{32}) від вмісту окситетрацикліну

Встановлено, що результати дослідження теплостійкості за Мартенсом корелюють із динамікою адгезійної міцності і модуля пружності при згинанні досліджуваних КМ. Так, наприклад, введення окситетрацикліну за вмісту $q = 0,5$ мас. ч. забезпечує підвищення теплостійкості з $T = 359$ К (для епоксидної матриці) до $T = 364$ К (табл. 1), що свідчить про активність дисперсного наповнювача. Тоді як введення ОТ за вмісту $q = 1,0 \dots 3,0$ мас. ч. призводить до монотонного зменшення значення теплостійкості за Мартенсом.

Таблиця 1 – Теплофізичні властивості КМ

№	Характеристики	Вміст окситетрацикліну, q , мас. ч.						
		матриця	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
1	Теплостійкість (за Мартенсом), T , К	359,0	364,0	361,0	360,0	356,0	355,5	354,0
2	Температура склування, T_c , К	320	352	356	350	348	340	334
3	Усадка, ΔL , %	0,35	0,29	0,38	0,54	0,42	0,46	0,51

Особливо важливим релаксаційним переходом у епоксикомпозитах є температура склування (T_c). Встановлено, що найбільшою температурою склування $T_c = 356 \dots 352$ К характеризуються КМ наповнені окситетрацикліном за вмісту $q = 0,5 \dots 1,0$ мас. ч (табл. 1). Вважали, що отримані значення температури склування пов'язані із міжмолекулярною взаємодією структурних елементів, що забезпечує зменшення рухливості незалежних кінетичних елементів (макромолекул та сегментів) та додаткового ущільнення просторової сітки полімеру. Водночас такі композити характеризуються незначними значеннями усадки, що становить до $\Delta L = 1\%$. Це свідчить про зменшення ймовірності розтріскування і розшарування покриттів, за рахунок зменшення залишкових напружень, а отже, їх довговічність у процесі експлуатації.

На основі дилатометричних кривих (рис. 3, 4) додатково розраховували термічний коефіцієнт лінійного розширення. Показано (табл. 2), що із зростанням температури ТКЛР епоксикомпозитних матеріалів збільшується криволінійно, що пов'язано із релаксаційними процесами, які відбуваються при температурних переходах. Так, наприклад введення наповнювача ОТ за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. забезпечує зменшення ТКЛР епоксикомпозиту у температурному діапазоні $\Delta T = 303 \dots 323$ К в 1,1 рази ($\alpha = 2,25 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) відносно епоксидної матриці.

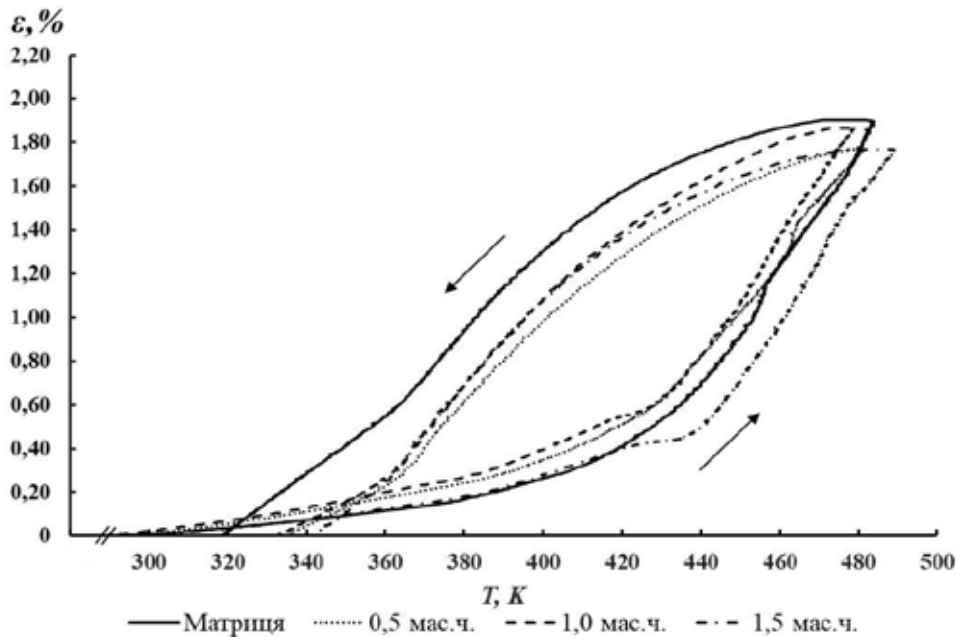


Рисунок 3 – Показники дилатометричних кривих епоксидної матриці залежно від зміни вмісту наповнювача окситетрацикліну

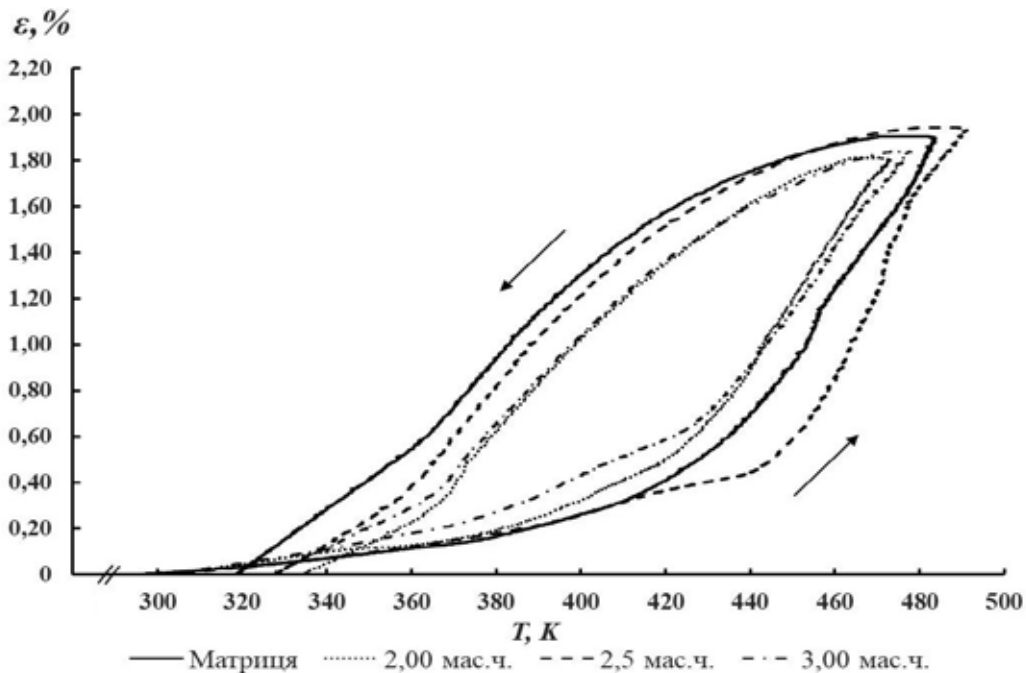


Рисунок 4 – Показники дилатометричних кривих епоксидної матриці залежно від зміни вмісту наповнювача окситетрацикліну

Таблиця 2 – Термічний коефіцієнт лінійного розширення наповнених окситетрацикліном композитів за різних температурних діапазонів випробувань

Вміст наповнювача, q , мас. ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$, K^{-1}			
	Температурні діапазони випробування, ΔT , К			
	303...323	303...373	303...423	303...473
Матриця	2,50	2,74	4,96	9,78
0,5	2,25	2,51	4,17	9,16
1,0	2,36	2,86	4,28	9,26
1,5	2,68	2,63	4,22	9,17
2,00	2,87	2,84	4,37	9,71
2,50	3,27	3,14	4,73	9,97
3,00	2,58	3,78	4,94	9,59

Отримані результати вказують на активний вплив наповнювача, який забезпечує формування однорідної структурованої полімерної системи, а це у свою чергу приводить до раціонального перерозподілу теплового руху в об'ємі композиту, що і впливає на показники ТКЛР у склоподібному стані.

У температурному діапазоні $\Delta T = 303...373$ К, що відповідає високоеластичному стану, найменше значення ТКЛР – $\alpha = 2,51 \times 10^{-5} K^{-1}$ встановлено при введенні ОТ за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. При цьому значення ТКЛР за такого вмісту збільшуються у 1,1 рази (порівняно з попереднім діапазоном дослідження).

Збільшення у 1,8...2,0 рази значення ТКЛР розроблених епоксикомпозитних матеріалів у температурному у діапазоні $\Delta T = 303...423$ К, свідчить, що такі композити переходять з високоеластичного у в'язкотекучий стан. При цьому найменше значення термічного коефіцієнту лінійного розширення – $\alpha = 4,17 \times 10^{-5} K^{-1}$ спостерігали при введенні часток ОТ за вмісту $q = 0,5$ мас.ч.

У температурному діапазоні $\Delta T = 303...473$ К спостерігали збільшення лінійної деформації. При цьому у вказаному діапазоні температур найменший ТКЛР ($\alpha = 9,16...9,26 \times 10^{-5} K^{-1}$) характерний для КМ із вмістом ОТ $q = 0,5...1,5$ мас. ч.

Висновки. За результатами проведених досліджень адгезійних, фізико-механічних, тепло-фізичних властивостей епоксидних композитних матеріалів встановлено оптимальний вміст окситетрацикліну (5...10 мкм) для формування захисних покриттів.

1. Зважаючи на те, що адгезія захисних покриттів до металевої основи є основним з ключових факторів, які впливають на їх довговічність, приводить до попередження корозійних процесів металоконструкцій, актуальним є використання окситетрацикліну за вмісту $q = 0,5$ мас.ч., позаяк значення адгезійної міцності при відриві становить – $\sigma_a = 40,0$ МПа. Водночас отримане значення усадки – $\Delta L = 0,29\%$, свідчить про можливість довготривалої експлуатації за рахунок зменшення ймовірності розтріскування і розшарування покриттів.

2. Встановлено, що розроблені композити за вмісту окситетрацикліну $q = 0,5...1,5$ мас. ч. характеризуються поліпшеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями. Такі композити характеризуються наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{z2} = 80,0$ МПа, модуль пружності при згині – $E = 3,3...3,4$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 8,0$ кДж/м², теплостійкість за Мартенсом – $T = 364$ К. Вважали, що підвищення механічної міцності розроблених матеріалів пов'язано з помірною рухливістю сегментів та бокових груп макромолекул композиту, що забезпечує гнучкість основного ланцюга, а, отже, пружні характеристики полімерного матеріалу.

3. Встановлено динаміку зміни термічного коефіцієнту лінійного розширення у склоподібному, високоеластичному, перехідному (високоеластичний-в'язкотекучий), в'язкотекучому температурних переходах (станах), що пов'язано із швидкістю перебігу

релаксаційних процесів. Доведено доцільність використання композитів із вмістом часток окситетрацикліну $q = 0,5 \dots 1,0$ мас. ч. в умовах впливу змінних температур. Такі матеріали характеризуються найменшим значенням термічного коефіцієнту лінійного розширення у досліджуваних температурних діапазонах і значенням температури склування $T_c = 352 \dots 356$ К.

Публікація містить результати досліджень, проведених у рамках НДДКР молодих вчених «Спрямоване керування структуроутворенням нановуглецевмісних полімерних композитів для підвищення експлуатаційних характеристик транспорту» (№ д. р. 0121U107610).

Бібліографічний перелік

1. Букетов А.В. Відновлення засобів транспорту фулереновмісними епоксикомпозитами / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, М.В. Браїло та ін. Херсон : ХДМА, 2018. 164 с.
2. Букетов А.В. Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів / А.В. Букетов, С.О. Сметанкін, Т.В. Чернявська, та ін. Херсон : ХДМА, 2021. 126 с.
3. Buketov A. The Use of Complex Additives for the Formation of Corrosion- and Wear-Resistant Epoxy Composites / A. Buketov, O. Sapronov, M. Brailo and others. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019, Article ID 8183761, 5 pages.
4. Вестник Морского государственного университета. Серия Судостроение и судоремонт : сб. науч. тр. Вып. 47. Владивосток : Мор. гос. ун-т, 2011. 106 с.
5. Kim In-Tae, et al. Effect of corrosion on the tension behavior of painted structural steel members. *Journal of Constructional Steel Research*, 133. 2017. Pp. 256–268.
6. Ahmed N.M. Electrochemical studies on the corrosion performance of new advanced anti-corrosive pigments / N.M. Ahmed, W.M. Abd El-Gawad, A.A. El_Shami, E.M.R.Souaya. *Pigment & Resin Technology*, 2017. Vol. 46. No. 3. Pp. 181–193.
7. Pokhmurskii V.I. Aluminium Alloy Corrosion Inhibition by Chromate-Free Composition of Zinc Phosphate and Ion Exchanged Zeolite / V.I. Pokhmurskii, I.M. Zin, L.M. Bilyi, V.A. Vynar, Ya.I.Zin. *Surface and Interface Analysis*, 2013. V. 45. P. 1474–1478.
8. Pokhmurs'kyi V.I., Bilyi L.M., Zin' Ya.I., Voloshyn M.P. Inhibition of the Corrosion of Aluminum Alloy by a Composition of Ion-Exchange Pigments. *Mater. Sci*, 2016. V. 51. Pp. 638–643.
9. Kornii S.A. Quantum Chemical Analysis of the Electronic Structures of Inhibiting Complexes of Rhamnolipid with Metals / S.A. Kornii, V.I. Pokhmurs'kyi, V.I. Kopylets', I.M. Zin', N.R. Chervins'ka. *Mater. Sci*, 2017. Vol. 52(5). Pp. 609–619.
10. Sapronov O.O. Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment / O.O. Sapronov, V.V. Sotsenko, B. Antonio, S.O. Smetankin, K.Yu. Yurenin. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*, 2020. Vol. 7(2). Pp. 54–60.
11. Сапронов О.О. Дослідження впливу вмісту модифікатора 2-бензофуран-1,3-діон на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксидних композитів / О.О. Сапронов, В.В. Соценко, А.В. Сапронова, П.О. Воробйов, В.М. Яцюк. *Науковий вісник ХДМА*, 2021. № 1(24). С. 118–128.
12. Sapronov O. Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units / O. Sapronov, P. Maruschak, V. Sotsenko and others. *J. Mar. Sci. Eng*, 2020. 8(7). P. 527.

References

1. Buketov A.V. Restoration of vehicles with fullerene-containing epoxy composites / A.V. Buketov, O.O. Sapronov, M.V. Brailo and others. Kherson : KhDMA, 2018. 164 p.
2. Buketov A.V. The method of increasing the service life of river and sea transport equipment due to the use of modified protective anti-corrosion coatings / A.V. Buketov, S.O. Smetankin, T.V. Chernyavska and others. Kherson : KhDMA, 2021. 126 p.
3. Buketov A. The Use of Complex Additives for the Formation of Corrosion- and Wear-Resistant Epoxy Composites / A. Buketov, O. Sapronov, M. Brailo and others. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019, Article ID 8183761, 5 pages.
4. Bulletin of the Maritime State University. Series Shipbuilding and ship repair : sat. science tr. Issue 47. Vladivostok : Mor. Mr. Univ, 2011. 106 p.
5. Kim In-Tae, et al. Effect of corrosion on the tension behavior of painted structural steel members. *Journal of Constructional Steel Research*, 133. 2017. Pp. 256–268.

6. Ahmed N.M. Electrochemical studies on the corrosion performance of new advanced anticorrosive pigments / N.M. Ahmed, W.M. Abd El-Gawad, A.A. El-Shami, E.M.R.Souaya. *Pigment & Resin Technology*, 2017. Vol. 46. No. 3. Pp. 181–193.
7. Pokhmurskii V.I. Aluminium Alloy Corrosion Inhibition by Chromate-Free Composition of Zinc Phosphate and Ion Exchanged Zeolite / V.I. Pokhmurskii, I.M. Zin, L.M. Bily, V.A. Vynar, Ya.I. Zin. *Surface and Interface Analysis*, 2013. V. 45. P. 1474–1478.
8. Pokhmurs'kyi V.I., Bilyi L.M., Zin' Ya.I., Voloshyn M.P. Inhibition of the Corrosion of Aluminum Alloy by a Composition of Ion-Exchange Pigments. *Mater. Sci*, 2016. V. 51. Pp. 638–643.
9. Kornii S.A. Quantum Chemical Analysis of the Electronic Structures of Inhibiting Complexes of Rhamnolipid with Metals / S.A. Kornii, V.I. Pokhmurs'kyi, V.I. Kopylets', I.M. Zin', N.R. Chervins'ka. *Mater. Sci*, 2017. Vol. 52(5). Pp. 609–619.
10. Sapronov O.O. Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment / O.O. Sapronov, V.V. Sotsenko, B. Antonio, S.O. Smetankin, K.Yu. Yurenin. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*, 2020. Vol. 7(2). Pp. 54–60.
11. Sapronov O.O. Study of the effect of the content of the modifier 2-benzofuran-1,3-dione on the adhesive and physical-mechanical properties of epoxy composites / O.O. Sapronov, V.V. Sotsenko, A.V. Sapronova, P.O. Vorobyov, V.M. Yatsyuk. *Scientific Bulletin of KhDMA*, 2021. No. 1(24). P. 118–128.
12. Sapronov O. Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units / O. Sapronov, P. Maruschak, V. Sotsenko and others. *J. Mar. Sci. Eng*, 2020. 8(7). P. 527.

Sotsenko Vitalii, Assistant Professor, Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0003-4384-9373

PHYSICO-MECHANICAL AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES FILLED WITH DISPERSED PARTICLES OF OXYTETRACYCLINE

Epoxy binder DER - 331 manufactured by Dow Chemical Comp (Germany) was used to form epoxy composite materials. Cold-cured triethylenetetramine TETA hardener was used to crosslink the epoxy binder ($q = 10$ pts. wt. by weight per 100 pts. wt. by weight of DER-331 epoxy resin). A tetracycline antibiotic with a dispersion of 5...10 μm was used as a filler. Complex studies of adhesive, physical and mechanical properties were carried out, based on the results of which the optimal content of oxytetracycline in the reactoplastic matrix was established, which is $q = 0.5...1.5$ pts. wt. per 100 pts. wt. by weight oligomer DER-331 and 10 pts. wt. Theta's stronghold. Such composites are characterized by the following properties: adhesive tensile strength is $\sigma_a = 40.0$ MPa, destructive bending stresses – $\sigma_{ben} = 80.0$ MPa, flexural modulus – $E = 3.3...3.4$ GPa, toughness – $W = 8.0$ kJ/m². It has been suggested that the increase in mechanical strength of the developed materials is due to the moderate mobility of segments and side groups of composite macromolecules, which provides flexibility of the main chain and, consequently, the elastic characteristics of the polymeric material. Additionally, the study of filled composite materials under the influence of variable temperatures. The dynamics of changes in the thermophysical properties of epoxy composite materials in different temperature ranges ($\Delta T = 303...473$ K) was analyzed. It is shown that composite materials containing oxytetracycline with a content of $q = 0.5...1.5$ pts. wt. characterized by improved thermophysical characteristics. In particular: Martens heat resistance is – $T = 364$ K; thermal coefficient of linear expansion over the temperature range ($\Delta T = 303...323$ K) – $\alpha = (2.25...2.68) \times 10^{-5}$ K⁻¹; glass transition temperature – $T_g = 352...356$ K; shrinkage – $\Delta L = 0.29\%$.

Keywords: epoxy composite, coating, adhesive strength, toughness, thermophysical properties

Стаття надійшла до редакції 22.03.2022 р.

Якущенко Сергій Вікторович, PhD, доцент, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0002-1724-8171

Браїло Микола Володимирович, кандидат технічних наук, доцент, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0001-8167-9999

Зінченко Сергій Миколайович, д.т.н, доцент кафедри управління судном, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0001-5012-5029

Сапронова Анна Вікторівна, PhD, молодший науковий співробітник, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0002-4327-4293

Клементьєв Ігор Євгенович, здобувач вищої освіти, Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського, ORCID: 0000-0003-2994-7292

ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЕЛЕМЕНТІВ ТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ ЗА РАХУНОК ЗАСТОСУВАННЯ НАПОВНЕНИХ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

Досліджено можливість підвищення експлуатаційних характеристик елементів транспортних засобів шляхом застосування наповнених епоксидно-поліефірних композитних матеріалів. Для формування полімерної матриці композиту використовували епоксидіановий олігомер ЕД-20 ($q = 100$ мас. ч.), ортофталеву дициклопентадієнову ненасичену передприскорену поліефірну смолу ENYDYNE H 68372 TAE – $q = 10$ мас. ч. (на 100 мас. ч. епоксидної смоли), твердник холодного тверднення поліетиленполіамін (ПЕПА) ($q = 10$ мас.ч.), ініціатор для поліефірних смол Butanox-M50 – ($q = 1,5$ мас. ч.). В якості модифікатора застосовували метилендіфенілдіізоціанат ($q = 0,25$ мас. ч.). У якості наповнювача використано гексагональний h-BN – $8...10$ мкм – ($q = 60$ мас. ч.) та слюда $20...40$ мкм ($q = 20$ мас. ч.). Проведено дослідження трибологічних властивостей в умовах сухого тертя, мастильного середовища за допомогою машини тертя 2070 СМТ-1 за схемою «диск-колодка» відповідно до ASTM G77-17. Умови випробовування розроблених матеріалів: питома навантаження $p = 1$ МПа, швидкість ковзання $u = 1,0$ м/с, шлях ковзання – $10\,000$ м. Температуру в зоні контакту визначали за допомогою термопари «хромель-копель», сигнал від якої реєстрували вимірювальною апаратурою. Встановлено, що вміст наповнювачів в епоксидно-поліефірній матриці позитивно впливає на трибологічні властивості композиту. При експериментальному дослідженні проаналізовано, що трибологічні властивості композиту при сухому терті за вмісту слюди та h-BN поліпшуються порівняно з епоксидною матрицею. При роботі композиту в умовах мастильного середовища коефіцієнт тертя становить – $f = 0,05...0,06$, шлях припрацювання – $l = 3500...4000$ м, інтенсивність зношування – $I_m = 0,27...0,30$ мг/км, робоча температура $T = 308...310$ К.

Ключові слова: епоксидно-поліефірний композит, трибологічні властивості, антифрикційний матеріал, коефіцієнт тертя, інтенсивність зносу

Постановка проблеми. На сьогодні одним з важливим для металевих та полімерних конструкцій засобів транспорту є їх надійність, довговічність та ремонтпридатність. Дані властивості суттєво впливають на техніко-економічні характеристики транспорту в цілому, як морського, річкового так і наземного [1–2]. До деталей та механізмів, які піддаються постійному впливу тертя ставлять максимально високі вимоги щодо їх фізико-механічних та трибологічних властивостей [2]. Поширеними методами підвищення експлуатаційних характеристик вузлів тертя засобів транспорту є застосування

полімерних матеріалів, як покриттів на металевій основі, так і конструкційний матеріал для зменшення втрати енергії на тертя та знос деталей, що може привести до виходу з ладу всього механізму. З цією метою використовують полімери, які мають термопластичну основу та реактопластичну [3–5]. З розвитком сучасної транспортної галузі та постійного вдосконалення технологій потребує розробку та використання матеріалів у тертьових парах, які відрізняються в цілому поліпшеними експлуатаційними характеристиками. Тому актуальним і перспективним є розробка полімерних матеріалів з поліпшеними у комплексі фізико-механічними, теплофізичними та трибологічними властивостями [6–7].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На сьогодні полімери та матеріали на їх основі витісняють такі основні конструкційні матеріали, як залізобетон, метал, дерево. Можливості полімерних матеріалів надзвичайно широкі завдяки їх широкому вибору та застосування наповнювачів, що дозволяє керувати впливом їх модифікацією та характеристиками [3–8]. Широкого використання набули полімери на основі епоксидних та поліефірних смол. Ці матеріали відрізняються простотою формування, можливістю керувати впливом на властивості та низькою собівартістю [7–12]. Авторами в своїх працях [5–12] проведено дослідження наповнених епоксидних та поліефірних композитів та доведено можливість створення композитів із поліпшеними експлуатаційними характеристиками за рахунок введення добавок. Водночас виникає необхідність постійного вдосконалення складу та технології формування композитів для їх використання в сучасних транспортних засобах. Тому є перспективним створення багатокомпонентних полімерних матеріалів з поліпшеними в комплексі фізико-механічними, теплофізичними та трибологічними властивостями із застосування антифрикційних наповнювачів.

Мета роботи – дослідити трибологічні властивості наповнених епоксикомпозитів для підвищення експлуатаційних характеристик елементів транспортних засобів за рахунок їх використання.

Матеріали та методика дослідження. При формуванні матриць КМ використовували наступні компоненти:

1. Епоксидіановий олігомер ЕД-20 (ГОСТ 10587-84) ($q = 100$ мас. ч.).
2. Ортофталева дициклопентадієнова ненасичена передприскорена поліефірна смола ENYDYNE H 68372 TAE – $q = 10$ мас. ч. (вміст вказано на 100 мас. ч. епоксидної смоли), яка містить інгібітор для попередження миттєвої полімеризації (час гелеутворення $\tau = 20 \dots 24$ хв). Слід зазначити, що при реакції сополімеризації композицій ненасичених поліефірів з неграничними мономерними з'єднаннями в присутності ініціаторів виділяється значна кількість тепла, тому реакція є екзотермічною.
3. Твердник холодного тверднення поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78) $q = 10$ мас. ч. (вміст вказано на 100 мас. ч. епоксидної смоли).
4. Ініціатор для поліефірних смол Butanox-M50 – $q = 1,5$ мас. ч., що є перекисом метилетилкетону (МЕКП), і містить низьку кількість води та мінімальну кількість полярних з'єднань, порівняно з етиленгліколем.
5. Модифікатор метилендіфенілдіізоціанат, широко відомий як pure MDI (4,4-MDI) – $q = 0,25$ мас. ч. Метилендіфенілдіізоціанат є ароматичним діізоціанатом, який використовують для тривимірного зшивання полімерів при виготовленні поліуретану. Хімічна формула: $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO})_2$, молярна маса – 250 г/моль, густина – 1,18 г/см³.
6. Наповнювач 1: гексагональний h-NB – 8...10 мкм – $q = 60$ мас. ч.
7. Наповнювач 2: слюда 20...40 мкм – $q = 20$ мас. ч. (мікрослюда фракціонована серії «Стандарт» (ТУ 5725-005-40705684-2001) марки МС-20-80 з дисперсністю

20...40 мкм. Мінеральний склад: слюда-мусковіт $\text{KA}_2[(\text{OH}, \text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$. Хімічний склад згідно з ТУ 5725-005-40705684-2001: оксид кремнію (SiO_2) – 44...50%, оксид алюмінію (Al_2O_3) – 27...35%, оксид заліза (Fe_2O_3) – менше 5%, оксид магнію (MgO) – менше 2%, оксид калію (K_2O) – більше 8%, водорозчинні солі – менше 0,2%.

Перед введенням твердників до композиції модифікували її ультрафіолетовим опроміненням тривалістю 5 хв.

Затверджували матеріали за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримування впродовж часу $t = 12,0 \pm 0,1$ год. за температури $T = 293 \pm 2$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ К/хв до температури $T = 393 \pm 2$ К, витримування зразків при даній температурі впродовж часу $t = 2,0 \pm 0,05$ год., повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2$ К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж часу $t = 24$ год. на повітрі за температури $T = 293 \pm 2$ К. Трибологічні властивості матеріалів досліджували на випробувальній машині 2070 СМТ-1 за схемою «диск-колодка» і методикою відповідно до ASTM G77-17.

Масову інтенсивність зносу визначали за формулою:

$$I_m = \frac{\Delta m}{\Delta L}, \quad (1)$$

де Δm – різниця маси зразка до і після тертя, мг; ΔL – шлях тертя, км.

Коефіцієнт тертя розраховували відповідно до ASTM G77-17 за формулою:

$$f = \frac{M}{F \cdot r}, \quad (2)$$

де M – середньоарифметичне значення моменту тертя, Н × м; F – навантаження на колодку, Н; r – радіус металевого контртіла (плеча), м.

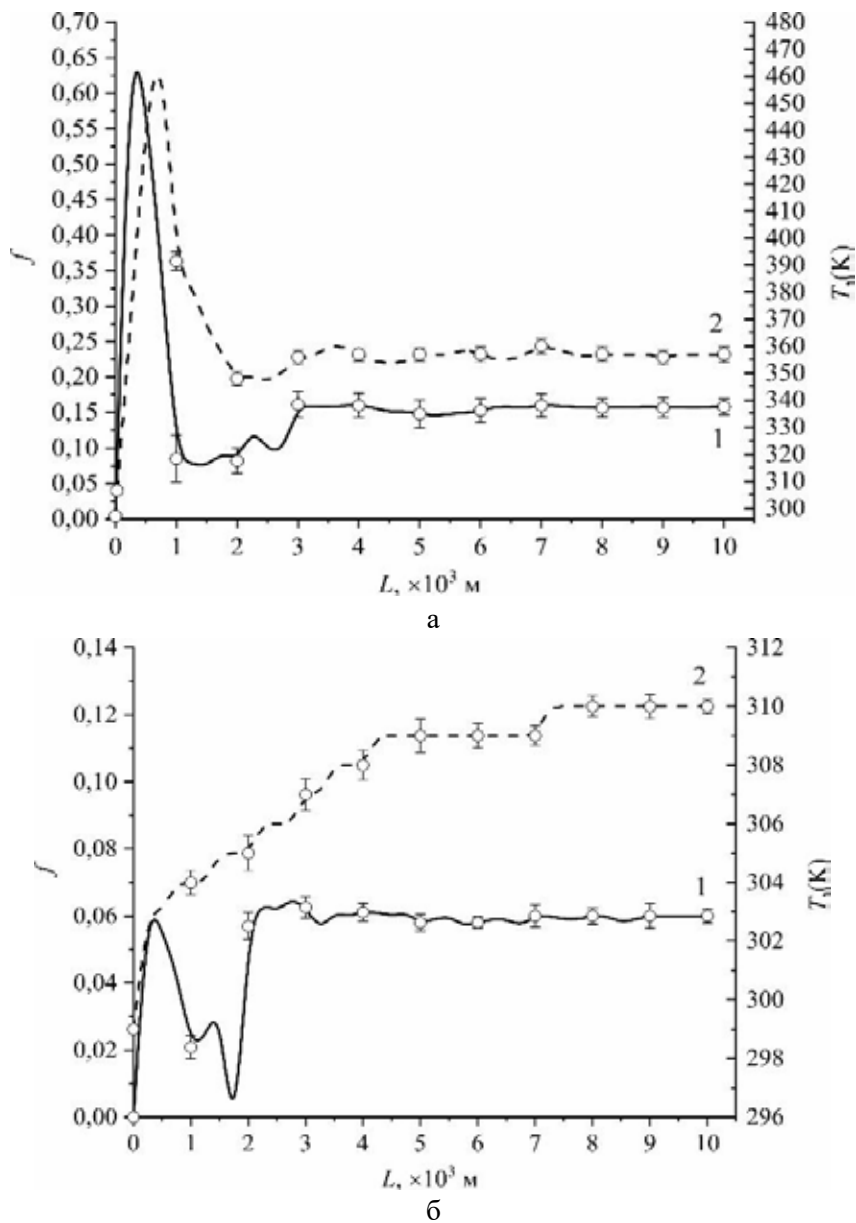
Диск (контртіло) виготовляли з матеріалу сталь 45, термообробленої до твердості 45...48 НRC і з шорсткістю поверхні $R_a = 0,16...0,32$ мкм.

Дослідження проводили в умовах сухого тертя, мастильного середовища. Всі дослідження проводили за питомого навантаження $p = 1$ МПа і швидкості ковзання $v = 1,0$ м/с відповідно до умов експлуатації композитних матеріалів. Шлях ковзання зразків при випробуваннях становив 10 000 м.

Температуру в зоні контакту визначали за допомогою термопар «хромель-копель», сигнал від якої реєстрували вимірювальною апаратурою. Розташовували термопару на відстані $l_r = 2$ мм від області контакту зразка з контртілом.

Результати досліджень та їх обговорення. Попередньо було розроблено багатокомпонентний композитний матеріал який у комплексі відрізняється поліпшеними фізико-механічними та теплофізичними властивостями та містить в своєму складі антифрикційні наповнювачі [4]. На даному етапі досліджено трибологічні властивості розробленого матеріалу з наповнювачами слюда – 20 мас. ч., нітрид бор гексагональний – 60 мас. ч. На рис. 1 показано графіки залежності коефіцієнту тертя від шляху тертя при швидкості ковзання $v = 1,0$ м/с та питомому навантаженні 1 МПа. При дослідженні трибологічних властивостей композитних матеріалів порівняння проводили з епоксидною матрицею, яка характеризується наступними показниками досліджуваних властивостей: коефіцієнт тертя – $f = 0,39...0,41$, робоча температура – $T = 310...313$ К, шлях припрацювання $l = 3900...4100$ м та інтенсивність зношування – $I_m = 1,7...1,9$ мг/км [15]. Результати дослідження трибологічних властивостей КМ, який випробовували при сухому терті, показали, що за вмісту слюди (20 мас. ч.) та h-BN (60 мас. ч.) матеріал характеризується зниженням коефіцієнту тертя від $f = 0,39...0,41$ (для епоксидної матриці) до $f = 0,14...0,16$ та зменшенням шляху припрацювання від $l = 3900...4100$ м до $l = 2800...3000$ м. Водночас, за високим початковим зношуванням на цьому шляху

припрацювання слідує ділянка стабільного зношування для всіх досліджень. Режим високого зношування (до 1000 м) пов'язаний із зрушенням мікронерівностей, які піддаються пластичній деформації, і в точках з високими місцевими температурами виникає руйнування таких мікронерівностей з подальшою адгезією оголених поверхонь та схоплювання металу контртіла. Внаслідок відкладення полімерного матеріалу на контртілі, утворюється плівка перенесення, яка відділяє полімерний штифт від металевої поверхні. Це викликає додатковий опір при ковзній взаємодії спряжених поверхонь та призводить до підвищення інтенсивності зношування від $I_m = 1,7...1,9$ мг/км до $I_m = 13,9...14,10$ мг/км та, як наслідок, до розігріву КМ на цій ділянці до $T = 460$ К. Підвищення температури в зоні контакту призводить до поверхневої деструкції та підвищення коефіцієнту тертя на етапі припрацювання, що відображено на рисунку 1.



а – при сухому терті; б – при випробуванні в мастильному середовищі
 Рисунок 1 – Залежність коефіцієнту тертя (1) і робочої температури (2)
 від шляху випробування композитного матеріалу

Слід зазначити, що температура в зоні контакту на ділянці стабільного зносу при цьому підвищилась від $T = 310...313$ К до $T = 357...360$ К (порівняно з аналогічною ділянкою епоксидної матриці).

Очевидно, що вміст наповнювачів в епокси-поліефірній матриці позитивно впливає на трибологічні властивості композиту. Відомо, що слюда-мусковіт має пластинчасту будову, а гексагональна модифікація нітриду бору має подібну кристалічну структуру до графіту. В попередніх дослідженнях [13] за допомогою ІЧ-спектроскопії проаналізовано епокси-поліефірну матрицю за різного вмісту наповнювачів слюда та h-BN. Визначено, що за такого вмісту наповнювачів (слюда – 20 мас.ч., h-BN – 60 мас.ч.) композитний матеріал характеризується міцними зв'язками між матрицею та бідисперсним наповнювачем. Встановлено наявність смуг та піків поглинання, які відповідають епоксидним та поліефірним функціональним групам матриці. Зазначено, що бідисперсний наповнювача приймає участь у формуванні просторової сітки та його наявність приводить до підвищення ступеня зшивання матеріалу. Оскільки, на спектрі КМ наявні смуги поглинання біля хвильових чисел $\nu = 500...610$ cm^{-1} , $\nu = 1034$ cm^{-1} , $\nu = 2855$ cm^{-1} (відповідають слюді), які характерні для Si–O деформаційних коливань, SiO₄ валентних та деформаційних коливань, та $\nu = 820$ cm^{-1} , $\nu = 1121$ cm^{-1} , $\nu = 1373$ cm^{-1} (h-BN), які характерні для B–N–B деформаційних коливань, B–N валентних коливань, w-BN коливань відповідно.

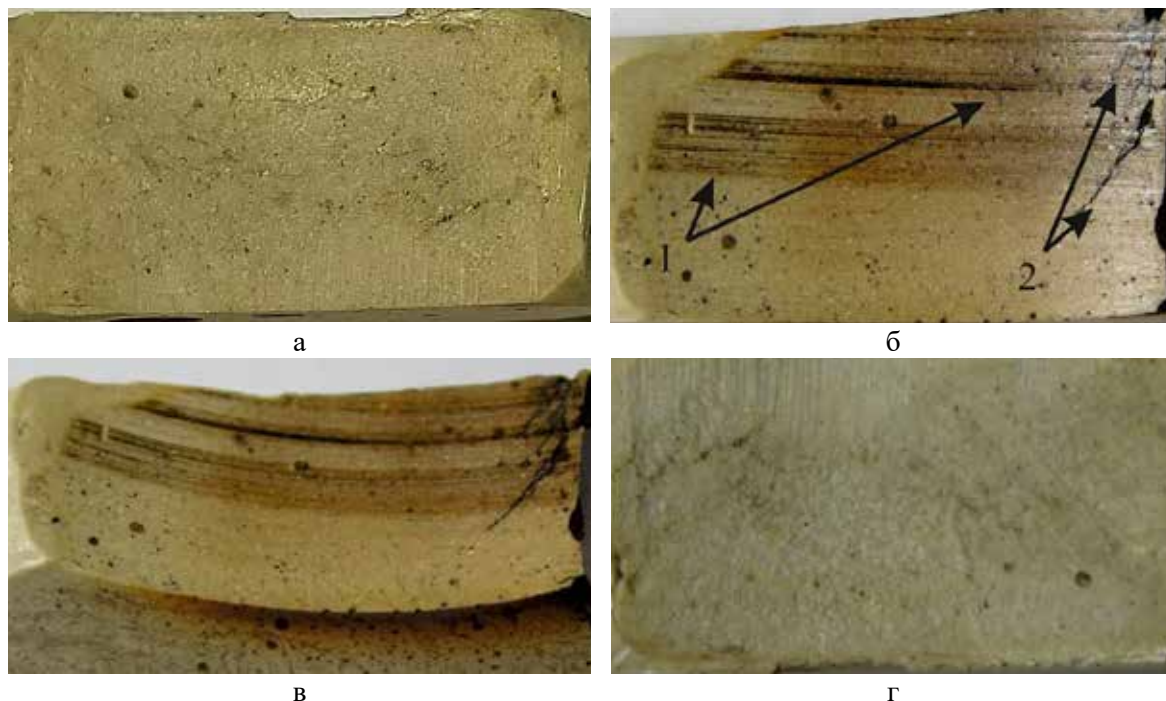
Надалі досліджували КМ при терті в мастильному середовищі. Встановлено, що коефіцієнт тертя такого матеріалу знижується до $f = 0,05...0,06$, але шлях припрацювання, порівняно із сухим тертям, підвищується до $l = 3500...4000$ м (табл. 1). Це можна пояснити наявністю мастильного матеріалу між спряженими поверхнями та утворенню граничного шару в процесі тертя. Усі мінеральні мастила, які є механічною сумішшю неактивних вуглеводів, здатні адсорбуватися на металевій поверхні за рахунок наявності включень органічних кислот, смол та інших поверхнево-активних речовин. Тому майже всі змащувальні матеріали утворюють на металічних поверхнях граничну фазу товщиною до 0,1 мкм, що має більш або менш міцний зв'язок з поверхневою та поздовжньою когезією. Мастильний матеріал у граничному шарі анізотропний, в тангенціальному напрямку молекулярні шари легко деформуються і при товщині шару більше деякої критичної величини ковзають один по одному. Завдяки рухомості молекул мастильного матеріалу на поверхні тертя проходить адсорбція з великою швидкістю, що надає мастильній плівці здатність «самовідновлюватись» при її локальних пошкодженнях. Ця здатність відіграє важливу роль у попередженні лавинного процесу схоплювання. Тому ділянка початкового зношування (2500...3000 м) характеризується зниженням коефіцієнту тертя, у порівнянні з ділянкою стабільного зношування, за рахунок процесів притирання та утворення граничної плівки. Інтенсивність зношування при граничному мащенні становила лише $I_m = 0,27...0,30$ мг/км.

Таблиця 1 – Трибологічні властивості КМ за вмісту слюди та h-BN

Параметри	Випробування КМ в умовах	
	сухого тертя	тертя з мащенням
Робочий момент M , Н×м	0,74...0,84	0,26...0,33
Коефіцієнт тертя f	0,14...0,16	0,05...0,06
Робоча температура T , К	357...360	308...310
Шлях припрацювання L , м	2800...3000	3500...4000
Інтенсивність зносу I_m , мг/км	13,9...14,10	0,27...0,30

На рис. 2 наведено поверхню вихідного зразка та поверхні зразка після випробування в мастильному матеріалі.

Робоча температура при терті в мастильному середовищі становила $T = 308...310$ К. Отримані значення не виходять за межі температур (близько 673 К) при яких відбувається розплавлення та руйнування граничної плівки і позитивно характеризують процес тертя в мастильному середовищі.



а – вихідний зразок; б, в – після випробовування при сухому терті;
г – після випробовування у мастильному середовищі
Рисунок 2 – Поверхня композитного матеріалу при збільшенні у $\times 3$ рази

На поверхні вихідного зразка (рис. 2) відсутні доріжки тертя, але наявні мікронерівності поверхні, які виникають при формуванні зразка та його підготовки до випробування. На етапі припрацювання мікронерівності зрізаються і поверхня тертя характеризується цілісністю площини контакту, як наведено на рис. 2, б. Зразок, який випробовували при сухому терті характеризується рівномірними доріжками тертя (рис. 2, б, точки 1) з помітними залишковими напруженнями першого роду, які виникають внаслідок процесів тертя і розігрівання матеріалу на ділянці притирання (рис. 2, б, точки 2). На рис. 2, в добре помітно, що поверхневий шар матеріалу зазнав впливу високих температур, що узгоджується з даними, які наведені в табл. 1. Наявні деструкційні процеси викликані розігрівом КМ на етапі припрацювання. Композитний матеріал, який випробовували в мастильному середовищі, не має виражених доріжок тертя на своїй поверхні (рис. 2, г). Очевидно, що за час випробування при шляху тертя 10000 м, зважаючи на низькі покази коефіцієнта тертя, інтенсивності зношування, та тертя в умовах наявності граничної плівки, доріжки тертя не сформувалися.

Отже, при дослідженні епокси-поліефірного КМ при сухому терті та маслі встановлено, що досліджувані властивості, а саме, коефіцієнт тертя знижуються в 1,5...2,8 рази та інтенсивність зносу в 50...150 рази порівняно з тертям без мащення. Шлях припрацювання при цьому підвищується однак не значно. Тому отримані результати досліджень трибологічних властивостей композиту за вмісту слюди (20 мас. ч.) та гексагонального нітриду бору (60 мас. ч.) дозволяють говорити про доцільність

використання таких композитних матеріалів у вузлах тертя механізмів, які працюють при мащенні.

Висновки. Встановлено, що трибологічні властивості композитного матеріалу при сухому терті за вмісту слюди та h-BN поліпшуються порівняно з епоксидною матрицею: коефіцієнт тертя підвищується від $f = 0,39...0,41$ до $f = 0,14...0,16$, шлях припрацювання знижується від $l = 3900...4100$ м до $l = 2800...3000$ м, проте інтенсивність зношування підвищується від $I_m = 1,7...1,9$ мг/км до $I_m = 13,9...14,10$ мг/км. Робоча температура підвищилась від $T = 310...313$ К до $T = 357...360$ К.

Композит, який випробовували в мастильному середовищі характеризується наступними показниками: коефіцієнт тертя – $f = 0,05...0,06$, шлях припрацювання – $l = 3500...4000$ м, інтенсивність зношування – $I_m = 0,27...0,30$ мг/км, робоча температура становила $T = 308...310$ К.

Отримані результати дослідження трибологічних властивостей КМ, за вмісту бідисперсного наповнювача (слюда, h-BN), дозволяють стверджувати про доцільність використання розроблених матеріалів у вузлах тертя механізмів, які працюють при мащенні мастилом.

Публікація містить результати досліджень, проведених у рамках НДДКР молодих вчених «Розробка антифрикційних нанокompозитних матеріалів для підвищення експлуатаційних характеристик вузлів тертя наземного і водного транспорту» (№ державної реєстрації 0120U101566).

Бібліографічний перелік

1. Chen, X. Marine Transport Efficiency Evaluation of Cross-border E-commerce Logistics Based on Analytic Hierarchy Process. *Journal of Coastal Research*. 2019. 94. P. 682–686.
2. Sui, C., Stapersma, D., Visser, K., de Vos, P., & Ding, Y. Energy effectiveness of ocean-going cargo ship under various operating conditions. *Ocean Engineering*. 2019. 190.
3. Kerber, M.L., Vinogradov, V.M., & Golovkin, G.S. Polimernye kompozitsionnye materialy: struktura, svoystva, tekhnologiya. COP «Professiya». 2014. 560.
4. Buketov, A., Brailo, M., Yakushchenko, S., & Sapronova, A. Development of Epoxy-Polyester Composite with Improved Thermophysical Properties for Restoration of Details of Sea and River Transport. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2018. P. 1–6.
5. Park, J.H., Rutledge, G.C. 50th anniversary perspective: Advanced polymer fibers: High performance and ultrafine. *Macromolecules*. 2017. 50. P. 5627–5642.
6. Mozdzen, L.C., Rodgers, R., Banks, J.M., Bailey, R.C., Harley, B.A.C. Increasing the strength and bioactivity of collagen scaffolds using customizable arrays of 3D-printed polymer fibers. *Acta Biomater*. 2016. 33. P. 25–33.
7. Kashytskiy, V., Sadova, O., Liushuk, O., Davydiuk, O., Myskovets, S. Examining a mechanism of generating the fragments of protective film in the tribological system “epoxycomposite–steel.” *Eastern-European J. Enterp. Technol*. 2017. 2. P. 10–16.
8. Stukhlyak, P.D., Holotenko, O.S., Dobrotvor, I.H., Mytnyk, M.M. Investigation of the Adhesive Strength and Residual Stresses in Epoxy Composites Modified by Microwave Electromagnetic Treatment. *Mater. Sci*. 2015. 51. P. 208–212.
9. Jamshidi, R., Heidarpour, A., Aghamohammadi, H., Eslami-Farsani, R. Improvement in the mechanical and tribological behavior of epoxy matrix with the inclusion of synthesized Ti 3 AlC 10 MAX particles. *J. Compos. Mater*. 2019. 53. P. 3819–3827.
10. Şahin, Y., De Baets, P. Friction and Wear Behavior of Carbon Fabric-Reinforced Epoxy Composites. *JOM*. 2017. 69. P. 2443–2447.
11. Buketov A.V., Brailo M.V., Sapronov O.O., Kruglyj D.G., Appazov E.S., Dulebova L., Klevtsov K.M. Nanofilled Antifriction Polymeric Composite Materials for Parts of Friction Units of Sea and River Transport. *Journal of nano- and electronic physics*. 2020. Vol. 12. No. 5. P. 05025-1–05025-6.
12. Yakushchenko S.V., Brailo M.V., Buketov A.V., Sapronov O.O., Popovych V., Dulebova L. Investigation of the properties and structure of epoxy–polyester composites with two-component bidispersed filler. *Composites: Mechanics, Computations, Applications, An International Journal*. 2022. 13(1). P. 81–95.

References

1. Chen, X. Marine Transport Efficiency Evaluation of Cross-border E-commerce Logistics Based on Analytic Hierarchy Process. *Journal of Coastal Research*. 2019. 94. P. 682–686.
2. Sui, C., Stapersma, D., Visser, K., de Vos, P., & Ding, Y. Energy effectiveness of ocean-going cargo ship under various operating conditions. *Ocean Engineering*. 2019. 190.
3. Kerber, M.L., Vinogradov, V.M., & Golovkin, G.S. Polimernye kompozicionnye materialy: struktura, svojstva, tekhnologiya. COP «Professiya». 2014. 560.
4. Buketov, A., Brailo, M., Yakushchenko, S., & Sapronova, A. Development of Epoxy-Polyester Composite with Improved Thermophysical Properties for Restoration of Details of Sea and River Transport. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2018. P. 1–6.
5. Park, J.H., Rutledge, G.C. 50th anniversary perspective: Advanced polymer fibers: High performance and ultrafine. *Macromolecules*. 2017. 50. P. 5627–5642.
6. Mozdzen, L.C., Rodgers, R., Banks, J.M., Bailey, R.C., Harley, B.A.C. Increasing the strength and bioactivity of collagen scaffolds using customizable arrays of 3D-printed polymer fibers. *Acta Biomater*. 2016. 33. P. 25–33.
7. Kashytskyi, V., Sadova, O., Liushuk, O., Davydiuk, O., Myskovets, S. Examining a mechanism of generating the fragments of protective film in the tribological system “epoxycomposite–steel.” *Eastern-European J. Enterp. Technol*. 2017. 2. P. 10–16.
8. Stukhlyak, P.D., Holotenko, O.S., Dobrotvor, I.H., Mytnyk, M.M. Investigation of the Adhesive Strength and Residual Stresses in Epoxy Composites Modified by Microwave Electromagnetic Treatment. *Mater. Sci*. 2015. 51. P. 208–212.
9. Jamshidi, R., Heidarpour, A., Aghamohammadi, H., Eslami-Farsani, R. Improvement in the mechanical and tribological behavior of epoxy matrix with the inclusion of synthesized Ti 3 AlC 10 MAX particles. *J. Compos. Mater*. 2019. 53. P. 3819–3827.
10. Şahin, Y., De Baets, P. Friction and Wear Behavior of Carbon Fabric-Reinforced Epoxy Composites. *JOM*. 2017. 69. P. 2443–2447.
11. Buketov A.V., Brailo M.V., Sapronov O.O., Kruglyj D.G., Appazov E.S., Dulebova L., Klevtsov K.M. Nanofilled Antifriktion Polymeric Composite Materials for Parts of Friction Units of Sea and River Transport. *Journal of nano- and electronic physics*. 2020. Vol. 12. No. 5. P. 05025-1–05025-6.
12. Yakushchenko S.V., Brailo M.V., Buketov A.V., Sapronov O.O., Popovych V., Dulebova L. Investigation of the properties and structure of epoxy–polyester composites with two-component bidispersed filler. *Composites: Mechanics, Computations, Applications, An International Journal*. 2022. 13(1). P. 81–95.

Yakushchenko Serhii, PhD, Associate Professor, Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0002-1724-8171

Brailo Mykola, PhD., Associate Professor, Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0001-8167-9999

Zinchenko Serhii, PhD., Associate Professor, Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0001-5012-5029

Sapronova Anna, PhD, Junior Researcher, Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0002-4327-4293

Klementiev Igor, Graduate of the Engineering, National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, ORCID: 0000-0003-2994-7292

THE INCREASING OPERATIONAL CHARACTERISTICS OF VEHICLE ELEMENTS BY THE USE OF FILLED EPOXY COMPOSITES

The increasing the operational characteristics of vehicle elements by using filled epoxy-polyester composite materials was investigated. The composite the ED–20 epoxy diene oligomer ($q = 100$ wt. %), orthophthalic dicyclopentadiene unsaturated preaccelerated polyester resin ENYDYNE H 68372 TAE – $q = 10$ wt. % (per 100 weight parts of epoxy resin), polyethylenepolyamine (PEPA) hardener ($q = 10$ wt. %), Butanox-M50 initiator for

polyester resins – ($q = 1.5$ wt. %) were used to form the polymer matrix. Methylene diphenyl diisocyanate ($q = 0.25$ wt. %) was used as a modifier. Hexagonal boron nitride (h-BN) – $8-10 \mu\text{m}$ – ($q = 60$ wt. %) and mica $20-40 \mu\text{m}$ ($q = 20$ wt. %) were used as fillers. A study of tribological properties under conditions of dry friction, lubricating medium was carried out using a friction machine 2070 SMT-1 according to the “disk-pad” scheme in accordance with ASTM G77-17. Test conditions of the developed materials: specific load $p = 1$ MPa, sliding speed $u = 1,0$ m/s, the sliding distance is $10,000$ m. The temperature in the contact zone was determined using a chromel-drop thermocouple, the signal from which was recorded by measuring equipment. It has been established that the content of fillers in the epoxy-polyester matrix has a positive effect on the tribological properties of the composite. In an experimental study, it was analyzed that the tribological properties of the composite during dry friction in terms of the content of mica and h-BN are improved compared to the epoxy matrix. During the operation of the composite in the conditions of the lubricating medium, the coefficient of friction is – $f = 0.05...0.06$, the run-in distance – $l = 3500...4000$ m, the wear rate – $I_m = 0.27...0.30$ mg/km, the contact temperature in the friction area $T = 308...310$ K. In addition, the friction surface after testing the composite material was studied and the feasibility of using the developed material in the friction nodes of mechanisms that work when lubricated with oil was proved.

Keywords: epoxy-polyester composite, tribological properties, antifriction material, coefficient of friction, wear rate

Стаття надійшла до редакції 22.04.2022 р.

УДК 667.64:678.026

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2022-1-06>

Соценко Віталій Віталійович, асистент, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0003-4384-9373

Сапронова Анна Вікторівна, PhD, молодший науковий співробітник, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0002-4327-4293

Юренін Кирило Юрійович, асистент, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0003-3687-6023

Агеєнко Євген Олександрович, молодший науковий співробітник, Херсонська державна морська академія

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ І ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ НАНОСРІБЛОМ

У якості компонентів для формування епоксикомпозитного матеріалу використано епоксидний олігомер DER-331 (CAS No. 25085-99-8) виробництва «Dow Chemical Comp» (Німеччина). Для полімеризації композиції використовували твердник триетилентетрамін ТЕТА, вміст якого становив $q = 10$ мас. ч. (вказано на 100 мас. ч. епоксидного олігомеру DER-331). У якості наповнювача обрано наночастки срібла, вміст яких змінювали у межах $q = 0,025 \dots 0,125$ мас. ч. При дослідженні впливу наповнювача на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксикомпозитних матеріалів, отримали наступні результати: адгезійна міцність при відриві становить $\sigma_a = 46,97$ МПа, модуль пружності при згині $E = 3,2$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні $\sigma_{zz} = 102,4$ МПа, ударна в'язкість $W = 20,1$ кДж/м². Поліпшення властивостей розробленого матеріалу (відносно епоксидної матриці) пов'язано із значною активністю наночасток, а, також, значною питомою площею поверхні. Тобто, наповнювач при зшиванні з епоксидним олігомером поглинає частину теплової енергії та водночас забезпечує ефект пластичної деформації. Така взаємодія призводить до підвищення міцності матеріалу при впливі на нього різнорідних навантажень. Також визначено вплив теплового поля на епоксикомпозитні матеріали. Випробовування проводили у температурному діапазоні $\Delta T = 303 \dots 473$ К. Встановлено, що для поліпшення теплофізичних властивостей, доцільно використовувати наночастки срібла за вмісту $q = 0,050 \dots 0,075$ мас. ч. Так в діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 323$ К спостерігали мінімальні значення ТКЛР $\alpha = 1,92 - 2,14 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Показано, що за такого вмісту нанонаповнювача, композитний матеріал характеризується підвищеними значеннями температури склування $T_c = 349 \dots 352$ К, усадка при цьому становить $\Delta L = 0,37 \dots 0,40$ %, теплостійкість за Мартенсом $T = 360 - 361$ К відповідно.

Ключові слова: епоксидний композит, наносрібло, захисне покриття, адгезійна міцність, ударна в'язкість, теплофізичні властивості

Постановка проблеми. Завдяки широкому спектру властивостей, багатофункціональні композитні матеріали і покриття на їх основі, все частіше використовують при відновленні і ремонті засобів водного транспорту. Для забезпечення покращених показників антибактеріальних та корозійних властивостей захисних покриттів, використовують пігменти. Одними з інгібувальних пігментів є хромати, фосфати, нітриди, які мають високу протикорозійну і антибактеріальну ефективність, працюють в широкому інтервалі рН середовища і є економічно вигідними. Однак, композитні матеріали і захисні покриття на їх основі із вище наведеними добавками є канцерогенними і забруднюють навколишнє середовище. Саме через токсичність більшості сучасних захисних покриттів, є потреба у розробці екологічно чистого матеріалу з високими показниками експлуатаційних властивостей [1–3].

Аналіз досліджень і публікацій. В роботах [4–6] показано, що актуальним є використання наночасток при формуванні захисних покриттів. Одним з нанонаповнювачів, який є ефективним у боротьбі проти різноманітних бактерій, а також характеризується низькою токсичністю є наносрібло. Аналіз праці [7], дозволяє констатувати, що полімерні покриття наповнені наночастками основою яких є Ag характеризуються поліпшеними протиоброптаючими та антибактеріальними властивостями. Розглядаючи Ag серед спектру антибактеріальних добавок, слід зазначити про суттєвий інгібувальний вплив для широкого спектру мікроорганізмів [8–11]. Раціональне суміщення термореактивних зв'язувачів з такими добавками дозволяє створювати нові полімерні матеріали функціонального призначення. Додатково, авторами праці [12–15] зазначено, що використання наповнених нанорозмірними частками полімерних матеріалів забезпечує витіснення металевих елементів при експлуатації вузлів та агрегатів, які можуть пошкоджуватися при експлуатації в умовах впливу агресивного середовища, а саме морської та прісної води.

Мета роботи – дослідити вплив наносрібла на динаміку зміни властивостей епоксикомпозитних матеріалів.

Для формування епоксикомпозитних матеріалів використано епоксидний олігомер DER–331 (CAS No. 25085-99-8) виробництва «Dow Chemical Comp» (Німеччина). Для зшивання епоксидної композиції використовували твердник триетилентетрамін ТЕТА (CAS No. 112-24-3). Вміст останнього становив – $q = 10$ мас. ч. (вказано на 100 мас. ч. епоксидної смоли DER–331) [13].

Як наповнювач використано наносрібло, дисперсністю 10–100 нм. Наносрібло відноситься до групи металів проміжної термодинамічної стабільності, тобто має позитивне значення стандартного електродного потенціалу, що не перевищує значення електродного потенціалу, пов'язаного з окислюючою дією кисню в нейтральному середовищі. Тому, наповнювач є стійким до будь-яких кислих і нейтральних середовищ за відсутності кисню. Наносрібло забезпечує високу антибактеріальну активність на мікроорганізми. При взаємодії наночасток срібла з мікроорганізмами можна виділити наступні напрями антимікробних властивостей: пошкодження мікробних мембран клітин та їх внутрішніх елементів, через взаємодію з білковими групами; адсорбція на клітинні стінки мікробів та утворення активно-окисних речовин. Також через свої внутрішні особливості, бактерії, мають негативно зарядженні ліпополісахаридні поверхні, що в свою чергу утворюють притягання між наночастками срібла та бактеріями. Наночастки мають посилене відношення поверхні до об'єму і забезпечують широку взаємодію між іонами срібла та бактеріями. Технології формування епоксидних композитів виконували у визначеній послідовності, що зазначена в наукових працях [14].

У роботі досліджено наступні властивості: адгезійну міцність при відриві, руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні, ударну в'язкість, теплостійкість за Мартенсом, термічний коефіцієнт лінійного розширення, температуру склування, усадку за методиками описаними у працях [15].

Результати досліджень та їх обговорення. Для визначення впливу наночасток срібла на властивості композитного матеріалу на початковому етапі досліджували показники адгезійної міцності. Залежно від вмісту часток в епоксидній матриці, які змінювали в межах $q = 0,025 \dots 0,125$ мас. ч., отримали наступні результати (рис. 1).

При введенні наночасток срібла у епоксидну матрицю в межах $q = 0,025 \dots 0,050$ мас. ч. спостерігали підвищення адгезійної міцності з $\sigma_a = 36,9$ МПа до $\sigma_a = 37,43 \dots 39,6$ МПа. При подальшому збільшенні вмісту наносрібла до $q = 0,075$ мас. ч. отримали максимум на кривій залежності адгезійної міцності від місту нанодобавки – $\sigma_a = 46,97$ МПа. Таким чином підвищення адгезійної міцності у 1,2 рази, дозволяє констатувати про активність нанодобавки відносно полімеру. Вважали, так як наповнювач характеризується нанорозміром, а, отже, високою питомою площею поверхні, забезпечується ефективне

змочування поверхні наночасток, і, як наслідок, поліпшуються адгезійна міцність системи «зв'язувач-наповнювач». Додатково, формується впорядкована структура, що забезпечує прискорення перебігу фізико-хімічних процесів зшивання полімеру із субстратом.

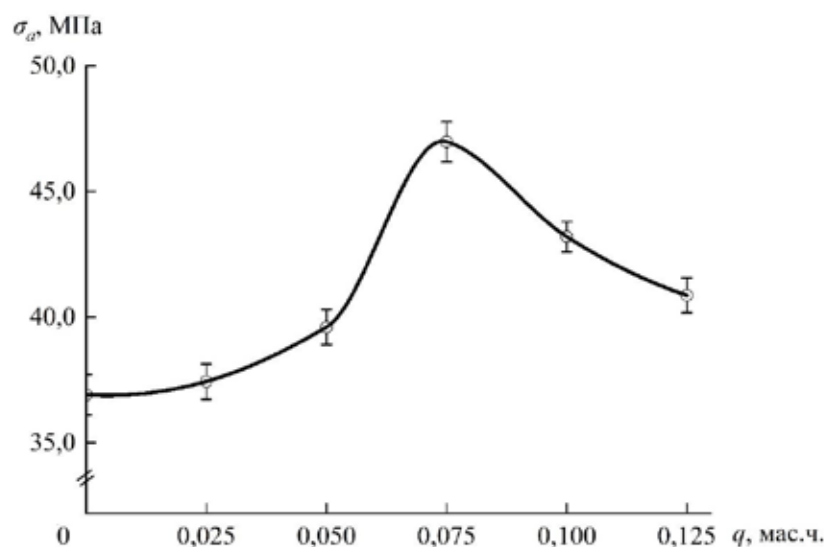


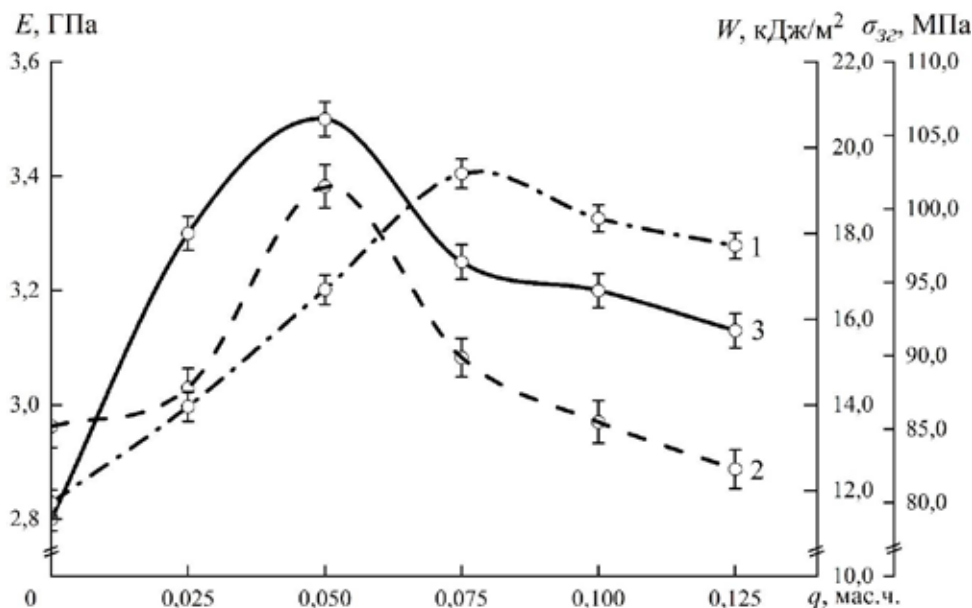
Рисунок 1 – Залежність адгезійної міцності при відриві (σ_a) від вмісту наночасток срібла

При подальшому збільшенні вмісту наночасток срібла ($q = 0,100 \dots 0,125$ мас. ч.) в епоксидній композиції, спостерігали поступове зниження адгезійної міцності – $\sigma_a = 40,86 \dots 43,19$ МПа. Отримані результати дослідження вказують на перенасичення часток срібла, при їх формуванні в об'ємі матеріалу, і як наслідок, отримання дефектної структури композиту. Однак, слід зауважити, що значення адгезійної міцності наповненого полімеру є вищими порівняно з адгезійною міцністю епоксидної матриці.

Надалі досліджували вплив вмісту наночасток срібла на показники фізико-механічних властивостей. Доведено, що максимальними показниками модуля пружності при згинанні характеризується матеріал за вмісту наносрібла – $q = 0,075$ мас. ч. За такого вмісту формується композитний матеріал модуль пружності при згинанні якого становить – $E = 3,40$ ГПа (рис. 2, крива 2). Подальше збільшення вмісту нанонаповнювача ($q = 0,100 \dots 0,125$ мас. ч.) призводить до погіршення пружних властивостей матеріалу ($E = 3,30 \dots 3,35$ ГПа). Однак, отримані значення модуля пружності є більшими порівняно з вихідною матрицею (епоксидна матриця – $E = 2,8$ ГПа).

Для узагальнення отриманих результатів і підтвердження їх достовірності, досліджували вплив вмісту наносрібла на показники руйнівних напружень при згинанні. Максимум на кривій залежності руйнівних напружень від вмісту наночасток спостерігали за вмісту $q = 0,050$ мас. ч. (рис. 2, крива 1). Значення руйнівних напружень при згинанні становлять – $\sigma_{32} = 102,4$ МПа, що в 1,2 рази є більшим порівняно з вихідною епоксидною матрицею. Подальше введення наносрібла в епоксидний зв'язувач негативно впливає на властивості композитних матеріалів і призводить до їх зниження – $\sigma_{32} = 90,0 \dots 80,5$ МПа. Вважали, що нанонаповнювач при зшиванні з епоксидним олігомером поглинає частину виділеної енергії та підсилює ступінь пластичної деформації. В свою чергу підвищується міцність композиту за рахунок поверхневої енергії наночасток. При цьому підвищується стійкість до впливу руйнівних факторів. Однак, зі збільшенням вмісту нанонаповнювача відбувається утворення дефектної структури у вигляді мікро пустот, за рахунок агломерування наночасток. Це у свою чергу створює

умови для нерівномірного зшивання епоксидних композитів і сприяє утворенню тріщин в структурі полімерного матеріалу [14–16].



1 – модуль пружності при згинанні (E);

2 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}); 3 – ударна в'язкість (W)

Рисунок 2 – Залежність модуля пружності при згинанні (E), руйнівних напружень при згинанні (σ_{32}) та ударної в'язкості (W) від вмісту наночастинок срібла

Паралельно досліджували показники ударної в'язкості. Слід зазначити, що дані результати корелюють з попередньо дослідженими руйнівних напружень при згинанні. Встановлено, що поліпшеними показниками ударної в'язкості характеризуються композита з вмістом нанонаповнювача $q = 0,050$ мас. ч. (рис. 2, крива 3). У цьому випадку значення ударної в'язкості становлять – $W = 20,1$ кДж/м², що в 1,4 рази перевищує значення вихідної матриці ($W = 13,5$ кДж/м²). Як і у вище наведених дослідженнях, подальше введення нанонаповнювача призводить до зниження властивостей матеріалу.

Отже, проведені комплексні дослідження впливу наносрібла на адгезійні і фізико-механічні властивості, дозволяють стверджувати про доцільність використання добавки за вмісту $q = 0,050 \dots 0,075$ мас. ч.

Поширене використання епоксидних композитів і покриттів на їх основі, зумовлене їх здатністю працювати в умовах впливу агресивних середовищ. Тому, полімерні покриття повинні не тільки зменшувати ступінь поверхневого стирання та зносу поверхонь деталей і механізмів, а й забезпечувати стійкість до різного роду кліматичного впливу при експлуатації засобів річкового та морського транспорту. У протилежному випадку, нездатність епоксидного покриття чинити опір зовнішнім кліматичним і механічним впливам призводить до утворення дефектів, які забезпечують потрапляння води, агресивних речовин та кисню до металевго субстрату. Це у свою чергу створює умови для утворення локалізованої корозії. Тому, вважали доцільним проведення комплексних досліджень впливу наночастинок срібла на показники теплофізичних властивостей композитних матеріалів (теплостійкість за Мартенсом, температуру склування, термічний коефіцієнт лінійного розширення та усадку) [17–19].

Встановлено, що введення наночастинок срібла за вмісту $q = 0,025 \dots 0,050$ мас. ч. забезпечує монотонне поліпшення значення теплостійкості за Мартенсом з $T = 359$ К

до $T = 360$ К. При цьому, максимальне значення теплостійкості ($T = 361$ К), спостерігали при введенні наночастинок за вмісту $q = 0,075$ мас. ч. Отримані результати дослідження дозволяють стверджувати про підвищену стійкість структурних елементів до впливу температури за рахунок підвищеного ступеня зшивання. Слід зауважити, що подальше збільшення вмісту наповнювача $q = 0,100 \dots 0,125$ мас. ч. негативно впливає на теплостійкість і призводить до їх монотонного зменшення до $T = 355$ К.

Не менш важливим критерієм який впливає на довговічність покриття є температура склування (T_c). Даний показник дозволяє оцінити перебіг релаксацийних процесів, які відбуваються у розроблених композитних матеріалах у процесі експлуатації. Визначено, що максимальними показниками температури склування ($T_c = 349 \dots 352$ К) характеризується матеріал з вмістом нанонаповнювача $q = 0,050 \dots 0,075$ мас.ч. (табл. 1). Слід зауважити, що за даного вмісту формується матеріал з найменшими показниками усадки – $\Delta L = 0,37 \dots 0,40\%$. Вважали, що велика питома площа поверхні нанонаповнювача забезпечує зменшення вільного простору між молекулами епоксидного олігомеру і наночастиками, що в свою чергу обмежує рух молекул в умовах впливу температури. При перенасиченні композиції нанодобавкою відбувається агломерація наночастинок, а їх ефективна питома площа поверхні зменшується. Це призводить до слабкої взаємодії між епоксидним олігомером та наночастиками, тим самим зменшуючи температуру склування матеріалу.

Таблиця 1 – Теплофізичні властивості композитів, наповнених наносріблом

№	Характеристики	Вміст наночастинок срібла, q , мас.ч.					
		матриця	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125
1	Теплостійкість (за Мартенсом), T , К	359,0	359,0	360,0	361,0	358,0	355,0
2	Температура склування, T_c , К	320	345	349	352	338	336
3	Усадка, ΔL , %	0,35	0,47	0,40	0,37	0,42	0,56

Для дослідження впливу нанонаповнювача на температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), додатково аналізували дилатометричні криві (рис. 3, 4).

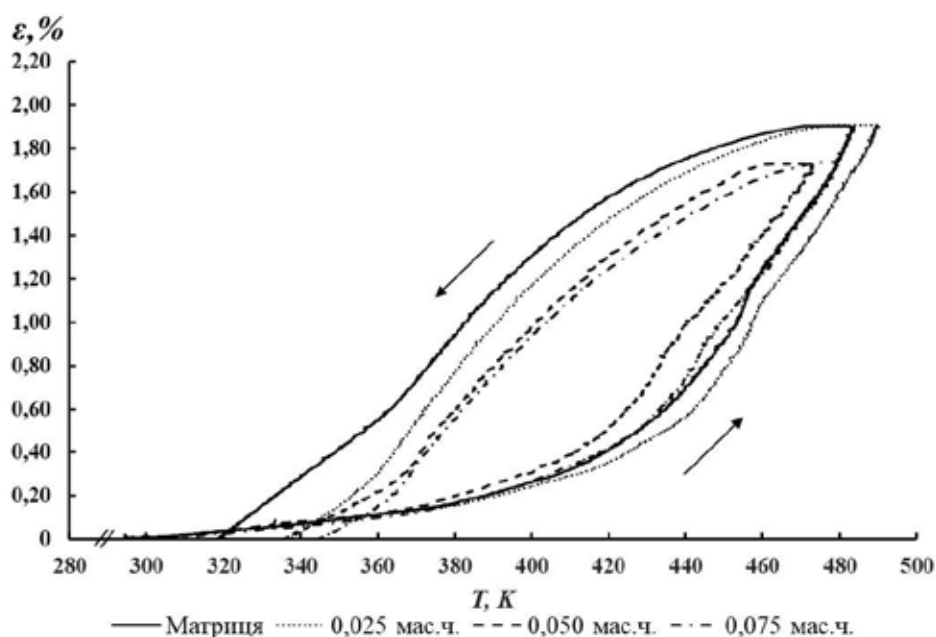


Рисунок 3 – Показники дилатометричних кривих епоксидної матриці залежно від зміни вмісту наночастинок срібла

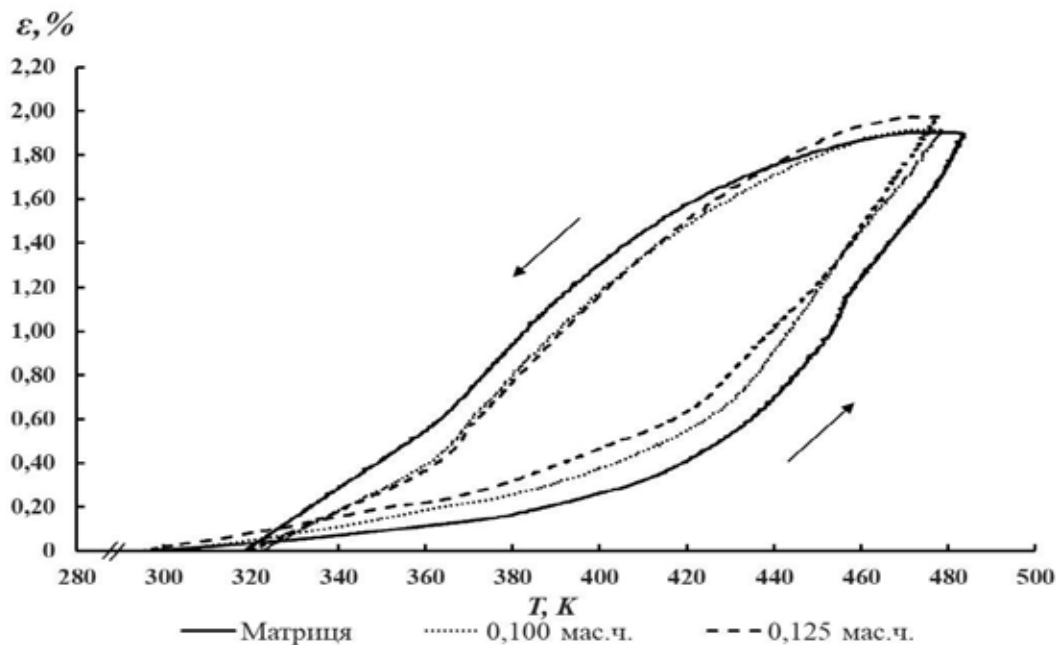


Рисунок 4 – Показники дилатометричних кривих епоксидної матриці залежно від зміни вмісту наночастинок срібла

Встановлено, що залежно від вмісту наночастинок срібла в епоксидному олігомері спостерігали не лінійну зміну показників ТКЛР. Виявлено, що мінімальними значення ТКЛР у всіх діапазонах температурних випробувань характеризується матеріал з вмістом наповнювача $q = 0,050$ мас.ч. (табл. 2).

Таблиця 2 – Термічний коефіцієнт лінійного розширення композитів, наповнених наносріблом за різних температурних діапазонів випробувань

Вміст наповнювача, q , мас. ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{K}^{-1}$			
	Температурні діапазони випробування, $\Delta T, \text{K}$			
	303...323	303...373	303...423	303...473
Матриця	2,50	2,74	4,96	9,78
0,025	2,67	3,73	4,02	9,70
0,050	1,92	1,99	3,85	9,09
0,075	2,14	2,28	4,18	9,34
0,100	2,64	2,97	4,75	9,92
0,125	2,21	2,66	4,53	9,64

Однак, слід звернути увагу, що при підвищенні вмісту наносрібла в композитному матеріалі до $q = 0,075$ мас.ч., спостерігали незначне підвищення показників ТКЛР, які в свою чергу є меншими від значення ТКЛР (епоксидної матриці). Так в діапазоні $\Delta T = 303 \dots 323 \text{ K}$ значення ТКЛР становлять $\alpha = 2,14 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Співставлення значення ТКЛР і температури склування, дозволяє констатувати, що поліпшеними показниками теплофізичних властивостей характеризуються композити, наповнені наночастиками срібла за вмісту $q = 0,075$ мас.ч.

Максимальними значення ТКЛР в температурному діапазоні $\Delta T = 303 \dots 473 \text{ K}$ характеризується композитні матеріали, наповнені наночастиками срібла за вмісту $q = 0,100$ мас. ч. ($\alpha = 9,92 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Можна припустити, що підвищення значень ТКЛР пов'язано з агрегацією нанонаповнювача при його критичному вмісті [13–15].

Висновки. За результатами проведених досліджень адгезійних, фізико-механічних і тепло-фізичних властивостей епоксидних композитних матеріалів встановлено оптимальний вміст наносрібла (10...100 нм) для формування захисних покриттів.

1. При формуванні захисних покриттів для засобів річкового та морського транспорту, доцільним є врахування адгезійних властивостей, позаяк характеристика впливає на тривалість експлуатації покриття та зменшує імовірність його завчасного руйнування. Встановлено, що оптимальний вміст наночасток срібла в епоксидній матриці становить $q = 0,075$ мас. ч., що забезпечує формування матеріалу із значенням адгезійної міцності – $\sigma_a = 46,97$ МПа. Слід зауважити, що при такому вмісті наноаповнювача, значення усадки матеріалу становить $\Delta L = 0,37\%$. Це свідчить про можливість довготривалої експлуатації захисного покриття.

2. Для отримання композитного матеріалу з поліпшеними у комплексі фізико-механічними і теплофізичними властивостями доцільно використовувати наноаповнювач за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. За такого вмісту нанодобавки отримано епоксикомпозитні матеріали з наступними властивостями: модуль пружності при згині – $E = 3,2$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{z2} = 102,4$ МПа, ударна в'язкість – $W = 20,1$ кДж/м², теплостійкість за Мартенсом – $T = 360$ К.

3. На основі аналізу дилатометричних кривих встановлено залежність лінійної деформації, в умовах впливу температури, від вмісту наносрібла у епоксидному композиті. Встановлено, що оптимальний вміст наночастинок срібла становить – $q = 0,050...0,075$ мас. ч., що забезпечує формування композитних матеріалів з максимальними показниками температури склування – $T_c = 349...352$ К і мінімальними значеннями термічного коефіцієнту лінійного розширення у досліджуваному діапазоні температур – $\Delta T = 303...473$ К..

Бібліографічний перелік

1. Pokhmurskii V.I., Zin I.M., Bily L.M., Vynar V.A., Zin Ya.I. Aluminium Alloy Corrosion Inhibition by Chromate-Free Composition of Zinc Phosphate and Ion Exchanged Zeolite. *Surface and Interface Analysis*. 2013. V. 45. P. 1474–1478.

2. Pokhmurs'kyi V.I., Bilyi L.M., Zin' Ya.I., Voloshyn M.P. Inhibition of the Corrosion of Aluminum Alloy by a Composition of Ion-Exchange Pigments. *Mater. Sci*. 2016. V. 51. P. 638–643.

3. Kornii S.A., Pokhmurs'kyi V.I., Kopylets' V.I., Zin' I.M., Chervins'ka N.R. Quantum Chemical Analysis of the Electronic Structures of Inhibiting Complexes of Rhamnolipid with Metals. *Mater. Sci*. 2017. Vol. 52(5). P. 609–619.

4. Sapronov O.O., Sotsenko V.V., Antonio B., Smetankin S.O., Yurenin K.Yu. Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. 2020. Vol. 7(2). P. 54–60.

5. Сапронов О.О., Соценко В.В., Сапронова А.В., Воробйов П.О., Яцюк В.М. Дослідження впливу вмісту модифікатора 2-бензофуран-1,3-діон на адгезійні та фізико-механічні властивості епоксидних композитів. *Науковий вісник ХДМА*. 2021. №1(24). С. 118–128.

6. Sapronov O., Maruschak P., Sotsenko V., Buketova N., Bertem A., Sapronova A., Prentkovskis O. Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units. *J. Mar. Sci. Eng*. 2020. 8(7). P. 527.

7. Zhao Z., Meng F., Tang J. et al. A novel method of fabricating an antibacterial aluminum-matrix composite coating doped graphene/silver-nanoparticles. *Mater Lett*. 2019. 245. P. 211–214.

8. Hamad, A., Khashan, K.S. & Hadi, A. Silver Nanoparticles and Silver Ions as Potential Antibacterial Agents. *J Inorg Organomet Polym*. 2020. 30. P. 4811–4828.

9. Panda A, Dyadyura K, Valiček J, Harničárová M, Kušnerová M, Ivakhniuk T, Hrebenyk L, Sapronov O, Sotsenko V, Vorobiov P, Levytskyi V, Buketov A, Pandová I. Ecotoxicity Study of New Composite Materials Based on Epoxy Matrix DER-331 Filled with Biocides Used for Industrial Applications. *Polymers*. 2022. 14(16):3275.

10. Swolana D., Wojtyczka R.D. Activity of Silver Nanoparticles against Staphylococcus spp. *Int. J. Mol. Sci*. 2022. 23. 4298.

11. Demchenko V., Riabov S., Shtompel V. X-ray study of structural formation and thermomechanical properties of silver-containing polymer nanocomposites. *Nanoscale Res. Lett.* 2017. 12. P. 235–240.
12. Liu Z, Tian S, Li Q, et al. Integrated dual-functional ORMOSIL coatings with AgNPs@rGO nanocomposite for corrosion resistance and antifouling applications. *ACS Sustain Chem Eng.* 2020. 8. P. 6786–6797.
13. Sapronov O.O., Sotsenko V.V., Antonio B., Smetankin S.O., Yurenin K.Yu. Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering.* 2020. Vol. 7(2). P. 54–60.
14. Букетов А.В., Сапронов А.А., Зинченко Д.А., Яцюк В.Н. Исследование влияния нанодисперсного оксида серебра на структуру и теплофизические свойства полимерных композитных материалов. *Пластические массы.* 2017. № 5–6. С. 28–37.
15. Букетов А.В., Сметанкін С.О., Чернявська Т.В., Браїло М.В., Сапронов О.О., Соценко В.В., Соценко К.Ю., Кулінич В.Г., Якущенко С.В., Яцюк В.М. Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів : монографія. Херсон : ХДМА, 2021. 126 с.
16. Gibson, R.F. Principles of Composite Material Mechanics, Fourth Edition. CRC Press, 2016.
17. Hamad A., Khashan K.S., Hadi A. Silver Nanoparticles and Silver Ions as Potential Antibacterial Agents. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2020. 30. P. 4811–4828.
18. Xia X, Cai S, Xie C. Preparation, structure and thermal stability of Cu/LDPE nanocomposites. *Mater Chem Phys.* 2006. 95. P. 122–129.
19. Yasmin A, Daniel I.M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet epoxy composites. *Polymer.* 2004. 45. P. 8211–8219.

References

1. Pokhmurskii V.I., Zin I.M., Bily L.M., Vynar V.A., Zin Ya.I. Aluminium Alloy Corrosion Inhibition by Chromate-Free Composition of Zinc Phosphate and Ion Exchanged Zeolite. *Surface and Interface Analysis.* 2013. V. 45. P. 1474–1478.
2. Pokhmurs'kyi V.I., Bilyi L.M., Zin' Ya.I., Voloshyn M.P. Inhibition of the Corrosion of Aluminum Alloy by a Composition of Ion-Exchange Pigments. *Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 638–643.
3. Kornii S.A., Pokhmurs'kyi V.I., Kopylets' V.I., Zin' I.M., Chervins'ka N.R. Quantum Chemical Analysis of the Electronic Structures of Inhibiting Complexes of Rhamnolipid with Metals. *Mater. Sci.* 2017. Vol. 52(5). P. 609–619.
4. Sapronov O.O., Sotsenko V.V., Antonio B., Smetankin S.O., Yurenin K.Yu. Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering.* 2020. Vol. 7(2). P. 54–60.
5. Sapronov O.O., Socenko V.V., Sapronova A.V., Vorobiev P.O., Yatsyuk V.M. Study of influence of content of modifier 2-benzodiarine-1,3-dion on adhesive and physical-mechanical properties of epoxy composites. *Scientific Wonders of KhDMA.* 2021. № 1(24). S. 118–128.
6. Sapronov O., Maruschak P., Sotsenko V., Buketova N., Bertem A., Sapronova A., Prentkovskis O. Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units. *J. Mar. Sci. Eng.* 2020. 8(7). P. 527.
7. Zhao Z., Meng F., Tang J. et al. A novel method of fabricating an antibacterial aluminum-matrix composite coating doped graphene/silver-nanoparticles. *Mater Lett.* 2019. 245. P. 211–214.
8. Hamad, A., Khashan, K.S. & Hadi, A. Silver Nanoparticles and Silver Ions as Potential Antibacterial Agents. *J Inorg Organomet Polym.* 2020. 30. P. 4811–4828.
9. Panda A, Dyadyura K, Valíček J, Harničárová M, Kušnerová M, Ivakhniuk T, Hrebennyk L, Sapronov O, Sotsenko V, Vorobiov P, Levytskyi V, Buketov A, Pandová I. Ecotoxicity Study of New Composite Materials Based on Epoxy Matrix DER-331 Filled with Biocides Used for Industrial Applications. *Polymers.* 2022. 14(16):3275.
10. Swolana D., Wojtyczka R.D. Activity of Silver Nanoparticles against Staphylococcus spp. *Int. J. Mol. Sci.* 2022. 23. 4298.
11. Demchenko V., Riabov S., Shtompel V. X-ray study of structural formation and thermomechanical properties of silver-containing polymer nanocomposites. *Nanoscale Res. Lett.* 2017. 12. P. 235–240.
12. Liu Z, Tian S, Li Q, et al. Integrated dual-functional ORMOSIL coatings with AgNPs@rGO nanocomposite for corrosion resistance and antifouling applications. *ACS Sustain Chem Eng.* 2020. 8. P. 6786–6797.
13. Sapronov O.O., Sotsenko V.V., Antonio B., Smetankin S.O., Yurenin K.Yu. Polymeric materials based on epoxy oligomer DER-331 and hardeners of different physical and chemical nature for repairing of gas production equipment. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering.* 2020. Vol. 7(2). P. 54–60.

14. Buketov A.V., Saprionov A.A., Zinchenko D.A., Yatsyuk V.N. Study of the influence of nano-dispersed silver oxide on the structure and thermophysical properties of polymer composite materials. *Plastic masses*. 2017. 5–6. P. 28–37.
15. Buketov A.V., Smetanin S.O., Chernyavska T.V., Brailo M.V., Saprionov O.O., Socenko V.V., Socenko K.Y., Kulilich V.G., Yakushchenko S.V., Yatsyuk V.M. Method of increasing the life of equipment of river and sea transport by using modified protective anticorrosive coatings : monograph. Kherson : KhDMA, 2021. 126 s.
16. Gibson, R.F. Principles of Composite Material Mechanics, Fourth Edition. CRC Press, 2016.
17. Hamad A., Khashan K.S., Hadi A. Silver Nanoparticles and Silver Ions as Potential Antibacterial Agents. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2020. 30. P. 4811–4828.
18. Xia X, Cai S, Xie C. Preparation, structure and thermal stability of Cu/LDPE nanocomposites. *Mater Chem Phys*. 2006. 95. P. 122–129.
19. Yasmin A, Daniel I.M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet epoxy composites. *Polymer*. 2004. 45. P. 8211–8219.

Vitaly Sotsenko, Assistant Professor of the Department of Transport Technologies and Mechanical Engineering of the Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0003-4384-9373

Saprionova Anna, PhD, Junior Researcher at the Department of Transport Technologies and Mechanical Engineering of the Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0002-4327-4293

Yurenin Kyrylo, Assistant Professor of the Department of Transport Technologies and Mechanical Engineering of the Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0003-3687-6023

Ageyenko Yevgen, Junior Researcher of the Department of Transport Technologies and Mechanical Engineering of the Kherson State Maritime Academy

PHYSICAL-MECHANICAL AND THERMAL-PHYSICAL PROPERTIES EPOXY COMPOSITES FILLED WITH NANOSILVER

As components for the formation of epoxy composite material used epoxy oligomer DER–331 (CAS No. 25085-99-8) manufactured by “Dow Chemical Comp” (Germany). For polymerization of the composition, the hardener triethylenetetramine TETA was used, the content of which was $q = 10$ pts. wt (indicated per 100 pts. wt. of epoxy oligomer DER–331). Silver nanoparticles were chosen as a filler, the content of which was varied in the range – $q = 0.025...0.125$ pts. wt. When studying the effect of the filler on the adhesive and physical-mechanical properties of epoxy composite materials, the following results were obtained: adhesive strength at breakaway is $\sigma_a = 46.97$ MPa, elastic modulus at bending – $E = 3.2$ GPa, destructive stress at bending – $\sigma_b = 102.4$ MPa, impact strength – $W = 20.1$ kJ/m². The improvement of the properties of the developed material (relative to the epoxy matrix) is due to the significant activity of nanoparticles, as well as a significant specific surface area. That is, the filler when crosslinked with epoxy oligomer absorbs part of the thermal energy and at the same time provides the effect of plastic deformation. This interaction leads to an increase in the strength of the material when exposed to heterogeneous loads. The influence of the thermal field on epoxy composite materials was also determined. The tests were carried out in the temperature range $\Delta T = 303...473$ K. It has been established that to improve the thermophysical properties, it is advisable to use silver nanoparticles with a content of $q = 0.050...0.075$ pts. wt. Thus, in the temperature range $\Delta T = 303...323$ K, the minimum values of TCLE $\alpha = 1.92 - 2.14 \times 10^{-5}$ K⁻¹. It is shown that at such a content of nanofiller, the material is characterized by increased values of glass transition temperature $T_g = 349...352$ K, shrinkage is $\Delta L = 0.37...0.40$ %, heat resistance by Martens $T = 360-361$ K, respectively.

Keywords: epoxy composite, nanosilver, protective coating, adhesive strength, impact strength, thermal properties

Стаття надійшла до редакції 22.04.2022 р.

Сапронов Олександр Олександрович, доцент, доктор технічних наук, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0003-1115-6556

Воробйов Павло Олександрович, аспірант, Херсонська державна морська академія, ORCID: 0000-0003-4120-2023

Сапронова Людмила Олександрівна, молодший науковий співробітник, Херсонська державна морська академія

Браїло Володимир Володимирович, молодший науковий співробітник, Херсонська державна морська академія

ВПЛИВ ВМІСТУ ОРГАНІЧНИХ ВОЛОКНИСТИХ ДОБАВОК ПРИРОДНОГО І СИНТЕТИЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Для формування полімерних покриттів використовували епоксидний зв'язувач марки ЕД-20, який полімеризували твердником поліетиленполіаміном ПЕПА у співвідношенні: епоксидний олігомер ЕД-20 – 100 мас. ч., твердник ПЕПА – 10 мас. ч. Для підвищення фізико-механічних і теплофізичних властивостей використовували суміш дискретних органічних волокон природного і синтетичного походження за вмісту $q = 0,25 \dots 2,00$ мас. ч. У роботі співставлено результати дослідження фізико-механічних властивостей та аналізу поверхні руйнування армованих полімерних матеріалів. Показано, що максимальним значенням фізико-механічних властивостей ($W = 12,8$ кДж/м², $\sigma_{3\%} = 90,0$ МПа, $E = 3,7$ ГПа) характеризуються матеріали, що містять суміш дискретних волокон органічного походження на основі поліестеру (75%), віскози (23%), еластану (2%) за вмісту $q = 0,75$ мас. ч. Для таких композитів характерне в'язке, однорідне руйнування поверхні матеріалу. Проведено комплексні дослідження теплофізичних властивостей армованих композитних матеріалів. Встановлено, що поліпшеними показниками теплофізичних властивостей характеризуються епоксидні композити наповнені сумішшю дискретних волокон органічного походження на основі бавовни (52%) і поліестеру (48%) за вмісту $q = 0,75$ мас. ч. Такі композити характеризуються наступними властивостями: теплостійкість за Мартенсом – $T = 347$ К, температура склування – $T_c = 332,5$ К, термічний коефіцієнт лінійного розширення у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 323$ К становить – $\alpha = 1,6 \times 10^{-5}$ К⁻¹. Встановлено динаміку зміни термічного коефіцієнту лінійного розширення у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 423$ К. Отримані матеріали характеризуються найменшим значенням термічного коефіцієнту лінійного розширення і максимальним значенням теплостійкості – $T = 347$ К та температури склування – $T_c = 332,5$ К, що пов'язано із хімічною активністю природних складових.

Ключові слова: епоксидний зв'язувач, суміш дискретних волокон, фізико-механічні властивості, поверхня руйнування, оптична мікроскопія, теплостійкість, термічний коефіцієнт лінійного розширення, усадка

Постановка проблеми. Для забезпечення комплексу поліпшених властивостей полімер композитні матеріали можуть складатися з великої кількості компонентів. Основним з них є матричний матеріал, тобто зв'язувач. Він є основною складовою матриці, яка при експлуатації сприймає низку зовнішніх факторів. Показано [1–3], що перспективним зв'язувачем для формування полімерних композитів різного функціонального призначення є епоксидний. Суттєвого поліпшення властивостей виробів чи покриттів на основі епоксидних зв'язувачів досягають шляхом їх модифікування і наповнення добавками різної фізико-хімічної природи та дисперсності [4; 5].

Окремим напрямком поліпшення властивостей композитних матеріалів є використання волокнистих наповнювачів, що дозволяє забезпечити підвищення міцності, жорсткості та інших експлуатаційних характеристик конструкціям чи покриттям функціонального призначення. При цьому одним з недоліків використання волокнистих наповнювачів є їх низький ступінь змочування, що впливає на міжфазову взаємодію «полімер-волокно» і як наслідок на властивості сформованих полімерів [6, 7]. Тому, актуальним є вибір компонентів, які б забезпечували високі показники механічної міцності, стійкості до впливу змінних температур, з урахуванням низької вартості і доступності. Не менш вагомим є розробка технології формування армованих композитів, що забезпечить високий ступінь змочування волокнистої складової епоксидним зв'язувачем.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Авторами праць [6–9] показано, що одним із способів поліпшення властивостей полімер композитних матеріалів є армування волокнистими наповнювачами термореактивного зв'язувача. Використання поліамідних волокон при формуванні полімерних композитів забезпечує поліпшення електроізолюючі характеристики, хімічну тривкість і стійкість до стирання, що дозволяє їх використовувати у якості ізоляторів електронної промисловості [10]. Використання вуглецевих і скляних волокон забезпечує поліпшення границі міцності, модуля пружності, що дозволяє їх використовувати як вироби для конструкцій, деталей, захисних покриттів у багатьох галузях промисловості [11]. Таким чином можна стверджувати, що використання волокнистих наповнювачів дозволяє забезпечити необхідні характеристики полімерних матеріалів, зокрема сприйняття різного роду зовнішнього впливу: динамічних і статичних навантажень, температурного і атмосферного впливів.

Враховуючи наведене вище, актуальним є дослідження властивостей полімер-композитних матеріалів армованих волокнистими наповнювачами, що дозволить створити нові матеріали функціонального призначення для застосування у багатьох галузях промисловості.

Мета роботи – дослідження впливу вмісту дискретних наповнювачів різної фізико-хімічної природи у епоксидному зв'язувачі на властивості захисних покриттів.

Методика дослідження. Основним компонентом для зв'язувача при формуванні КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується комплексом покращених властивостей порівняно з іншими відомими реактопластами [1; 6].

Для зшивання епоксидних композицій використовували твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), який дозволяє зшивати матеріали при кімнатних температурах [6; 12].

Як наповнювач використовували: суміш дискретних волокон органічного походження на основі бавовни і поліестеру (СДВБП), де за вмістом переважає вміст природної складової (бавовни); суміш дискретних волокон органічного походження на основі поліестеру, віскози, еластану (СДВПВЕ), де за вмістом переважає вміст синтетичної складової. Вибір волокнистих наповнювачів пов'язаний із їх вартістю. Так як волокнисті наповнювачі є відходами швейного виробництва, їх вартість є незначною, що відображається на вартості кінцевого продукту – захисного покриття.

Характеристики СДВБП: бавовна – 52% (природна складова), поліестер – 48% (синтетична складова), параметри: $l = 15 \dots 30$ мм, $d = 20 \dots 25$ мкм. Слід зазначити, що бавовняні волокна характеризуються низькою щільністю, здатністю до біологічного розкладання, забезпечують стійкість до дії лугів, розчинів неорганічних солей, характеризуються низькою теплопровідністю, високою стійкістю до впливу температури. Тоді, як поліестер характеризується еластичністю і міцнісними характеристиками.

Характеристики СДВПВЕ: поліестер – 75% (синтетична складова), віскоза – 23% (синтетична складова), еластан – 2% (синтетична складова), параметри: $l = 15 \dots 30$ мм, $d = 15 \dots 20$ мкм. Слід зазначити, що віскозні волокна забезпечують стійкість до дії лугів, дії мікроорганізмів, підвищену зносостійкість, незначну усадку. Тоді, як еластан – переважно використовують в поєднанні з синтетичними і натуральними волокнами. Це синтетичний поліуретановий матеріал, який схожий за своїми основними характеристиками до каучукової гуми, характеризується підвищеною еластичністю.

Для поліпшення ступеня змочування органічних волокон, а отже і міжфазової взаємодії системи «полімер-волокно», епоксидні композити формували за наступною технологією:

– попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури $T = 353 \pm 2$ К і її витримка при даній температурі впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв;

– дозування дискретного наповнювача;

– введення дискретного наповнювача у композицію у наступному співвідношенні – 50% добавки у епоксидний зв'язувач, 50% добавки у твердник ПЕПА;

– механічне суміщення олігомеру ЕД-20 і дискретного наповнювача впродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1$ хв;

– ультразвукова обробка (УЗО) композиції впродовж часу $\tau_3 = 1,5 \pm 0,1$ хв;

– охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу $\tau = 60 \pm 5$ хв;

– механічне суміщення твердника ПЕПА і дискретного наповнювача впродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1$ хв;

– ультразвукова обробка (УЗО) композиції впродовж часу $\tau_3 = 1,5 \pm 0,1$ хв;

– суміщення двох композицій (ЕД-20 з дискретним наповнювачем + ПЕПА з дисперсним наповнювачем) впродовж часу $\tau = 5 \pm 0,1$ хв.

Надалі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу $\tau = 12,0 \pm 0,1$ год при температурі $T = 293 \pm 2$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ К/хв до температури $T = 393 \pm 2$ К, витримання КМ впродовж часу $\tau = 2,0 \pm 0,05$ год, повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2$ К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж часу $\tau = 24$ год на повітрі при температурі $T = 293 \pm 2$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно ASTM D790-03. Параметри зразків: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм.

Ударну в'язкість визначали за методом Шарпі відповідно згідно ASTM D6110-18 на маятниковому копрі МК-30 при температурі $T = 298 \pm 2$ К і відносній вологості $d = 50 \pm 5$ %. Використовували зразки розміром $l \times b \times h = (63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм. Відстань між опорами – $l = 40 \pm 0,5$ мм.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) матеріалів розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією. Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка при підвищенні температури у стаціонарних умовах (ISO 11359-2). Розміри зразків для дослідження: $65 \times 7 \times 7$ мм, непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм. Перед дослідженням вимірювали довжину зразка з точністю $\pm 0,01$ мм. Швидкість підйому температури становила $v = 2$ К/хв.

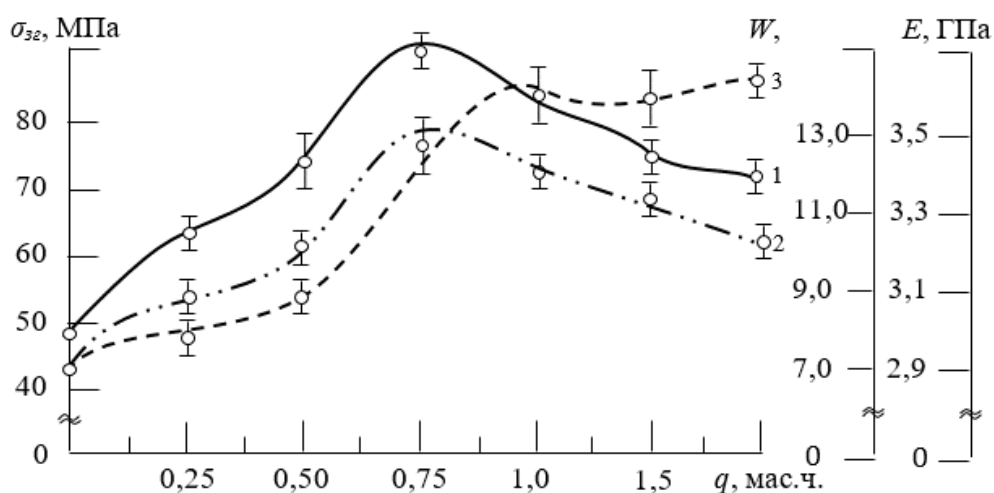
Відхилення значень при дослідженні показників фізико-механічних і теплофізичних властивостей КМ становило 4...6% від номінального.

Дослідження структури (топології) матеріалів проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL-17AT, який обладнаний камерою Levenhuk C310 NG (3,2 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення від $\times 100$ до $\times 1600$ разів. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Levenhuk TourView».

Експериментальні результати дослідження. На основі проведених попередніх результатів дослідження встановлено, що оптимальний вміст суміші дискретних волокон органічного походження на основі бавовни і поліестеру (СДВБП) становить $q = 0,50 \dots 0,75$ мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Показано, що підвищення фізико-механічних властивостей пов'язано з із зміною структури полімеру, тобто структурного переходу з в'язко-крихкого до в'язкого, що забезпечує підвищення ударної в'язкості з $W = 7,0$ кДж/м² (для епоксидної матриці) до $W = 12,7 \dots 13,2$ кДж/м², руйнівних напружень при згинанні з $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 56,0 \dots 62,0$ МПа, модуля пружності при згині з $E = 2,9$ ГПа до $E = 3,15 \dots 3,30$ ГПа.

Аналогічно проводили комплексні дослідження впливу суміші дискретних волокон органічного походження (СДВПВЕ), де за вмістом переважає вміст синтетичної складової, на показники фізико-механічних властивостей.

Попередньо досліджували вплив СДВПВЕ на руйнівні напруження при згинанні композитних матеріалів. Показано (рис. 1, крива 1), що значення руйнівних напружень при згинанні підвищується з $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 74,0$ МПа при введенні СДВПВЕ за вмісту $q = 0,25 \dots 0,50$ мас. ч.



1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32});

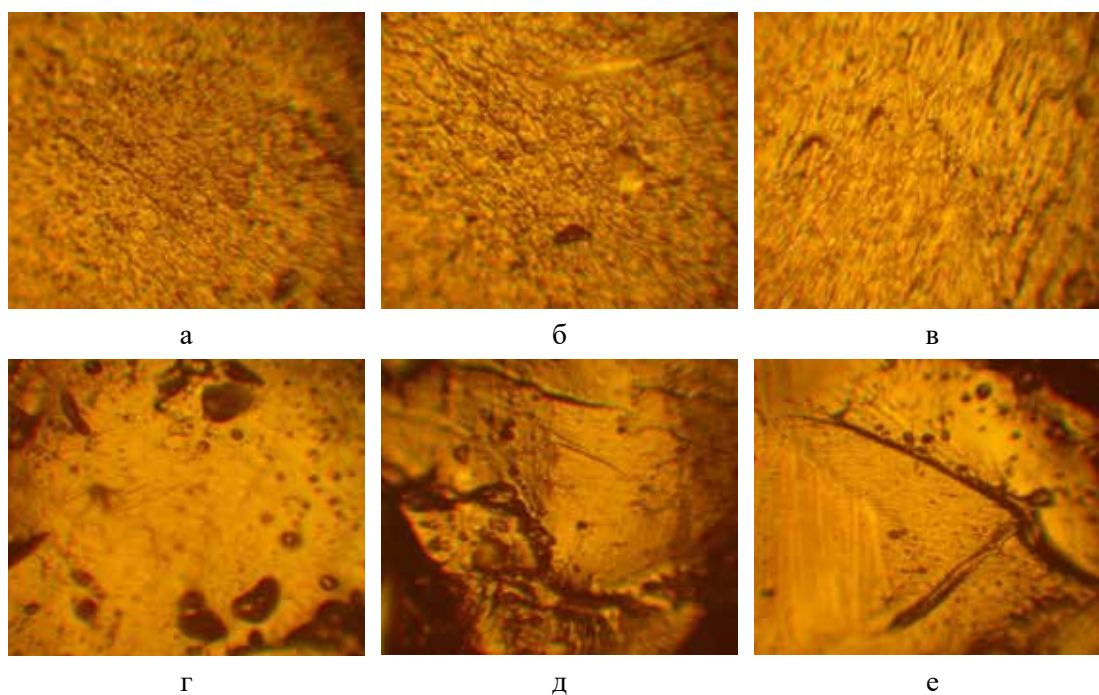
2 – ударна в'язкість (W); 3 – модуль пружності при згинанні (E)

Рисунок – Залежність фізико-механічних властивостей КМ від вмісту суміш дискретних волокон органічного походження на основі поліестеру, віскози, еластану

Вважали, що підвищення значення руйнівних напружень при згинанні за незначного вмісту волокнистої добавки у епоксидному зв'язувачі свідчить про активність по відношенню до всього набору кінетичних одиниць полімеру і забезпечує міжфазову взаємодію. Структура зламу таких композитів характеризується поверхнею руйнування, де відсутні дефекти у вигляді крихких ділянок чи агломерування волокнистого наповнювача (рис. 2, а, б). За такого вмісту ($q = 0,25 \dots 0,50$ мас. ч.) волокнистого наповнювача переважає однорідність поверхні руйнування, що свідчить про незначні залишкові напруження у об'ємі композиту, а отже, і високі показники руйнівних напружень при згинанні. При цьому спостерігали кореляційний зв'язок із показниками ударної

в'язкості. Так при введенні СДВПВЕ за вмісту $q = 0,25 \dots 0,50$ мас. ч. спостерігали аналогічне підвищення ударної в'язкості з $W = 7,0$ кДж/м² до $W = 8,9 \dots 10,0$ кДж/м² (рис. 1, крива 2).

Введення СДВПВЕ за вмісту $q = 0,75$ мас.ч. забезпечує максимум ($\sigma_{32} = 90,0$ МПа, $W = 12,8$ кДж/м²) на кривих залежності: руйнівних напружень при згинанні і ударної в'язкості від вмісту добавки (рис. 1, крива 1, 2). Підвищення механічних характеристик у 1,8–1,9 рази (відносно епоксидної матриці) за оптимального вмісту волокнистого наповнювача свідчить про не лише хімічну взаємодію компонентів, а й оптимальне механічне ущільнення просторової сітки полімеру, що у свою чергу забезпечує сприймання і перерозподіл зовнішніх навантажень різнорідного характеру по об'єму армованого композиту. Відповідно, спостерігали в'язкий характер руйнування армованого композитного матеріалу (рис. 2, в). Рельєф поверхні руйнування є однорідним без присутніх дефектів, що характерно для КМ з високими показниками механічної міцності.



q , мас. ч.: а) 0,25; б) 0,50; в) 0,75; г) 1,00; д) 1,50; е) 2,00

Рисунок 2 – Фрактограми зламу епоксидних композитів із різним вмістом суміші дискретних волокон органічного походження на основі поліестеру, віскози, еластану

Подальше введення СДВПВЕ (за вмісту $q = 1,00 \dots 2,00$ мас.ч.) забезпечує зміну характеру і рельєфу поверхні руйнування (рис. 2, г-е). Поверхня руйнування композитів із вмістом СДВПВЕ $q = 1,00$ мас. ч. характеризується утворенням дефектів у вигляді мікропор (рис. 2, г) різного розміру. Вважали більші за розміром пори утворені внаслідок неповного змочування дискретних волокон епоксидним зв'язувачем. Відповідно спостерігали зниження показників механічної міцності, зокрема: руйнівні напруження при згинанні знижуються до $\sigma_{32} = 80,0$ МПа, ударна в'язкість – до $W = 11,4$ кДж/м².

Поверхні руйнування композитів із вмістом СДВПВЕ $q = 1,50 \dots 2,00$ мас. ч. характеризуються утворенням дефектів у вигляді однорідних пор із присутніми широкими лініями сколу (рис. 2, д, е). При цьому траєкторія ліній сколу перетинає мікропори, що у свою чергу вказує про те, що пори виступають концентраторами напружень, а руйнування

у цьому випадку виникає на дефектних ділянках. Такі матеріали характеризуються мінімальними показниками міцності, зокрема: руйнівні напруження при згинанні становлять $\sigma_{\text{зг}} = 70,0 \dots 47,0$ МПа, ударна в'язкість – $W = 10,5 \dots 11,0$ кДж/м².

Надалі аналізували залежність вмісту СДВПВЕ на показники модуля пружності при згинанні (рис. 1, крива 3). Встановлено лінійну залежність модуля пружності при згинанні від вмісту СДВПВЕ. Тобто, при введенні СДВПВЕ з $q = 0,25$ мас. ч. по $q = 2,00$ мас. ч. спостерігали монотонне підвищення значення модуля пружності при згинанні з $E = 3,0$ ГПа по $E = 3,7$ ГПа. Максимум на кривій залежності модуля пружності при згинанні від вмісту добавки встановлено при вмісті $q = 1,00 \dots 2,00$ мас. ч. Значення модуля пружності таких композитів становить – $E = 3,6 \dots 3,7$ ГПа, при цьому структура зламу таких матеріалів є неоднорідною (рис. 2, г-е), спостерігали наявність різнорідних дефектів, що пов'язано із збільшенням в'язкості композицій. Тому, зважаючи на результати дослідження структури КМ методом оптичної мікроскопії, актуальним є використання наповнювача СДВПВЕ за вмісту $q = 0,75$ мас. ч., значення модуля пружності таких матеріалів становить – $E = 3,4$ ГПа.

На основі комплексних досліджень впливу волокнистих добавок органічного походження з природньою і синтетичною складовими встановлено, що максимальними значеннями фізико-механічних властивостей характеризуються КМ наповнені СДВПВЕ. Авторами праць показано [7–9], що волокна на основі природньої складової за морфологічними ознаками дещо відрізняються від синтетичних. Вони не є однорідними мононітками, а здебільшого пучками елементарних волокон, які складаються з пустот і дефектів із нерівномірним поперечним перерізом. Тому, за показниками механічних характеристик композити наповнені волокнистим наповнювачем СДВБП характеризуються меншою механічною міцністю.

Надалі досліджували вплив вмісту волокнистих добавок органічного походження з природньою і синтетичною складовими на теплофізичні характеристики епоксидних композитів (теплостійкість за Мартенсом, термічний коефіцієнт лінійного розширення, температура склування, усадка).

Встановлено, що введення СДВБП приводить до підвищення значення теплостійкості за Мартенсом (табл. 1). При цьому максимальне значення теплостійкості – $T = 347$ К встановлено при введенні дискретного наповнювача за вмісту $q = 0,75$ мас.ч. Отримані результати дослідження корелюють із когезійною міцністю композитних матеріалів, що свідчить про достовірність отриманих результатів. Вважали, що поліпшення значення теплостійкості пов'язано із структурною впорядкованістю композитного матеріалу, а це у свою чергу забезпечує сприйманню бавовняною складовою теплової енергії і перерозподілу її в об'ємі композиту. При цьому відсутність структурних дефектів дозволяє протидіяти деформаціям під впливом температури.

Таблиця 1 – Теплостійкість за Мартенсом КМ наповнених дискретними волокнами

Вміст дискретних волокон, q , мас. ч.	Теплостійкість (за Мартенсом), T , К	
	Композитний матеріал наповнений СДВБП	Композитний матеріал наповнений СДВПВЕ
Матриця	341,0	–
0,25	342,0	341,0
0,50	343,5	344,0
0,75	347,0	343,2
1,00	340,0	339,0
1,50	340,2	338,0
2,00	339,5	337,5

Стосовно впливу вмісту СДВПВЕ на теплофізичні властивості композитних матеріалів (табл. 1), спостерігали подібну залежність, тобто введення дискретного наповнювача за вмісту $q = 0,25 \dots 0,50$ мас. ч. забезпечує монотонне підвищення теплостійкості за Мартенсом з $T = 341$ К до $T = 344$ К, що пов'язано із активністю волокнистого наповнювача (наявністю активних амідних і карбонільних груп). Тоді, як зменшення значення теплостійкості (табл. 1) розроблених матеріалів при введенні волокнистих наповнювачів (СДВБП, СДВПВЕ) за вмісту $q = 1,00 \dots 2,00$ мас. ч., пов'язано із їх структурною неоднорідністю (рис. 2, г-е).

Додатково досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) епоксидних композитів, наповнених дискретними волокнами (табл. 2, 3). Визначили залежність термічного коефіцієнту лінійного розширення досліджуваних матеріалів від вмісту волокнистих наповнювачів в температурних діапазонах: $\Delta T = 303 \dots 323$ К; $\Delta T = 303 \dots 373$ К; $\Delta T = 303 \dots 423$ К; $\Delta T = 303 \dots 473$ К. Для епоксидної матриці отримали наступні значення ТКЛР: $\alpha = 6,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (у області $\Delta T = 303 \dots 323$ К), $\alpha = 6,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (у області $\Delta T = 303 \dots 373$ К), $\alpha = 9,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (у області $\Delta T = 303 \dots 423$ К), $\alpha = 10,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (у області $\Delta T = 303 \dots 473$ К). Експериментально встановлено, що введення волокнистого наповнювача СДВБП за вмісту $q = 0,25 \dots 0,75$ мас. ч. приводить до монотонного зменшення значення ТКЛР у всіх досліджуваних діапазонах (табл. 2). Вважали, що це пов'язано із активною дією волокнистого наповнювача, що забезпечує підвищення внутрішньої енергії, а, отже, і підвищення теплового руху та перерозподілу його в об'ємі композиту.

Таблиця 2 – Термічний коефіцієнт лінійного розширення наповнених СДВБП композитів за різних температурних діапазонів випробувань

Вміст дискретних волокон, q , мас. ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$, K^{-1}				Температура склування, T_c , К	Усадка, Δl , %
	Температурні діапазони випробування, ΔT , К					
	303...323	303...373	303...423	303...473		
Матриця	6,3	6,8	9,9	10,9	327,0	0,31
0,25	1,8	2,3	4,0	9,1	331,0	0,33
0,50	1,7	2,2	3,9	8,9	331,5	0,31
0,75	1,6	1,9	3,6	8,8	332,5	0,29
1,00	1,9	2,3	3,9	9,1	328,0	0,34
1,50	2,0	2,4	4,1	9,2	331,2	0,34
2,00	2,2	2,5	4,2	9,3	327,0	0,35

Водночас найменше значення ТКЛР спостерігали при введенні часток СДВБП за вмісту $q = 0,75$ мас. ч. Показано, що мінімальне значення ТКЛР у області $\Delta T = 303 \dots 323$ К становить $\alpha = 1,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, у області $\Delta T = 303 \dots 373$ К $\alpha = 1,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, у області $\Delta T = 303 \dots 423$ К $\alpha = 3,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, у області $\Delta T = 303 \dots 473$ К $\alpha = 8,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Вважали, що введення оптимального вмісту волокнистого наповнювача забезпечує вповільнення сегментальної рухливості міжвузлових молекулярних ланцюгів, за рахунок зростання густини полімерної сітки полімеру. Підтвердженням наведених положень є отримані значення температури склування $T_c = 332,5$ К (табл. 2).

Тобто, максимальне значення T_c свідчить про зменшення рухливості кінетичних елементів полімеру, а, отже, і швидкості переходу із нерівноважного стану в рівноважний. При цьому введення волокнистого наповнювача СДВБП за вмісту $q = 0,25 \dots 0,75$ мас. ч. забезпечує незначну різницю значень $\Delta T_c = \pm 1$ К, що свідчить про рівномірний механізм перебігу релаксаційних процесів. Тоді, як введення СДВБП

за вмісту $q = 1,00 \dots 2,00$ мас. ч. забезпечує криволінійну зміну значень температури склування, що вказує на термодинамічну невірноваженість полімеру за рахунок структурної неоднорідності.

Надалі досліджували залежність термічного коефіцієнту лінійного розширення досліджуваних матеріалів від вмісту СДВПВЕ. Встановлено подібну залежність впливу суміші дискретних волокон органічного походження де за вмістом переважає вміст синтетичної складової. Однак, значення ТКЛР у досліджуваних областях є дещо більшими, що може свідчити про різний вплив хімічного складу, а також вплив морфологічних ознак (геометрії) даних волокнистих наповнювачів [6–9]. Встановлено, що найменшим значенням ТКЛР характеризується КМ наповнений частками СДВПВЕ за вмісту $q = 0,50$ мас. ч. (табл. 3).

Таблиця 3 – Термічний коефіцієнт лінійного розширення наповнених СДВПВЕ композитів за різних температурних діапазонів випробувань

Вміст дискретних волокон, q , мас. ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{K}^{-1}$				Температура склування, T_c, K	Усадка, $\Delta l, \%$
	Температурні діапазони випробування, $\Delta T, \text{K}$					
	303...323	303...373	303...423	303...473		
Матриця	-	-	-	-	-	-
0,25	2,0	2,5	3,9	9,4	327,0	0,31
0,50	1,9	2,4	3,8	9,2	332,0	0,30
0,75	2,4	3,3	4,2	9,4	331,0	0,32
1,00	2,6	3,4	4,2	9,4	331,5	0,31
1,50	2,7	3,6	4,4	9,6	331,2	0,31
2,00	2,6	3,5	4,3	9,5	330,0	0,31

Встановлено, що мінімальне значення ТКЛР у області $\Delta T = 303 \dots 323 \text{ K}$ становить – $\alpha = 1,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, у області $\Delta T = 303 \dots 373 \text{ K}$ – $\alpha = 2,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, у області $\Delta T = 303 \dots 423 \text{ K}$ – $\alpha = 3,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, у області $\Delta T = 303 \dots 473 \text{ K}$ – $\alpha = 9,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. При цьому максимальне значення температури склування становить – $T_c = 332,0 \text{ K}$ (табл. 3), що свідчить про більшу величина потенційного бар'єру обертання кінетичних елементів, і, як наслідок, вищу температуру склування (серед наповнених СДВПВЕ композитів). Водночас слід зазначити, що максимальна температура склування співпадає із значенням T_c для композиту наповненого СДВБП (табл. 2). При цьому спостерігали більш лінійну залежність ($\Delta T_c = \pm 2 \text{ K}$) отриманих значень, що може вказувати на морфологічний вплив волокнистого наповнювача.

Показано [13; 14], що значення усадки захисних покриттів впливають на рівномірність нанесеного шару, а отже, і на стабільність захисної дії покриття. Тому, проводили дослідження впливу суміші дискретних волокон органічного походження на значення усадки КМ. Показано (табл. 2, 3), що мінімальним значенням лінійної усадки характеризуються епоксикомпозитні матеріали наповнені волокнистим наповнювачем СДВБП за вмісту $q = 0,75$ мас. ч., де $\Delta l = 0,29\%$ і КМ наповнені волокнистим наповнювачем СДВПВЕ за вмісту $q = 0,50$ мас. ч., де $\Delta l = 0,30\%$. Тобто, усадка армованих дискретними волокнами композитних покриттів не перевищувала 1%, що свідчить про довговічність таких матеріалів.

На основі комплексних досліджень впливу волокнистих добавок органічного походження з природньою і синтетичною складовими встановлено, що максимальними значеннями теплофізичних характеристик характеризуються КМ наповнені СДВБП. Авторами праць показано [6–9], що волокна на основі природньої складової за хімічною

структурою мають різну поверхневу енергію та доступні місця з'єднання уздовж довжини волокна завдяки натуральним полімерам, тобто лігніну, пектину, целюлози та ін., які створюють пучки елементарних волокон. Окрім того, лігнін і целюлоза, які присутні у бавовні, можуть утворювати ефірні і водневі зв'язки під час зшивання полімеру. Очевидно цим можна пояснити більші значення теплофізичних властивостей для композитів наповнених частками СДВБП.

Висновки. На основі комплексних експериментальних досліджень, встановлено ефективність використання суміші дискретних волокон органічного походження при формуванні захисних покриттів функціонального призначення. Отримано основні висновки:

1. Встановлено, що механічні властивості композитів наповнених сумішшю дискретних волокон органічного походження, де за вмістом переважає вміст природної складової є нижчими ніж композитів наповнених сумішшю дискретних волокон органічного походження, де за вмістом переважає вміст синтетичної складової, що пов'язано з морфологічними і міцнісними характеристиками синтетичних компонентів. Отже, для формування матеріалів із поліпшеними показниками механічної міцності необхідно у епоксидний зв'язувач вводити суміш дискретних волокон органічного походження на основі поліестеру, віскози, еластану (СДВПВЕ) за вмісту $q = 0,75$ мас. ч., що забезпечує формування термодинамічно врівноваженої полімерної системи вираженої однорідною, без присутніх дефектів структурою матеріалів. Такі композити характеризуються наступними властивостями: ударна в'язкість – $W = 12,8$ кДж/м², руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{ze} = 90,0$ МПа, модуль пружності при згині $E = 3,7$ ГПа).

2. Встановлено динаміку зміни термічного коефіцієнту лінійного розширення у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 423$ К, що пов'язано із швидкістю перебігу релаксаційних процесів. Доведено доцільність використання композитів наповнених сумішшю дискретних волокон органічного походження на основі бавовни і поліестеру (СДВБП) за вмісту $q = 0,75$ мас. ч. Такі матеріали характеризуються найменшим значенням термічного коефіцієнту лінійного розширення у досліджуваних температурних діапазонах і максимальним значенням теплостійкості – $T = 347$ К та температури склування – $T_c = 332,5$ К, що пов'язано із хімічною активністю природних складових.

Бібліографічний перелік

1. Kashytskyi V., Savchuk P., Malets V., Herasymuk Y. and Shcheglov S. Examining the Effect of Physical Fields on the Adhesive Strength of Protective Epoxy Composite Coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017. 3. 12(87). P. 16–22.
2. Stukhlyak P.D., Holotenko O.S., Dobrotvor I.H. and Mytnyk M.M. Investigation of the Adhesive Strength and Residual Stresses in Epoxy Composites Modified by Microwave Electromagnetic Treatment. *Materials Science*, 2015. 51(2). P. 208–212
3. Grytsenk O., Spišák E., Dulebová E., Moravskii V. and Suberlyak O. Sorption Capable Film Coatings with Variable Conductivity. *Materials Science Forum*, 2015. 818. P. 97–100.
4. Savchuk P.P., Kostornov A.G., Kashitskii V.P., Sadova O.L. Friction Wear of Modified Epoxy Composites. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2014. 53(3–4). P. 205–209.
5. Application of synthesized iron/titanium carbide mixture for restoration of water transport parts by epoxy composites. O.O. Saprionov, A.V. Buketov, S.V. Yakushchenko, O.M. Syzonenko, A.V. Saprionova, V.V. Sotsenko, P.O. Vorobiov, Ye.V. Lypian, I.A. Sieliverstov, I.H. Dobrotvor. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, 2021. 12(4). P. 23–35.
6. Buketov A.V. Influence of the structure of epoxy composite filled with discrete fibers on impact fracture of vehicle parts / A.V. Buketov, A.V. Saprionova, O.O. Saprionov, N.M. Buketova, V.V. Sotsenko, M.V. Brailo, S.V. Yakushchenko, P.O. Maruschak, S.V. Panin, S.O. Smetankin, A.G. Kulinich, V.G. Kulinich. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, 2020. 11. 2. P. 113–127.
7. Fuqua A., Huo S., and Ulven C.A. *Polym. Rev.*, 2012. 52. P. 259.

8. Manish Kumar Lila, Gaurav Kumar Saini, M. Kannan, Inderdeep Singh. Effect of Fiber Type on Thermal and Mechanical Behavior of Epoxy Based Composites. *Fibers and Polymers*, 2017. 18. 4. P. 806–810.
9. Azwa Z.N., Yousif B.F. Characteristics of kenaf fibre/epoxy composites subjected to thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 2013. 98. P. 2752–2759.
10. Liu L, Takagi H, Osugi R, Yang Z. Effect of lumen size on the effective transverse thermal conductivity of unidirectional natural fiber composites. *Compos Sci Technol*, 2012. 72(5):633e9.
11. Assarar M., Scida D., El Mahi A., Poilane C., Ayad R. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: flaxefibres and glassefibres. *Mater Des*. 2011. 32(2):788e95.
12. Sapronov O. The Influence of the Content and Nature of the Dispersive Filler at the Formation of Coatings for Protection of the Equipment of River and Sea Transport / O.O. Sapronov, A.V. Buketov, A.V. Sapronova, V.V. Sotsenko, M.V. Brailo, S.V. Yakushchenko, P.O. Maruschak, S.O. Smetankin, A.G. Kuinich, V.G. Kulinich, L. Poberezhna. *SAE Int. J. Mater. Manf*. 2020. 13(1). 11 p.
13. Buketov A. Investigation of thermophysical properties of epoxy Nanocomposites / A. Buketov, P. Maruschak, O. Sapronov, M. Brailo, O. Leshchenko, L. Bencheikh, A. Menou. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2016. 628. P. 167–179.
14. Sapronov O. O. Features of structural processes in epoxy composites filled with silver carbonate on increase in temperature / O.O. Sapronov, A.V. Buketov, D.O. Zinchenko, V.M. Yatsyuk. *Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal*, 2017. 8(1). P. 47–65.

References

1. Kashytskyi V., Savchuk P., Malets V., Herasymiuk Y. and Shcheglov S. Examining the Effect of Physical Fields on the Adhesive Strength of Protective Epoxy Composite Coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017. 3. 12(87). P. 16–22.
2. Stukhlyak P.D., Holotenko O.S., Dobrotvor I.H. and Mytnyk M.M. Investigation of the Adhesive Strength and Residual Stresses in Epoxy Composites Modified by Microwave Electromagnetic Treatment. *Materials Science*, 2015. 51(2). P. 208–212
3. Grytsenk O., Spišák E., Dulebová L., Moravskii V. and Suberlyak O. Sorption Capable Film Coatings with Variable Conductivity. *Materials Science Forum*, 2015. 818. P. 97–100.
4. Savchuk P.P., Kostornov A.G., Kashitskii V.P., Sadova O.L. Friction Wear of Modified Epoxy Composites. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2014. 53(3–4). P. 205–209.
5. Application of synthesized iron/titanium carbide mixture for restoration of water transport parts by epoxy composites. O.O. Sapronov, A.V. Buketov, S.V. Yakushchenko, O.M. Syzonenko, A.V. Sapronova, V.V. Sotsenko, P.O. Vorobiov, Ye.V. Lypian, I.A. Sieliverstov, I.H. Dobrotvor. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, 2021. 12(4). P. 23–35.
6. Buketov A.V. Influence of the structure of epoxy composite filled with discrete fibers on impact fracture of vehicle parts / A.V. Buketov, A.V. Sapronova, O.O. Sapronov, N.M. Buketova, V.V. Sotsenko, M.V. Brailo, S.V. Yakushchenko, P.O. Maruschak, S.V. Panin, S.O. Smetankin, A.G. Kulinich, V.G. Kulinich. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, 2020. 11. 2. P. 113–127.
7. Fuqua A., Huo S., and Ulven C.A. *Polym. Rev.*, 2012. 52. P. 259.
8. Manish Kumar Lila, Gaurav Kumar Saini, M. Kannan, Inderdeep Singh. Effect of Fiber Type on Thermal and Mechanical Behavior of Epoxy Based Composites. *Fibers and Polymers*, 2017. 18. 4. P. 806–810.
9. Azwa Z.N., Yousif B.F. Characteristics of kenaf fibre/epoxy composites subjected to thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 2013. 98. P. 2752–2759.
10. Liu L, Takagi H, Osugi R, Yang Z. Effect of lumen size on the effective transverse thermal conductivity of unidirectional natural fiber composites. *Compos Sci Technol*, 2012. 72(5):633e9.
11. Assarar M., Scida D., El Mahi A., Poilane C., Ayad R. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: flaxefibres and glassefibres. *Mater Des*. 2011. 32(2):788e95.
12. Sapronov O. The Influence of the Content and Nature of the Dispersive Filler at the Formation of Coatings for Protection of the Equipment of River and Sea Transport / O.O. Sapronov, A.V. Buketov, A.V. Sapronova, V.V. Sotsenko, M.V. Brailo, S.V. Yakushchenko, P.O. Maruschak, S.O. Smetankin, A.G. Kuinich, V.G. Kulinich, L. Poberezhna. *SAE Int. J. Mater. Manf*. 2020. 13(1). 11 p.

13. Buketov A. Investigation of thermophysical properties of epoxy Nanocomposites / A. Buketov, P. Maruschak, O. Saprionov, M. Brailo, O. Leshchenko, L. Bencheikh, A. Menou. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2016. 628. P. 167–179.

14. Saprionov O. O. Features of structural processes in epoxy composites filled with silver carbonate on increase in temperature / O.O. Saprionov, A.V. Buketov, D.O. Zinchenko, V.M. Yatsyuk. *Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal*, 2017. 8(1). P. 47–65.

Saprionov Oleksandr, Associate Professor, Doctor of Technical Sciences, Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0003-1115-6556

Vorobyov Pavlo, Graduate Student, Kherson State Maritime Academy, ORCID: 0000-0003-4120-2023

Saprionova Lyudmila, Junior Researcher, Kherson State Maritime Academy

Brailo Volodymyr, Junior Researcher, Kherson State Maritime Academy

INFLUENCE OF ORGANIC CONTENT FIBROUS ADDITIVES OF NATURAL AND SYNTHETIC ORIGIN ON THE PROPERTIES OF EPOXY PROTECTIVE COATINGS

To form polymer coatings, an ED-20 brand epoxy binder was used, which was polymerized with PEPA polyethylene polyamine hardener in the ratio: ED-20 epoxy oligomer – 100 parts by weight, PEPA hardener – 10 parts by weight. To increase the physical, mechanical and thermophysical properties, a mixture of discrete organic fibers of natural and synthetic origin was used with a content of $q = 0.25...2.00$ parts. The paper compares the results of the study of physical and mechanical properties and analysis of the fracture surface of reinforced polymer materials. It is shown that the maximum value of physical and mechanical properties ($W = 12.8 \text{ kJ/m}^2$, $\sigma_{st} = 90.0 \text{ MPa}$, $E = 3.7 \text{ GPa}$) is characterized by materials containing a mixture of discrete fibers of organic origin based on polyester (75 %), viscose (23 %), elastane (2 %) with a content of $q = 0.75$ parts. Such composites are characterized by a viscous, homogeneous destruction of the surface of the material. Comprehensive studies of thermophysical properties of reinforced composite materials have been conducted. It was established that epoxy composites filled with a mixture of discrete fibers of organic origin based on cotton (52 %) and polyester (48 %) with a content of $q = 0.75$ parts are characterized by improved indicators of thermophysical properties. Such composites are characterized by the following properties: heat resistance according to Martens – $T = 347 \text{ K}$, glass transition temperature – $T_c = 332.5 \text{ K}$, thermal coefficient of linear expansion in the temperature range $\Delta T = 303...323 \text{ K}$ is – $\alpha = 1.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. The dynamics of changes in the thermal coefficient of linear expansion in the temperature range $\Delta T = 303...423 \text{ K}$ were established. The obtained materials are characterized by the lowest value of the thermal coefficient of linear expansion and the maximum value of heat resistance – $T = 347 \text{ K}$ and glass transition temperature – $T_c = 332,5 \text{ K}$, which is related with the chemical activity of natural components.

Keywords: epoxy binder, mixture of discrete fibers, physical and mechanical properties, fracture surface, optical microscopy, heat

Стаття надійшла до редакції 23.04.2022 р.

Кириченко Олексій Геннадійович, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-3032-1919

Шайтанов Іван Вікторович, аспірант, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-8232-3265

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ПЕЧЕЙ ПОСТІЙНОГО СТРУМУ У ФЕРОСПЛАВНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

Проведено аналіз сучасного стану та конструктивних особливостей сучасних вітчизняних феросплавних печей. Розглянуто перспективні напрямки реконструкції феросплавних печей, що використовуються для переробки відходів феросплавного виробництва. В даний час для цих цілей найбільшого поширення набули печі постійного струму. Однак ця технологія при реконструкції існуючих електропечей вимагає повної заміни електропечі змінного струму і пічного трансформатора і великих капітальних витрат на реконструкцію. Розглянуто та апробовано різні технології переробки відсіву фракціонування феросплавів. Для переробки вторинної сировини розроблені печі постійного струму для переплавлення відходів виробництва феросплавів. Метою реконструкції було встановлення реверсивного 3-фазного випрямляча (тиристорного перетворювача) в ланцюзі живлення між існуючим трансформатором та існуючою руднотермічної електропіччю змінного струму. При цьому потужність і конструкція електропечі залишилися незмінними. В результаті переведення електропечі на живлення від реверсивного 3-х-фазного випрямляча ця електропіч за своїми технологічними показниками наблизилася до електропечі постійного струму, переваги якої були описані вище, за рахунок використання ультранизької частоти. Стабілізація струму в кожній фазі низької частоти дозволяє при однакових струмах електродів утримувати під ними різні напруги, а також не порушувати симетрії струмів електромережі. Крім того, стабілізація струму забезпечує «м'який» режим роботи дуги, що зменшує випаровування металу, а також створює сприятливі умови для спікання електродів, що підвищує їх стабільність і знижує витрату. Результати дослідження показали, що технічне переоснащення феросплавних печей з переходу на постійний струм і використання реверсивного тиристорного 3-х-фазного перетворювача, що працює на наднизькій зворотній частоті, дозволило: знизити питомі витрати електроенергії в порівнянні з до печей змінного струму; значно зменшити втрати під час плавлення через випаровування та вуглекислий газ.

Ключові слова: трьохфазний випрямляч, постійний струм, переробка феросплавних відходів, печі постійного струму

Вступ. В умовах ринкової економіки перед промисловими підприємствами гостро стоять проблеми енерго- та ресурсозбереження. Металургійний переплав відходів феросплавного виробництва (відсівів, скрапів, ШМС та ін.) є не тільки економічно вигідним, а й зменшує кількість і площу полігонів промислових відходів, при цьому також сприятливо впливаючи на екологію.

Раніше найбільш ефективним способом утилізації пилових відходів та відсівів вважався процес агломерації, а також обгорткування та брикетування. Окускування відходів не тільки дозволяло забезпечувати додаткові ресурси металів та охорону навколишнього середовища, а й, як правило, стабілізувати роботу феросплавних електропечей.

Існує практика переплаву пилових відходів та відсівів в індукційних електропечах. Однак використовувати звичайну індукційну сталеплавильну електропіч для переплаву відсіву представляється неможливим, так як склад шихти диктує абсолютно інші

електричні параметри, а в залежності від технології переплаву відсіву ця електропіч, можливо, вимагатиме кілька індукторів, що окремо регулюються, по висоті печі, що значно підвищить її вартість. Також слід врахувати дороге та складне обладнання, що супроводжує встановлення індукційних печей, великі експлуатаційні витрати на його обслуговування та необхідність високої кваліфікації обслуговуючого персоналу. До того ж, відносно холодні шлаки в індукційних електропечах ускладнюють перебіг реакцій між металами та шлаком і, отже, сильно ускладнюють рафінування. Доведення розплаву за складом в індукційних електропечах проблематична.

У сучасній металургії все більшого поширення набувають електропечі постійного струму. На відміну від електропечей змінного струму, завдяки низькому відсотку чаду металу вони дозволяють здійснювати переплав дрібнодисперсних відсівів феросплавних виробництв, а також пилу газоочищення, минаючи етап окускування, що, безсумнівно, дозволяє підприємствам уникнути додаткових витрат і знижує собівартість готової продукції.

Постановка завдання. Проаналізувати сучасний стан та конструктивні особливості сучасних вітчизняних феросплавних печей. Розглянуті перспективні напрямки реконструкції феросплавних печей, що використовуються для переробки відходів феросплавного виробництва.

Головна частина досліджень. В даний час у світовій практиці для цих цілей найбільшого поширення набули печі постійного струму. Однак ця технологія при реконструкції існуючих електропечей потребує повної заміни електропечі змінного струму та пічного трансформатора та великих капітальних витрат на реконструкцію.

На АТ «Запорізькому Феросплавному Заводі» розглянуто та випробувано різні технології переробки відсівів фракціонування феросплавів. [1; 2].

Феросилікомарганець, що отримується методом сплавлення відсівів, повинен задовольняти вимоги ДСТУ 3548-97 (табл. 1) [3].

Таблиця 1 – Хімічний склад феросилікомарганцю згідно ДСТУ 3548-97

Марки (ДСТУ)	Масова частка, %				
	Si	Mn	C	P	S
		не менше	не більше		
МнС25 (РА)	25,0–35,0	60,0	0,5	0,05	0,03
МнС25 (РБ)	25,0–35,0	60,0	0,5	0,25	0,03
МнС22 (РА)	20,0–25,0	65,0	1,0	0,10	0,03
МнС22 (РБ)	20,0–25,0	65,0	1,0	0,35	0,03
МнС17 (РА)	15,0–20,0	65,0	2,5	0,10	0,03
МнС17 (РБ)	15,0–20,0	65,0	2,5	0,60	0,03
МнС12 (РА)	10,0–15,0	65,0	3,5	0,20	0,03
МнС12 (РБ)	10,0–15,0	65,0	3,5	0,60	0,03

Використовувані на момент завершення реконструкції печі РКВУНЧ-7,4 технології переробки відсівів були засновані на проведенні періодичного процесу розплавлення, нагрівання та випуску розплаву [4].

Як шихтові матеріали використовуються наступні компоненти [5]:

- відсів МнС17 фр. 0–10 мм;
- ВСМ17 фр. 0–100 мм (вторинна сировина металовмісна);
- ШМС МНС фр. 0–100мм (шлако-металева суміш);
- ВСМ ФС фр. 0–100 мм (вторинна сировина металовмісна з високим вмістом кремнію);

- феросплавний король фр. 0–30 мм (вторинна сировина металовмісна);
- лігатура марганцева фр. 0–70 мм (з високим вмістом заліза);
- відсів МнС17 (НФЗ) фр. 0–10мм (Нікопольського феросплавного заводу, з високим вмістом марганцю).

Для переробки відсівів фракціонування на АТ «ЗФЗ» розроблено технології, що враховують особливості печей. У таблиці 2 наведено порівняльні характеристики печей, що використовуються:

- печі постійного струму ДШПТ – 5,0;
- печі змінного струму із частотою 50 Гц РКО – 7,4;
- піч ультранизької частоти РКОУНЧ – 7,4.

Таблиця 2 – Основні технічні характеристики печей для сплавлення відсівів

№ п/п	Найменування параметру	РКВ-7,4	ДШПТ-5,0	РКВУНЧ-7,4
1	Частота, Гц	50	0	0,1–0,001
2	Кількість електродів	3	2	3
3	Тип електродів	самопалювальн	самопалюючі	самопалюючі
4	Діаметр електродів, мм	600	300	600
5	Повна потужність, споживана з мережі, кВА	7400	5000	6700
6	Максимальна активна потужність печі, кВт	5600	4250	5500
7	Лінійна вторинна напруга, В	139–175	126–161	139–175
8	Струм електрода печі, кА	26,5	15,5	30,0*
9	Діаметр ванни печі, мм			
	- по верху	5800	2650	5800
	- по низу	3200	1450	3200
10	Висота ванни печі, мм	1620	1360	1620
11	Матеріал футерування	періклаз	періклаз	періклаз

В свою чергу, в результаті співпраці АТ «ЗФЗ», ТОВ «УкрНДІелектротерм», ПАТ «Перетворювач» були розроблені печі постійного струму для переплавлення відходів феросплавного виробництва, які можуть бути зроблені в декількох варіантах виконання:

Варіант № 1 – електропіч постійного струму з одним графітованим склепінням і подовим «електродом» у вигляді:

- одного центрально розташованого металевого водоохолоджуваного подового електрода. Застосовується в електропечах з робочим струмом не більше 16кА;
- кількох (до 4 шт.) металевих водоохолоджуваних подових електродів. Застосовується в електропечах із робочим струмом понад 16кА. Наявність кількох подових електродів (більше двох) при введенні в систему керування електропіччю відповідних доповнень дає можливість керувати відхиленням дуги та переміщенням розплаву;
- струмопровідної вугільної чи металізованої подини. Використовується для полегшення запалення дуги та зменшення ймовірності втрати дуги.

Варіант № 2 – електропіч постійного струму з двома графітованими склепіннями електродами без подового «електроду» і без струмопровідної подини;

Варіант № 3 – електропіч постійного струму з двома графітованими склепіннями електродами та подовим «електродом» у вигляді:

- одного центрально розташованого металевого водоохолоджуваного подового електрода;
- кількох (до 4 шт.) металевих водоохолоджуваних подових електродів;
- струмопровідної вугільної чи металізованої подини.

При попередньому порівнянні можливих варіантів виконання електропечей постійного струму, що використовуються для переплаву відсіву, можна відзначити таке:

Варіант № 1 – електропіч з одним склепінням електродом і подовим «електродом».

Експлуатація електропечей за варіантом № 1 порівняно з електропечами змінного струму показала покращені техніко-економічні показники, зокрема:

- велику (у 3...5 раз) економію графітованих електродів;
- поліпшення якості готового продукту;
- збільшення вилучення з шихти основних та легуючих елементів;
- збільшення продуктивності та зменшення питомої витрати електроенергії;
- більш високу стійкість футерування стін, а за наявності футерованого склепіння – і вищу стійкість футерування склепіння;
- зменшення (до 8 разів) пило- та газовикідів, та відповідне зменшення винесення дрібних фракцій;
- безпека та стабільність ведення плавки, покращення керованості процесом тощо.

Однак, при використанні подових електродів слід мати на увазі, що догляд за подиною в цьому випадку повинен бути більш частим (бажано після кожної плавки) і ретельним, що викликано підвищеними вимогами до очищення району подового електрода від шлаку та домішок, необхідністю періодичного дорошування подового електрода, а також активним перемішуванням розплаву не тільки в горизонтальному напрямку по поверхні розплаву, а й у вертикальному напрямку, що охоплює весь об'єм розплаву. Таке перемішування є великою перевагою електропечі, так як завдяки йому досягається висока якість продукту, що виплавляється, рівномірність складу і висока ступінь відновлення з оксидів основних і допоміжних продуктів плавки. Всі процеси в електропечах постійного струму з подовим електродом протікають значно швидше, що дає можливість збільшення продуктивності електропечі. При цьому додатковий догляд за подиною повністю компенсується значним зменшенням витрат праці на дорошування склепіння.

Варіант № 2 – електропіч з двома склепінними електродами без подового «електроду».

Варіант із двома склепінними електродами без подового електрода забезпечує надійне запалювання дуги незалежно від струмопровідності шихти і не вимагає ретельного догляду за подиною.

Варіант № 3 – електропіч з двома склепінними електродами та подовим «електродом».

З погляду маневреності електропечей та комплексного вирішення різноманітних завдань варіант № 3 забезпечує всі переваги варіантів № 1 та № 2.

При цьому передбачається послідовна робота електропечі:

- на початку плавки (у період запалення дуги) – робота тільки на 2-х склепінних електродах (у разі відсутності електричного контакту з подовим електродом). До роботи на двох склепінних електродах можна вдаватися і протягом плавки у разі потреби інтенсифікації горизонтального перемішування розплаву;
- основний час плавки – на одному склепінному та одному подовому електродах;
- протягом плавки за необхідності розширити область впливу дуги на розплав із збереженням глибинного перемішування розплаву та інтенсифікації процесу переплаву можлива робота з одночасним використанням всіх трьох електродів.

У разі використання всіх трьох електродів витрата графітованих електродів у порівнянні з одноелектродною електропіччю збільшується незначно (не більше ніж на 15%).

Варіант № 3 при відповідному веденні плавки є оптимальним з погляду експлуатаційних витрат та з технологічної точки зору. З погляду капітальних витрат варіант № 3 є на 8...10% витратнішим.

З погляду маневреності електропечей та комплексного вирішення різноманітних завдань варіант № 3 забезпечує всі переваги варіантів № 1 та № 2.

При цьому передбачається послідовна робота електропечі:

- на початку плавки (у період запалення дуги) – робота тільки на 2-х склепінних електродах (у разі відсутності електричного контакту з подовим електродом). До роботи на двох склепінних електродах можна вдаватися і протягом плавки у разі потреби інтенсифікації горизонтального перемішування розплаву;

- основний час плавки – на одному склепінному та одному подовому електродах;

- протягом плавки при необхідності розширити область впливу дуги на розплав із збереженням глибинного перемішування розплаву та інтенсифікації процесу переплаву можлива робота з одночасним використанням усіх трьох електродів.

У разі використання всіх трьох електродів витрата графітованих електродів у порівнянні з одноелектродною електропеччю збільшується незначно (не більше ніж на 15%).

Варіант № 3 при відповідному веденні плавки є оптимальним з погляду експлуатаційних витрат та з технологічної точки зору. З погляду капітальних витрат варіант № 3 є на 8...10% витратнішим.

Таким чином, запропонований варіант – найбільш економічно вигідне та безпечне з погляду охорони навколишнього середовища вирішення проблеми раціонального використання сировинних та енергетичних ресурсів, завдяки підвищенню ефективності використання вторинних ресурсів у виробництві.

Ще одним перспективним напрямком, на нашу думку, є реконструкція діючих феросплавних печей з переведенням їх на джерело живлення зниженої частоти. Така модернізація проведена на АТ «ЗЗФ», і зараз ведеться налагодження та відпрацювання технологічних режимів.

У 2014 році виконано реконструкцію печі РКВ-7,4 МВА з переведенням її роботи на ультранизьку частоту (РКВУНЧ-7,4 МВА), з трьома графітовими електродами.

Метою реконструкції була установка реверсивного 3-х фазного випрямляча (тиристорного перетворювача) у ланцюзі живлення між існуючим трансформатором та існуючою руднотермічною електропеччю змінного струму. При цьому потужність та конструкція електропечі залишилися незмінними. В результаті переведення електропечі на живлення від реверсивного 3-х фазного випрямляча дана електропечч за своїми технологічними показниками наблизилася до електропечі постійного струму, переваги яких описувалися вище, за рахунок застосування ультранизької частоти.

При виконанні реконструкції на піч встановлено перетворювач реверсивний трифазний В-ТПЖР-3×10,5–205 УХЛ4 виробництва ПАТ «Перетворювач» [6].

Принципова схема силових кіл печі ультранизької частоти РКВУНЧ-7,4 МВА на рис. 1.

На рис. 2 наведено форму струму тиристорних мостів та електродів печі, що пояснюють суть роботи джерела живлення.

Ефективне значення струму електрода печі визначається виразом:

$$I_{l_{rms}} = \sqrt{2 \cdot I_d}, \quad (1)$$

де I_d – випрямлений струм кожного моста.

Ефективне значення напруги під електродом обчислюється за такою формулою:

$$U_{l_{rms}} = \sqrt{2 \cdot I_d / 3}, \quad (2)$$

де U_d – випрямлена напруга кожного мосту з урахуванням комутаційного падіння напруги, кута управління тиристорами та активних втрат.

Звідси активна потужність, що вводиться в піч:

$$P_d = I_{l_{rms}} \cdot U_{l_{rms}} \cdot 3 = 2 \cdot I_d \cdot U_d. \quad (3)$$

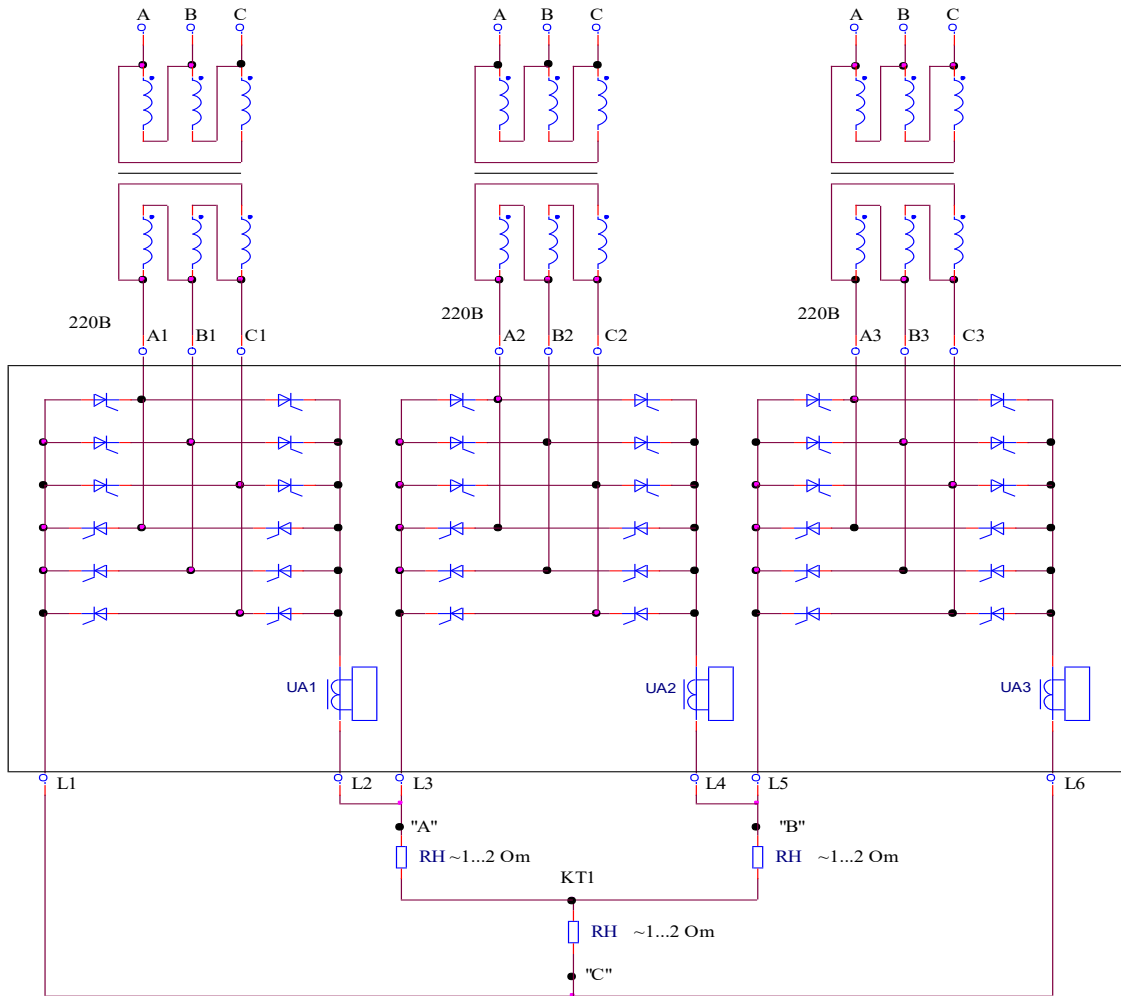


Рисунок 1 – Принципова схема силових ланцюгів феросплавної печі ультразвукової частоти РКВУНЧ-7,4МВА

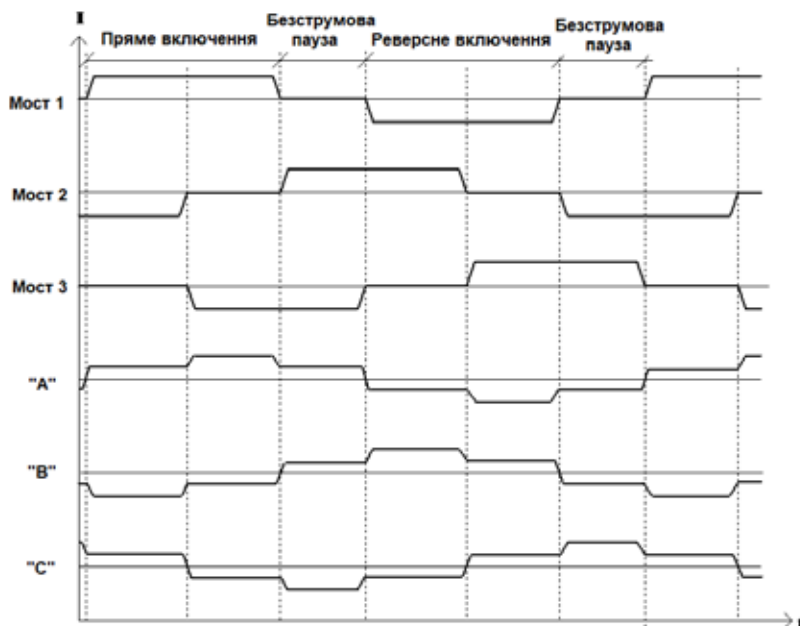


Рисунок 2 – Діаграми струмів мостів та електродів печі

Чергування під електродами печі струмів з амплітудою, що змінюється в 2 рази, при певній частоті реверсу призводить до інтенсивного сходу шихти і перемішування розплаву.

Регулюючи тривалість протікання струму кожного моста випрямляча, можна змінювати струм окремо в кожному електроді, аж до його припинення в одному з них. При цьому забезпечується симетричне завантаження фаз мережі живлення.

Стабілізація струму в кожній фазі низької частоти дозволяє при однакових струмах електродів тримати різну напругу під ними, а також без порушення симетрії струмів мережі живлення. Крім того, стабілізація струму забезпечує «м'який» режим дуги, що скорочує випаровування металу, а також створює сприятливі умови спікання електродів, що збільшують їх стійкість та зменшують витрату.

Поряд із зниженням питомої витрати електроенергії, одночасно досягається симетричне завантаження фаз електромережі та рівномірність потужності на кожному з електродів. При цьому дана електропіч залишилася електропіччю змінного струму, тобто збереглася величина реакційної зони, розташування та діаметр електродів. А зменшення чаду та винесення дрібних фракцій уможливило переплав у таких електропечах дрібнодисперсної шихти, такий як відсіві феросплавів, що раніше переплавляються тільки в електропечах постійного струму. Зокрема, на АТ «ЗФЗ» після технічного переозброєння електропечі та переведення її на джерело живлення зниженої частоти успішно переплавляються відсіві феросилікомарганцю, що дозволяє говорити про високу економічну ефективність та швидку окупність реконструкції при порівняно низьких капітальних витратах, отриманих завдяки збереженню конструкції основних складових частин власне електропечі.

Висновки. Технічне переозброєння феросплавних печей з переведення на використання постійного струму та застосування реверсивного тиристорного 3-х фазного перетворювача, що працює на ультранизькій частоті реверсу, дозволило:

- знизити питому витрату електроенергії проти піччю змінного струму;
- значно знизити втрати при переплаві на випаровування та чад;
- збільшити реакційну зону завдяки 3-м електродам у порівнянні з печами постійного струму;
- знизити витрати електродів;
- організувати перемішування розплаву та інтенсивний схід шихти за рахунок регулювання частоти реверсу та зміни форми струму з перерозподілом потужності під електродами;
- забезпечити симетричне завантаження фаз мережі живлення при несиметричному навантаженні електродів;
- стабілізації струму дуги та автоматичної підтримки напруги під електродами електропечі. Порівняно з печами постійного струму реконструкція печі з використанням 3-х фазного випрямляча ультранизької частоти зажадала значно нижчих капітальних витрат (більш ніж у 2 рази).

Бібліографічний перелік

1. Гасик М.И. Электроды рудовосстановительных электропечей. 2-е изд., перераб.и доп. Москва : Металлургия, 1984. 248 с.
2. Гаврилов В.А., Поляков И.И., Полякова О.И. Оптимизация режимов работы ферросплавных печей. Москва : Металлургия, 1996. 176 с.
3. Гасик М.И., Лякишев М.П. Физикохимия и технология электроферросплавов. Днепропетровск : Системные технологии, 2005. 448 с.
4. Повышение эффективности и качества ферросплавов. Сборник научных трудов. Москва : Металлургия, НИИМ, 1986. 121 с.

5. Гаврилов В.А. Гасик М.И. Силикотермия марганца. Днепропетровск : Системные технологии, 2001. 512 с.

6. Преобразователь реверсивный трехфазный В-ТПЖР-3×10,5-205 УХЛ4. Руководство по эксплуатации АБAM.656464.001 РЭ. Запорожье : Преобразователь, 2013.

References

1. Gasik M.I. Elektrody rudovosstanovitel'nyh elektropechej. 2-e izd., pererab.i dop. Moskva : Metallurgiya, 1984. 248 p.

2. Gavrilov V.A., Polyakov I.I., Polyakova O.I. Optimizaciya rezhimov raboty ferrosplavnyh pechej. Moskva : Metallurgiya, 1996. 176 p.

3. Gasik M.I., Lyakishev M.P. Fizikohimiya i tekhnologiya elektroferrosplavov. Dnepropetrovsk : Sistemnye tekhnologii, 2005. 448 p.

4. Povyshenie effektivnosti i kachestva ferrosplavov. Sbornik nauchnyh trudov. Moskva : Metallurgiya, NIIM, 1986. 121 p.

5. Gavrilov V.A. Gasik M.I. Silikotermiya marganca. Dnepropetrovsk : Sistemnye tekhnologii, 2001. 512 p.

6. Preobrazovatel' reversivnyj trekhfaznyj V-TPZHR-3×10,5-205 UHL4. Rukovodstvo po ekspluatácii ABAM.656464.001 RE. Zaporozh'e : Preobrazovatel', 2013.

Kirichenko Oleksiy, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University, ORCID: 0000-0002-3032-1919

Shaitanov Ivan, Graduate Student, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0001-8232-3265

THREE-PHASE RECTIFIER, DIRECT CURRENT, PROCESSING OF FERRO-ALLOY WASTE, FURNACES OF DIRECT CURRENT

An analysis of the current state and structural features of modern domestic ferroalloy furnaces was performed. Prospective directions for the reconstruction of ferroalloy furnaces used for the processing of ferroalloy production waste are considered. Currently, for these purposes, direct current furnaces have become the most common. However, this technology in the reconstruction of existing electric furnaces requires a complete replacement of the alternating current electric furnace and the furnace transformer and large capital costs for reconstruction. Various technologies for processing screenings from fractionation of ferroalloys were considered and tested. For the processing of secondary raw materials, direct current furnaces were developed for the remelting of ferroalloy production waste. The purpose of the reconstruction was to install a reversible 3-phase rectifier (thyristor converter) in the power circuit between the existing transformer and the existing ore-thermal AC electric furnace. At the same time, the power and design of the electric furnace remained unchanged. As a result of transferring the electric furnace to power supply from a reversible 3-phase rectifier, this electric furnace in terms of its technological indicators came close to the direct current electric furnace, the advantages of which were described above, due to the use of ultra-low frequency. Stabilization of the current in each phase of low frequency allows, with the same currents of the electrodes, to keep different voltages under them, as well as without disturbing the symmetry of the currents of the power network. In addition, the stabilization of the current provides a "soft" mode of the arc, which reduces the evaporation of the metal, and also creates favorable conditions for sintering electrodes, which increase their stability and reduce consumption. The results of the study showed that the technical retooling of ferroalloy furnaces from switching to direct current use and the use of a reversible thyristor 3-phase converter operating at an ultra-low reverse frequency made it possible to: reduce the specific consumption of electricity compared to alternating current furnaces; to significantly reduce losses during melting due to evaporation and carbon dioxide.

Keywords: three-phase rectifier, direct current, processing of ferroalloy waste, direct current furnaces

Стаття надійшла до редакції 22.07.2022 р.

УДК 621.382

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2022-1-09>

Критська Тетяна Володимирівна, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет

Небеснюк Оксана Юріївна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-4839-0258

Ніконова Аліна Олександрівна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-5714-7543

Ніконова Зоя Андріївна, професор, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-7944-5974

ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИКОРИСТАННЯ НЕКОНДИЦІЙНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Сонячна енергетика – одне із найперспективніших і динамічних відновлюваних джерел енергії (ВДЕ). Щороку приріст потужностей, які вводяться в експлуатацію, становить приблизно 40–50%. Усього за останні п'ятнадцять років частка сонячної електрики в світовій енергетиці перевищила позначку в 5%. Удосконалення технології виготовлення фотоелектричних модулів призвело до істотного зниження собівартості електроенергії. В понад 30 країнах світу (зокрема, Німеччині, Чилі, Австралії, Мексиці) сонячна енергія стала дешевше, ніж одержувана з традиційних джерел (нафта, газ, вугілля). За останні 10 років інвестиції в сонячну енергетику склали близько 300 мільярдів доларів США. Україна робить важливі кроки для розширення використання ВДЕ та альтернативних видів палива в межах своєї більш широкої стратегії щодо зниження залежності від традиційних викопних видів палива. В статті розглянуті питання підвищення ефективності застосування сонячної енергетики в Україні. Одним із напрямків є розробка нових технологій і використання дешевого матеріалу, тому запропоновано технологію створення фотоелектричних перетворювачів на основі недорогих вихідних напівпровідникових матеріалів і створення для них якісних контактних систем. Запропоновано технологію отримання некондиційних напівпровідникових структур, як вихідного матеріалу, для виготовлення якісних сонячних елементів з використанням ІТО – шарів. Впровадження запропонованої технології виготовлення дешевих сонячних елементів з некондиційних напівпровідникових структур може суттєво підвищити конкурентоспроможність вітчизняної продукції як на внутрішньому, так і на зовнішніх ринках, скоротити імпорт енергоресурсів і нівелювати політичний тиск на нашу країну з боку експортерів нафти і газу.

Ключові слова: сонячні елементи, технологія, фотоелектричні перетворювачі, кремній, ІТО-шар, коефіцієнт корисної дії

Вступ. Сучасні соціально-екологічні та економічні тенденції розвитку соціуму визначають ключове значення енергетики в стратегії переходу суспільства до сталого розвитку. Проблеми енергетики виступають як ключові проблеми сучасності, від характеру вирішення яких прямо залежать не тільки подолання екологічної кризи, а й побудова глобальної економіки та стратегії розвитку. Звідси впливає актуальність пошуку альтернативних способів забезпечення людства енергією.

У зв'язку з обмеженими запасами мінеральних ресурсів навіть в найбагатших країнах різко зріс інтерес до альтернативних джерел енергії. Світовій науці відомі декілька способів отримання енергії за допомогою поновлюваних джерел, проте тільки потенціал сонячної енергетики може забезпечити сучасні потреби в електроенергії. Сонячні батареї, основою яких є сонячні елементи, виявилися практично єдиним джерелом електроенергії за межами Землі. Ці пристрої

з успіхом проявили себе у сфері промисловості, сільського господарства, військово-космічних галузях і навіть у побуті.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Не так давно компанія Toyota стартувала продаж своєї моделі Prius, обладнаної гібридним двигуном на сонячних елементах. Завдячуючи їм, автомобіль зможе рухатися без палива ще десятки кілометрів [1].

Не менш цікавим виявився проєкт корейської компанії Samsung. Вона забезпечує мобільні телефони Crest Solar невеликою сонячною панеллю, якої достатньо, щоб поповнювати заряд акумулятора протягом декількох годин без підключення до мережі.

Найбільший розвиток сонячної енергетики відбувається у Європі, де розташовано 68% світових встановлених потужностей. Лідером у регіоні являється Німеччина – близько 33% світових потужностей, за нею слідує Італія, Іспанія та Франція. Із не європейських держав в Китаї, США та Японії розташовано потужності сонячної енергетики по 7–10 ГВт. За даними Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21) у 2021 році світові потужності по сонячній тепловій енергетиці склали 255 ГВт [2]. У структурі потужностей основну роль відіграють станції на сонячних елементах націлені на обігрів води та повітря.

Слід зазначити, що науковою базою для створення перших сонячних елементів стала розробка теорії та технології напівпровідникових матеріалів і структур. Основні області застосування приладів на напівпровідникових матеріалах у той час бачилися в техніці перетворення електричної енергії (перетворення змінного струму в постійний, високочастотна генерація, перемикачання і т.ін.) і в електронних обладнаннях передачі й обробки інформації (радіо, зв'язок і т.ін.).

Однак, не зважаючи на домінуючу роль кремнію в твердотілій електроніці, динамічно прогресують і напрями, пов'язані із створенням сонячних елементів на основі з'єднань типу $A^{III}B^V$ та $A^{II}B^{VI}$. Застосування напівпровідникових сполук $A^{III}B^V$, таких як GaAs, GaAlAs, GaInAsP, InAs, InSb, InP, істотно обмежується високою собівартістю. На основі цього класу матеріалів можливе формування як одноперехідних, так і багатоперехідних сонячних елементів. Для компенсації підвищеної їх собівартості виробники прагнуть максимально збільшити коефіцієнт корисної дії за рахунок створення багатоперехідних пристроїв, де комбінуються поглиначі з різними значеннями Eg. Сонячні елементи на основі хімічних сполук типу $A^{II}B^{VI}$ (CdTe) є одним із напрямів зниження собівартості електроенергії отриманої в результаті перетворення сонячного світла. Однак обмеження промислового випуску таких елементів, незважаючи на високу технологічність сучасних вакуумних методів отримання плівок телуриду кадмію, обумовлено в значній мірі фізико-технологічними проблемами формування низькоомних тильних контактів до базових шарів p-CdTe [3].

На сьогоднішній день поширеними на ринку продаж є сонячні елементи на основі моно- та полікристалічного кремнію, багатоконпонентних сполук CdTe, CuInSe₂ (CIS), Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS). Ефективність таких панелей знаходиться в межах 10–26%. Однак на ринку найбільш часто пропонуються сонячні елементи з монокристалічного (c-Si) та полікристалічного (poly-Si) кремнію. Батареї на основі монокристалічного кремнію, зазвичай, мають коефіцієнт корисної дії (ККД) в діапазоні 20–26%, а полікристалічного – 12–21%, проте вони дещо дешевші.

Наразі відомо декілька способів виробництва сонячних елементів з монокристалічного (C-Si) та полікристалічного (MC-Si) кремнію, але найпопулярніший – це Сименс-процес, що займає 75% усього об'єму виробництва [4].

Виробництво структур на основі монокристалічного кремнію – процес технологічно складний і дорогий. Основним недоліком монокристалічних кремнієвих сонячних елементів – є велика витрата порівняно дорогого високочистого кремнію, більша частина якого відіграє роль пасивної підкладки. Слід зазначити, що технологія виробництва сонячних елементів на кристалічному кремнії перебуває в майже ідеальному стані й досить складно знайти шляхи покращення вже існуючих технологічних процесів, відпрацьованих протягом багатьох років у рамках виробництва мікроелектронних обладнань. Крім того, досить добре розроблена теорія

фотогальванічних перетворень у монокристалі й на її основі створені комп'ютерні програми оптимізації параметрів монокристалічних сонячних елементів на основі кремнію.

Визначальним фактором при виборі напряму, за яким повинно здійснюватися удосконалення технологій отримання кремнієвих сонячних елементів, є використання вже існуючих технологій. Для практичного використання сонячної енергетики перш за все необхідно знизити їх собівартість.

Таким чином, виходячи з аналізу сучасних технологій, автори вважають, що на сьогодні єдиний шлях оптимізації широкомасштабного промислового виробництва сонячних елементів – це здешевлення вихідної сировини.

Мета роботи – розробка технології отримання некондиційних напівпровідникових структур, як вихідного матеріалу, для виготовлення якісних сонячних елементів з використанням ІТО – шарів.

Методика та експериментальні результати дослідження.

Для виготовлення сонячних елементів, перш за все, необхідна якісна підготовка кремнієвих структур. Різка експериментальних пластин проводилася на станках типу Алмаз-6 з використанням діаметру диску з внутрішньою ріжучою кромкою 100 мм, швидкістю його кручення 4000–5000 обертів за хвилину, швидкістю подачі зливка 30–50 мм за хвилину. Однак пластини мали похибки у вигляді непаралельності, не площинності та прогину, тому за допомогою станка СДШ проводилося двостороннє шліфування. Абразив подавався в зону обробки у вигляді суспензії, яка порушувала тверді поверхні пластини не впроваджуючись, а лише перекочуючись по поверхні пластини. Таким чином було отримано некондиційні напівпровідникові структури з наступними параметрами: клиноподібність – 2–5 мкм, різновтовщинність – 2–10 мкм, порушений шар – 25–30 мкм (попереднє шліфування), 10–15 мкм (кінцеве шліфування).

Завершальною операцією обробки напівпровідникових структур є полірування, основною метою якої являється забезпечення високої чистоти поверхні. Полірування виконувалося на станках СДП-100 з використанням полірувальників, які не повинні мати порізів, складок, що може привести до появи рисок на пластинах та відбракування всієї партії. Алмазні пасти та суспензії наносилися на підготовлений полірувальник у дозованій кількості 1–2 карати, щоб не допустити перерозходу алмазного порошку та забезпечити якість процесу полірування. Полірувальник перед цим змочувався спиртом, що сприяло рівномірному розподілу алмазних зерен.

Для отримання високої якості некондиційних кремнієвих структур авторами використовувався метод полірування з використанням двооксиду цирконію та двооксиду кремнію, де внаслідок хімічного впливу розчинів лугу, що входить до суспензії, відбувається окислення кремнію та розчинення окислів у луговому середовищі. Внаслідок цього абразивні зерна видаляли поверхневий шар, який має меншу твердість.

Встановлено, що якість поверхні експериментальних пластин при хімічно – механічному поліруванні у великій мірі визначається складом групи рН у суспензії. Оптимальною виявилася суспензія на основі порошоків двооксиду кремнію та цирконію рН = 10–11. При рН ≤ 8 передувала абразивна дія суспензії, що може привести до погіршення якості обробки (поява рисок), а при рН ≥ 11 відбувалося розтравлювання поверхні. Отже величина зерна цирконію обрана кубічної модифікації та не перевищувала долі мікрометрів, а двооксид кремнію використовувався з величиною зерен не більше 0,1 мкм [5].

Після тонкого полірування проводилося промивання пластин, просушка на центрифугі та визначення їх параметрів, що склали: точність кристалографічної орієнтації – 1–2°, діапазон товщин $d = 410\text{--}500$ мкм, допуск за товщиною 1–2 %, не площинність 1–2 мкм, густина дислокацій не вище об'ємної, повна відсутність порушеного шару та механічних напруг. За допомогою мікронного індикатора визначено клиноподібність (непаралельність площин), яка склала 0,5 % d .

Важливу роль при виготовленні сонячних елементів відіграє як підготовка підкладок так і вихідних компонентів.

Створення гомо- та гетеропереходів необхідна та важлива операція при виробництві сонячних елементів, які безпосередньо перетворюють сонячну енергію в електричну. Гомопереходи виготовлялися на підготовлених експериментальних пластинах кремнію дифузійним методом. Дифузія домішок проводилася в установці АДС-6-100 з використанням рідинних джерел домішок: PCl_3 та VBr_3 . Гетеропереходи також можна виготовляти на багатьох напівпровідниках, але при цьому необхідно обов'язково враховувати відповідність кристалічних ґраток та мінімальний вплив поверхневих станів.

Одним з перспективних методів отримання гетеропереходів для сонячних елементів, який використано авторами, являється нанесення ІТО-шару на спеціально підготовлену поверхню некондиційних напівпровідникових пластин кремнію. Внаслідок осадження на поверхні пластини оксиду олова та індію формується бар'єрний шар, створюється висока провідність та просвітлюючі властивості поверхні, знижуються процеси поверхневої рекомбінації, а велика ширина забороненої зони напівпровідника створює «вікно» у гетеропереході.

Отримані плівки не являлися стехіометричними. Оскільки в SnO_2 і In_2O_3 вакансії кисню носять донорний характер, отримані плівки мали високу електропровідність. Автори вважають, що її можна підвищувати також шляхом введення донорних домішок.

Провідність плівки SnO_2 - In_2O_3 визначається станом олова в кристалічній решітці триоксиду індію, тому в даному випадку олово виступає як донор. Встановлено, що при великих концентраціях створюються умови створення комплексів нейтральних молекул (SnO_2), при цьому атоми олова переходять у нейтральні комплекси, концентрація вільних носіїв заряду зменшується, провідність падає. Доведено, що найбільша провідність плівок оксидів олова та індію створюється при мольній концентрації індію до олова 97:3.

Важливу роль при створенні гетеропереходів відіграє температура підкладки. Досить швидко нарощення оксидної плівки олова та індію на поверхні напівпровідникової кремнієвої підкладки спостерігалось при високій температурі ($\geq 550^\circ\text{C}$). Однак при цьому зростає послідовний опір структури, що приводить до появи генерованого фотоструму. При низьких температурах ($\leq 360^\circ\text{C}$) спостерігаються аморфні утворення і прискорене утворення окремих утворень. Це несприятливо впливає на параметрах сонячних елементів і викликає навіть зменшення напруги холостого ходу.

Вибір оптимальних відношень мольних концентрацій індію та олова і температури кремнієвої підкладки при старенні гетеропереходів дозволили отримати провідність $5 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [6].

Для виготовлення дослідних зразків сонячних елементів були відібрані некондиційні пластини кремнію з наступними параметрами: легуюча домішка (фосфор) – n-шар; питомий опір 3 Ом·см; точність кристалографічної орієнтації 2–4°; діапазон товщин 500–600 мкм; прогин пластин 20мкм; величина порушеного шару 0,5мкм. Контроль параметрів сонячних елементів проводився за величинами $U_{x,x}$ та $I_{k,3}$. Результати проведених досліджень наведені в таблиці 1 [7].

Таблиця 1 – Результати експериментальних досліджень

Базова кремнієва структура	Бар'єро створюючий напівпровідник	Напруга $U_{x,x}$, мВ	Струм $I_{k,3}$, мА
n-n+ (1)	ІТО	400	19,6
n-n+ (2)	ІТО	450	26,3
n-n+ (2)	ІТО	440	25,2
n-n+ (1)	ІТО	390	7,1

Примітки: 1 – робоча поверхня не текстурована; 2 – робоча поверхня текстурована; n – епітаксійний шар; $h = 10\text{мкм}$, $\rho = 4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$; n+ – підкладка, $\rho = 0,01\text{Ом}\cdot\text{см}$

Встановлено, що найбільші значення $U_{x,x}$ та $I_{k,z}$ отримані при використанні кремнієвих пластин з текстурованою робочою поверхнею. Це дає підстави використовувати їх для виготовлення сонячних елементів.

Висновки. Аналіз експериментальних даних щодо використання некондиційних матеріалів напівпровідникового виробництва для створення сонячних елементів, як вихідного матеріалу, показав, що всі відходи після виготовлення кремнієвих пластин, епітаксійних та дифузійних структур можуть бути застосовані в подальшому.

Така впевненість авторів основана на тому факті, що доля продукції, яка йшла у відходи після операції полірування, епітаксії та дифузії складала менше 5% на 1000 годних.

Оскільки реальний ККД таких елементів склав 25%, то простота технології, доступність вихідних матеріалів та необхідне обладнання дозволять отримувати більш дешеві сонячні елементи.

Впровадження технології виготовлення дешевих сонячних елементів з некондиційних напівпровідникових структур може суттєво підвищити конкурентоспроможність вітчизняної продукції як на внутрішньому, так і на зовнішніх ринках, скоротити імпорт енергоресурсів і нівелювати політичний тиск на нашу країну з боку експортерів нафти і газу. Крім того, зменшення енергетичної складової собівартості продукції дає змогу Україні стати конкурентоспроможною на зовнішніх ринках..

Бібліографічний перелік

1. Сонячна енергетика України. URL: <http://surl.li/sfqj> (дата звернення: 01.11.2022).
2. Yimai Liang, Na Guo, Linlin Li, Ruiqing Li, Guijuan Ji, Shucui Gan. Fabrication of porous 3D flower-like Ag/ZnO heterostructure composites with enhanced photocatalytic performance. *Applied Surface Science*. 30 March 2015. Vol. 332. P. 32–39. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 32. P. 332–335.
3. Wenjun Wang, Hefeng Cheng, Baibiao Huang, Xiaolei Liu, Xiaoyan Qin, Xiaoyang Zhang, Ying Dai. Hydrothermal synthesis of $C_3N_4/BiOIO_3$ heterostructures with enhanced photocatalytic properties. *J Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 442. P. 97–102.
4. Bilal Masood Pirzada, Niyaz A. Mir, Nida Qutub, Owais Mehraj, Suhail Sabir, M. Muneer. Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO_2/ZrO_2 nanocomposite heterostructures. *Materials Science and Engineering: B*. March 2015. Vol. 193. P. 137–145.
5. Ніконова З.А., Небеснюк О.Ю., Ніконова А.О. Контактні системи в електроніці : монографія. Запоріжжя : ЗДІА, 2015. 290 с.
6. Nebesniuk O.Y., Nikonova Z.A., Nikonova A.A., Khrypko S.L. Impact of defects on quality contact systems for photoelectric converters. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11. No 5. P. 05020.
7. Ніконова А.О., Ніконова З.А., Небеснюк О.Ю. Конструктивно-технологічні рішення виготовлення енергоефективних фотоперетворювачів. *Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського*. 2021. № 3. С.128–134.

References

1. Solar energy of Ukraine. URL: (<http://surl.li/sfqj>) (access date: 11.01.2022).
2. Yimai Liang, Na Guo, Linlin Li, Ruiqing Li, Guijuan Ji, Shucui Gan. Fabrication of porous 3D flower-like Ag/ZnO heterostructure composites with enhanced photocatalytic performance. *Applied Surface Science*. 30 March 2015. Vol. 332. P. 32–39. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 32. P. 332–335.
3. Wenjun Wang, Hefeng Cheng, Baibiao Huang, Xiaolei Liu, Xiaoyan Qin, Xiaoyang Zhang, Ying Dai. Hydrothermal synthesis of $C_3N_4/BiOIO_3$ heterostructures with enhanced photocatalytic properties. *J Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 442. P. 97–102.
4. Bilal Masood Pirzada, Niyaz A. Mir, Nida Qutub, Owais Mehraj, Suhail Sabir, M. Muneer. Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO_2/ZrO_2 nanocomposite heterostructures. *Materials Science and Engineering: B*. March 2015. Vol. 193. P. 137–145.
5. Nikonova Z.A., Nebesniuk O.Y., Nikonova A.A. Contact systems in electronics : monograph. Zaporizhzhia : ZSEA, 2015. 290 p.
6. Nebesniuk O.Y., Nikonova Z.A., Nikonova A.A., Khrypko S.L. Impact of defects on quality contact systems for photoelectric converters. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11. No 5. P. 05020.

7. Nikonova A.A., Nikonova Z.A., Nebesniuk O.Y. Constructive-technological solutions for the production of energy-efficient photoconverters. *Bulletin of Mykhailo Ostrogradsky National University of Kremenchug*. 2021. No. 3. P. 128–134.

Kritskaya Tetyana, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhia National University

Nebesniuk Oksana, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-4839-0258

Nikonova Alina, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University, ORCID: 0000-0002-5714-7543

Nikonova Zoya, Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0001-7944-5974

IMPLEMENTATION OF TECHNOLOGY FOR THE USE OF SUBSTANDARD SEMICONDUCTOR STRUCTURES FOR THE MANUFACTURE OF SOLAR CELLS

Solar energy is one of the most promising and dynamic renewable energy (RES). Each year, the increase in capacities that are commissioned is approximately 40–50%. In total, in the last fifteen years, the proportion of solar electricity in the world energy has exceeded the 5% mark. Improving the technology of production of photovoltaic modules has led to a significant decrease in electricity cost. In more than 30 countries (in particular, Germany, Chile, Australia, Mexico), solar energy has become cheaper than received from traditional sources (oil, gas, coal). Over the past 10 years, investments in solar energy have amounted to about \$ 300 billion. Ukraine takes important steps to expand the use of RES and alternative fuels within its broader strategy to reduce dependence on traditional fossil fuels. The issues of increasing the efficiency of solar energy application are considered. One of the directions is the development of new technologies and the use of cheap material. The technology of creation of photoelectric converters on the basis of inexpensive initial semiconductor materials and creation for them of high-quality contact systems is offered. The technology of production of solar cells with use of ITO-layers is presented. Introduction of the offered technology of production of solar cells can considerably increase competitiveness of domestic production and reduce import of energy resources.

Keywords: solar cells, technology, photoelectric converters, silicon, ITO layer, efficiency

Стаття надійшла до редакції 02.08.2022 р.

УДК 669.782

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2022-1-10>

Прутцьков Дмитро Володимирович, професор, доктор хімічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-0841-9343

Кириченко Олексій Геннадійович, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-3032-1919

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИПЛАВКИ ТЕХНІЧНОГО КРЕМНІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ КАРБІДІВ КРЕМНІЮ

Представлено короткий огляд промислових технологій отримання технічного кремнію, виділені окремі питання, що потребують вдосконалення. Наведено результати промислових випробувань двостадійної технології плавки технічного кремнію з добавками карбіду кремнію в шихту. Як джерела карбіду кремнію використовувалися відходи SiC і карбід кремнію, що утворюються при виготовленні карбідокремнієвих нагрівачів. Проаналізовані потенційні підприємства – джерела утворення відходів карбідокремнієвих матеріалів. Обрано відходи виробництва силітових нагрівачів. Розглянуто питання утворення відходів силітових нагрівачів в умовах ПАТ «Запоріжвогнетрив». Дослідна плавка проводилася у промислових печах. Відпрацьована промислова технологія проведення плавки технічного кремнію у трифазних печах потужністю 16,5 МВт·А. Проаналізований електричний режим плавки. Досліджені електрофізичні властивості застосованих шихт. Визначено оптимальне дозування для кожного виду відходів, що вводяться. Розглянуті особливі режими процесу завантаження шихти у піч. Протестовано декілька варіантів завантаження вихідних матеріалів. Наведені результати продуктивності, енергоспоживання, загального завантаження введених відходів SiC та вилучення кремнію. Для розширення сировинної бази проведений пошук відходів SiC. Розроблено та реалізовано організаційно-технічні заходи щодо збору та класифікації шматкової шихти. Встановлено, що добавка SiC-відходу з сировини ачесонівського процесу позитивно впливає на роботу печі. В результаті проведеної роботи встановлено, що невеликі добавки SiC-відходів до шихти плавки кремнію діють ефективно: зростання продуктивності печі та зниження питомих витрат електроенергії.

Ключові слова: плавка, кремній, шихта, піч, карбід кремнію, промислові випробування, витрата, продуктивність

Вступ. Технічний кремній отримують переплавленням кускової шихти кварциту, деревного вугілля, вугілля та нафтового коксу в рудних печах, іноді з використанням деревної тріски, як у доменних печах для потужних агрегатів. Не вдаючись у подробиці фізико-хімічних перетворень, що відбуваються при опусканні компонентів у печі, природа яких досі залишається спірною, утворення $\text{SiO}_{\text{газ}}$ і $\text{SiC}_{\text{тв}}$ як проміжних продуктів в ланцюзі реакцій карботермічного відновлення є загальновизнаним фактом [1]. На підставі цього в [2] було запропоновано двоетапний метод. У цьому методі SiC спочатку отримують з кварцового піску і нафтового коксу, а потім використовують як відновник кварциту.

Метод пройшов промислові випробування на Запорізькому [3] та Уральському [4] алюмінієвих заводах в однофазних двохелектродних печах потужністю 6,5 МВт·А. У першому випадку використовували брикет, що складається з диспергованого шламу SiC і кварцового піску, відібраних у співвідношенні 1:1 масою і приготовлених за допомогою бруска сульфітного спирту. При дозуванні 3,6% маси шихти продуктивність печі збільшилася на 3,2%, споживання електроенергії зменшилося на 3,3%, витрата деревного вугілля зменшився на 2,8%. Збільшення дозування брикету до 7% маси шихти

змінити ці показники на 7,5; 5,8% та 7,5% відповідно. Через відсутність SiC термін тестування становив лише 5 днів. У другому випадку використовувався SiC із середнім розміром зерна 7,8 мм. Підвищення продуктивності печі на 19% та зниження собівартості у розмірі 19% витрат: 19% електроенергія, 24% кварцит, 42% деревне вугілля, 24% подача вугілля, повністю виключена подача нафтового коксу. Випробувальний термін становив 16 днів. Зазначимо, що ці результати слід вважати попередніми, оскільки у процесі відпрацювання дослідного завантаження було відзначено нестабільність роботи реактора.

Постановка завдання. Проаналізувати та вдосконалити технологію виплавки кремнію за рахунок додавання карбиду кремнію в шихту. Розглянути можливість застосування відходів силітових нагрівачів в якості джерела карбиду кремнію.

Експериментальні дослідження. Все вищенаведене є багатообіцяючою технологією, на початку цієї роботи використання технічно чистого SiC було неможливо з економічних та економічних причин. Тому автори пішли шляхом пошуку SiC-вмісних матеріалів, що є побічними продуктами інших виробництв.

Як сировинну базу було обрано відходи виробництва силітових нагрівачів ПАТ «Запоріжвогнетрив». Нагрівач отримують формуванням маси частинок SiC, меленого кремнію і бакелітового клею в прошивному пресі. Заготівлі обпалюють за температури близько 2000 °С з частинками SiC і засипкою з подрібненого кварцового піску і нафтового коксу. Стрижні нагрівачів і відпрацьована засипка є міцними «коржиками» завдовжки до 25 см, які були вивезені на звалища до проведення цих розвідок. Хімічний склад відходів наступний, % (мас.): 70...80 SiC; 13...18 SiO₂; 5...8 C; 0,30...0,35 Fe₂O₃; 0,35...0,40 Al₂O₃; 0,20...0,30 Ca O.

Відпрацювання технології та подальша промислова експлуатація відбувалися у двох трифазних печах потужністю 16,5 МВт·А. Подача матеріалів у піч здійснювалася за робочою схемою. У приймальному бункері над валковою дробаркою використовували грейферний кран для пропускання подрібненого продукту через гуркіт і подачі похилим конвеєром дрібних шматків менше 5 см у бункерну піч. Відхилень у роботі обладнання подачі шихти до піч та завантажувальної машини не було.

Споживання карбиду кремнію збільшувалося поступово, спочатку з нафто-коксом, а потім із заміною кам'яного вугілля. Було протестовано кілька варіантів завантаження. Найбільш характерні приклади наведені у таблиці 1, а результати випробувань наведені у таблиці 2.

Таблиця 1 – Приклади складів шихти (кг) для дослідно-промислових випробувань із використанням SiC-відходів кремнеземних нагрівачів

Інгредієнт	Шихта		
	Стандартний	Експериментальна I	Експериментальна II
Кварцит	100/120	100/120	100/120
Деревне вугілля	30	30	30
Кам'яне вугілля	50	50	40
Кокс нафтовий	10	—	—
Деревна тирса	45	45	45
Карбід кремнію	—	10	30

Подальше збільшення шихти заміною кам'яного вугілля (склад II) не призвело до покращення показників, навпаки, процес плавки став погіршуватися. Таким чином, збільшення продуктивності на 2,3% призвело до зниження енергоспоживання на 4,2% порівняно зі стандартною зарядкою та зменшення вилучення кремнію на 13,4%, що

дозволило скоротити економію матеріалу до 1,2 т/т відходів Si C. Візуально вказувалося, що температура печі підвищилася, і вона перетворилася на «кірку», з якої у вигляді нориці виходили гази.

Таблиця 2 – Техніко-економічні показники дослідно-промислових плавок із використанням SiC-відходів кремнеземних нагрівачів

Параметр	Шихта		
	стандартна	експериментальна I	експериментальна II
Тривалість, год.	500	708	545
Потужність, МВт	12,38	12,29	12,10
КВО	0,992	0,983	0,988
Ух.к., В	171,2	171,0	175,1
I, кА	48,5	48,3	44,9
cos φ	0,861	0,859	0,885
Продуктивність, т/год	0,86	0,92	0,88
Витрата електроенергії, тис. кВт·год/т	14,46	13,31	13,85
Питома витрата, т/т Si:			
Кварцит	2,88	2,68	2,72
Деревне вугілля	0,82	0,78	0,71
Кам'яне вугілля	1,22	1,13	0,94
Кокс нафтовий	0,26	–	
Дерев'яна тирса	1,08	0,99	1,04
Карбід кремнію	–	0,24	0,70
Вилучення кремнію, %*	74,6	72,5	59,2

Примітка: * – з урахуванням кремнію в SiC-вмісному матеріалі

При випаленні падіння заряду в тигель було нерівномірним, що призводило до більш високого розміщення електродів, збільшення частки важкої ваги не призводило до заглиблення електрода, а електричний режим не був стабільним. Крім того, при тривалій експлуатації з підвищеним вмістом SiC із-за нагару та наростання настилу робочий простір печі зменшувався і доводилося періодично знімати агрегат для переплавлення. У цей період на встановленні підготовки газу спостерігалось збільшення кількості сажі та пилу.

Робота печі експериментального складу I характеризувалася глибокою посадкою електродів та стабільним електричним режимом, газопроникність печі була рівномірною, шихта не злипалася та не руйнувалася при випалюванні. Продуктивність збільшилася на 7,0%, енергоспоживання знизилася на 8,0%, загальне завантаження склало 2,8 тон на тонну введених відходів SiC, а вилучення кремнію трохи знизилася на 2,1%.

Автори пов'язують деградацію процесу із зміною електрофізичних властивостей шихти. Справді, якщо тільки нафтовий кокс (експериментальний матеріал I), який має найнижчий електричний опір серед відновників ($3 \div 4 \text{ Ом} \cdot \text{м}$), замінити SiC, який має аналогічне значення опору ($1,3 \text{ Ом} \cdot \text{м}$), провідність заряду мало змінюється, потенціал цього реалізується максимально. Також заміна кам'яного вугілля (експериментальна шихта II), що має багато разів електричний опір нафтового коксу, збільшує струм, що протікає між електродами через шихту [4], нагріваючи верхній шар. Це з тим, що умови хемосорбції такі, що видалення газоподібного SiO поверхнею уламків руйнує деревину і вугілля, викликаючи зниження вилучення кремнію.

Для розширення сировинної бази проведений пошук відходів Si C. Спосіб промислового отримання карбиду кремнію способом Ачесона (патент США № 492767, 1893)

характеризується низькими виходами цільового продукту і великою кількістю вторинної сировини і безповоротних відходів [5]. Останній містить спечену шихту, що не прореагувала, та складається з SiC, кварцового піску, нафтового коксу і хлориду натрію, які додаються до вихідної суміші, надаючи кристалам SiC зелений колір. Масовий вміст NaCl у цьому матеріалі може досягати $10 \div 12\%$ і виводиться із процесу. Після кількох років зберігання в могильнику під впливом атмосферних опадів відходи знесолюються і у великих шматках (більше 5 см) нагрівають шихти, вміст NaCl можна знизити на $2 \div 3$. Хімічний склад цих шматків такий, % (мас.): 30...40 SiC; 35...40 SiO₂; 25...35 C; 0,40...0,50 Fe₂O₃; 0,40...0,50 Al₂O₃; 0,15...0,20 Ca O. Такі матеріали можна використовувати для плавки кремнію.

Розроблено та реалізовано організаційно-технічні заходи щодо збору та класифікації шматкової шихти.

Підготовка цього матеріалу до плавки проводилася аналогічно SiC-відходам силітових нагрівачів та відхилень у роботі обладнання не виявлено. Через нерівномірне надходження сировини в цей період склад стандартної партії не був оптимальним (табл. 3), що призвело до погіршення вихідних показників. Результати випробувань наведено у таблиці 4.

Таблиця 3 – Склад шихти для експериментальних та промислових випробувань відходів SiC із шихти печі Ачесона

Компонент	Стандартна, кг	Експериментальна, кг
Кварцит	100/120	100/120
Деревне вугілля	30	30
Кам'яне вугілля	30	30
Кокс нафтовий	15	–
Дерев'яна тирса	50	50
Карбід кремнію	–	30

Таблиця 4 – Техніко-економічні показники лабораторних та промислових плавок із використанням SiC-відходів технологічної шихти процесу Ачесона

Параметр	Шихта	
	стандартна	експериментальна
Тривалість, год.	447	735
Потужність, МВт	11,98	11,88
КВО	0,981	0,988
Ух.к., В	171,0	170,6
I, кА	45,8	44,7
cos φ	0,882	0,889
Продуктивність, т/год	0,75	0,80
Витрата електроенергії, тис. кВт·год/т	15,97	14,86
Питома витрата, т/т Si:		
Кварцит	3,32	3,08
Деревне вугілля	0,92	0,86
Кам'яне вугілля	0,93	0,86
Кокс нафтовий	0,46	–
Дерев'яна тирса	1,52	1,42
Карбід кремнію	–	0,85
Вилучення кремнію, %*	64,6	55,9

Примітка: * – з урахуванням кремнію в SiC-вмісному матеріалі

Як видно з представлених даних, добавка SiC-відходу з сировини ачесонівського процесу позитивно впливає на роботу печі, хоча і меншою мірою, ніж SiC-відхід силікатного виробництва. Підвищення продуктивності та зниження енергоспоживання склали 6,7% та 7,0% відповідно, що призвело до економії всього 1,1 тони сировини на тонну відходів карбіду кремнію та скорочення вилучення кремнію на 8,7%. Це, мабуть, пов'язано з низьким вмістом карбіду кремнію в цьому матеріалі та наявністю нафтового коксу, останній з яких не можна було повністю виключити зі складу розплавленої кремнієвої шихти. Подані результати добре корелюють з даними з роботи [3].

Висновки. За період відпрацювання технології було перероблено 4 тис. т SiC-відходів виробництва силікатних нагрівачів та ~3,5 тис.т SiC-відходів шихти процесу Ачесона, що дозволяє вважати цей експеримент промисловим, а зафіксовані показники достовірними. Тому можна стверджувати, що навіть невеликі добавки SiC-відходів (4...5% (мас.) у перерахунку на індивідуальний SiC) до шихти плавки кремнію діють ефективно: спостерігаються зростання продуктивності печі та зниження питомих витрат електроенергії шихтових матеріалів.

Потрібно підкреслити, що на SiC слід замінювати в шихті для плавки кремнію тільки нафтовий кокс, а виводити з її складу деревне і кам'яне вугілля недоцільно, так як вони мають високий електроопір і здатність хемосорбувати в холодних горизонтах колошника печі $\text{SiO}_{\text{газ}}$, що утворюється в зоні відновлювальних реакцій допускаючи зниження вилучення кремнію.

Бібліографічний перелік

1. Теория и практика восстановления электроплавки кремния / Б.И. Зельберг, А.Е. Черных, В.Ф. Вексельберг и др. Санкт-Петербург : МАНЭБ, 2001. 450 с.
2. Кожевников Г.Н. Исследование и разработка электротермических способов получения легких металлов и сплавов : автореф. дис. ... докт. техн. наук. Свердловск : УПИ, 1976. 35 с.
3. Лебедев В.Н. Исследования по оптимизации процесса выплавки кристаллического кремния : дис. ... канд. техн. наук. Ленинград : ВАМИ, 1980. 189 с.
4. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. Москва : СП «Интермет инжиниринг», 1999. 764с.
5. Порада А.Н., Гасик М.И. Электротермия неорганических материалов. Москва : Metallurgia, 1990. 232 с.

References

1. Teoryia y praktyka vosstanovitelnoi elektroplavky kremnyia / B.Y. Zelberh, A.E. Chernykh, V.F. Vekselberh at all. Sankt-Peterburg : MANEB, 2001. 450 p.
2. Kozhevnykov H.N. Yssledovanye y razrabotka elektrotermicheskyykh sposobov polucheniya lehkykh metallov y splavov : avtoref. dys. ... dokt. tekhn. nauk. Sverdlovsk : UPU, 1976. 35 p.
3. Lebedev V.N. Yssledovanyia po optymyzatsyy protsessu vyplavky krystallicheskoho kremnyia : dys. ... kand. tekhn. nauk. Lenynhrad : VAMY, 1980. 189 p.
4. Hasyk M.Y., Liakyshev N.P. Teoryia y tekhnolohyia elektrometallurhyu ferrosplavov. Moskva : SP «Ynternet ynzhyrynh», 1999. 764p.
5. Porada A.N., Hasyk M.Y. Elektrotermiya neorhanycheskykh materyalov. Moskva : Metallurhyia, 1990. 232 p.

Prutskov Dmitry, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Zaporizhia National University, ORCID: 0000-0003-0841-9343

Kyrychenko Alexei, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University, ORCID: 0000-0002-3032-1919

RESEARCH OF THE TECHNOLOGY OF USING SILICON CARBIDE COMPONENTS FOR SMELTING TECHNICAL SILICON

A brief overview of industrial technologies for the production of technical silicon is presented, some issues requiring improvement are highlighted. The results of industrial tests of the two-stage technology of melting technical silicon with additives of silicon carbide in the charge are given. SiC waste and silicon carbide produced during the manufacture of silicon carbide heaters were used as sources of silicon carbide. Analyzed potential enterprises – sources of waste silicon carbide materials. Waste from the production of silicate heaters was selected. The issue of waste generation of silitic heaters in the conditions of PJSC “Zaporizhvognetriv” was considered. Experimental melting was carried out in industrial furnaces. Developed industrial technology for melting technical silicon in three-phase furnaces with a capacity of 16.5 MW·A. The electrical mode of melting was analyzed. The electrophysical properties of the applied charges were investigated. The optimal dosage for each type of introduced waste is determined. Special modes of the process of loading the charge into the furnace are considered. Several options for loading source materials have been tested. The results of performance, energy consumption, total loading of introduced SiC waste and silicon extraction are presented. To expand the raw material base, a search for SiC waste was conducted. Organizational and technical measures for the collection and classification of bulk charge have been developed and implemented. It was established that the addition of SiC-waste from the raw material of the Acheson process has a positive effect on the operation of the furnace. As a result of the work carried out, it was established that small additions of SiC-waste to the charge of silicon smelting are effective: increasing the productivity of the furnace and reducing the specific consumption of electricity.

Keywords: melting, silicon, charge, furnace, silicon carbide, industrial tests, consumption, productivity

Стаття надійшла до редакції 05.08.2022 р.

Григор'єв Дмитро Станіславович, аспірант, Класичний приватний університет
Скачков Віктор Олексійович, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-4447-4641

Карпенко Ганна Володимирівна, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-3504-0283

МЕТОДИЧНІ ЗАСАДИ ОЦІНЮВАННЯ ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ УТИЛІЗАЦІЇ РІДКІСНИХ МЕТАЛІВ ІЗ ТЕХНОГЕННИХ ВІДХОДІВ СПЕЦІАЛЬНИХ СТАЛЕЙ

У статті запропоновано один із напрямків оцінювання економічної ефективності з урахуванням нетрадиційних критеріїв, які набули розвитку при утилізації рідкісних металів в металургії спеціальних сталей. Показано значення питання раціонального використання сировинних та енергетичних ресурсів, використання техногенних відходів, вторинної сировини та утилізація цінних компонентів від їх переробки. Для підвищення ступеня утилізації використовували добавки легованого циклонного пилу, який осідає при диспергуванні рідкого металу. Оптимальні параметри металізації окалини в капсулах в нагрівальних печах разом з термообробленим металом дозволяють підвищити ступінь використання нагрівальних печей. Отриманий губчастий матеріал у капсулі використовується в якості легованої шихти при виробництві порошкових швидкорізальних сталей без будь-яких значимих змін до діючої технології, що дозволило істотно знизити витрати дорогих рідкісних елементів і феросплавів на їх основі. Виявлено чинники, які отримали розвиток і роблять визначальний вплив на економічну ефективність утилізації тугоплавких елементів при відносно низьких температурах (не більше 1200 °С) запропонованим способом. Визначені фактори, що впливають на ефективність вилучення рідкісних металів: концентрація тугоплавких елементів у використовуваних відходах, витратні коефіцієнти, ступінь їх наскрізної утилізації, зниження чаду всього комплексу тугоплавких і активних металів при веденні процесу в системах з надлишковим відновним потенціалом і інші чинники. Економічна доцільність утилізації рідкісних металів з окалини швидкорізальних сталей підтверджується розрахунками, виконаними на основі статистичної обробки даних обліку діючого промислового виробництва сталей.

Ключові слова: утилізація, техногенні відходи, економічна ефективність, витратні коефіцієнти, ступінь наскрізної утилізації

Вступ. В Україні не має власної мінерально-сировинної бази для виробництва легувальних матеріалів на основі рідкісних та важкотопких металів. Їх дефіцит поповнюється за рахунок імпорту постачань із-за кордону по світовим цінам. Це дає підставу для пошуку альтернативних рішень для підвищення конкурентоспроможності вітчизняної металопродукції. Одним із таких напрямків запропоновано ресурсо- та енергозбереження в металургії спеціальних сталей.

Для повноти та всебічної оцінки ефективності прогресивних науково-практичних рішень необхідно врахувати критерії та фактори, які набули розвитку в дійсній роботі на прикладі удосконалення методичних засад розрахунків економічної ефективності утилізації рідкісних та важкотопких металів із техногенних відходів виробництва товарної продукції швидкорізальних сталей [1].

Проблема підвищення ефективності матеріальних і енергетичних ресурсів в умовах кризових явищ в світовій економіці у державі набуває першорядного значення і ставить завдання комплексного підходу до її вирішення. Це означає необхідність посилення

орієнтації на кінцевого споживача усієї управлінської діяльності підвищення відповідальності працівників за ефективність праці. Особливого значення ці чинники набувають в металургійній галузі, яка являється базовою у вітчизняній промисловості [2]. До дефіцитних легувальних елементів варто віднести молібден, вольфрам, кобальт, ванадій та інші, відсутність яких в державі стримує нарощування обсягів виробництва спеціальної металопродукції і, як наслідок, всього народногосподарського комплексу [3; 4; 5].

Становище, що склалося з відходами, і наступною переробкою характеризується низьким ступенем використання коштовних дефіцитних рідкісних і тугоплавких елементів. Особливо ця проблема загострилась після розриву традиційних зв'язків внутрішньої і міжгалузевої кооперації, коли багато виробників легувальних матеріалів залишилися за межами вітчизняної промисловості [6].

Сучасний період стагнації національної економіки України та виникнення проблем розвитку, які потребують негайного вирішення, є розробка нових ефективних та удосконалення діючих механізмів та заходів підвищення якості металургійної продукції та скорочення браку на всіх стадіях виробництва. Сутність питань, які сприятимуть підвищенню матеріальної відповідальності виробниками – винуватцями неякісної продукції і невіривного браку полягає не в частковій компенсації, матеріальних збитків у вигляді штрафів, а в повному відшкодуванні збитків постраждалій стороні від браку. Це, у свою чергу, позитивно відіб'ється на зниженні повної собівартості виробництва металопродукції, що сприятиме підвищенню конкурентоспроможності вітчизняних виробництв на зовнішніх ринках та стануть запорукою економічного зростання та стабілізації господарських зв'язків.

Проблемам оцінки і аналізу ефективності міжнародної конкурентоспроможності вітчизняних та зарубіжних підприємств, формування можливих шляхів подолання кризових явищ присвячені наукові праці таких вчених, як Б. Губський, Ф. Павленко, С. Салига, Г. Семенов, П. Супрун, Ю. Іванов, В. Білоус, В. Александрова та інші. Також у цьому напрямку свій вклад внесли і досягли економічно значних результатів такі науковці: М. Лейтман, Х. Крогерус. Вони розробили та оптимізували зниження показників браку та підвищення якості продукції методами порошкової металургії [7; 8].

Важливого значення на сучасному етапі розвитку економіки набувають питання раціонального використання сировинних та енергетичних ресурсів, використання техногенних відходів, вторинної сировини та утилізація цінних компонентів від їх переробки. Цьому аспекту присвячено багато наукових праць таких фахівців, як Є. Волинкіна, Т. Хансман, Р. Бредехефт, І. Дорошев, А. Шварц [2; 9; 11].

Заслуговують на увагу наукові та практичні досягнення в напрямку підвищення ефективності ресурсо- та енергозберігання вітчизняних авторів Ревуна М.П., Півень А.М., Григор'єва С.М. та ін.

У роботах С. Грищенко та С. Григор'єва знайшли спотворення питання цінової ситуації на світовому ринку сировинних матеріалів та феросплавів для спеціальної металургії та пошук внутрішніх резервів і альтернатив джерел підвищення показників придатності [12–15].

Методичні оцінювання економічної ефективності природоохоронних технічних рішень, які використовуються на даний час, як правило пропонують економічну оцінку збитків від забруднення навколишнього середовища. В більшості випадків не враховують вигоди, які отримуються від утилізації цінних компонентів із техногенних відходів. Це приводить до встановлення більш довгих строків окупності капітальних вкладень в охоронні заходи, і як наслідок, до спотворенню нормативних термінів окупності капітальних вкладень в розроблені технології [1; 12].

Метою досліджень є удосконалення методики та оцінка економічної ефективності ресурсо- та енергозбереження в металургії спеціальних сплавів на прикладі утилізації рідкісних та тугоплавких легувальних елементів із техногенних відходів виробництва товарної продукції швидкорізальних сталей.

Вивчення процесу металізації окалини швидкорізальної сталі в гетерогенній системі здійснювалося у напрямі зниження і виключення вмісту в складі шихти «свіжих» компонентів – молібденового і вольфрамового ангідридів, що поставляються по ТУ 48-18-134-85 і ТУ 48-18-480-85. Найбільш бажані з техніко-економічної точки зору результати отримані з використанням у складі шихти в якості відновника циклонного пилу вуглеграфітового виробництва, а в якості сполучного – відходів нафтоперегонки (важких фракцій смоли).

Для підвищення ступеня утилізації використовувалися добавки в шихту легованого циклонного пилу, який осідає в очисних пристроях при диспергуванні рідкого металу. Оптимальні параметри металізації окалини в капсулах в нагрівальних печах разом з термообробленим металом дозволяють підвищити ступінь використання нагрівальних печей. Отриманий губчастий матеріал у капсулі використовується в якості легової шихти при виробництві порошкових швидкорізальних сталей без будь-яких значимих змін до діючої технології, що дозволило істотно знизити витрати дорогих рідкісних елементів і феросплавів на їх основі.

У розробленій технології застосовуються в якості всіх вихідних компонентів відходи різних джерел утворення. У випадку використання «забруднених» шкідливими домішками відходів найбільш ефективним способом переробки може бути рафінувальне плавлення в системі рідкофазних реакцій з надмірним відновлювачем та отриманням сплавів для легування і розкиснення розплаву металу. Це корінним чином дозволяє змінити структуру собівартості виробництва порошкових швидкорізальних сталей і істотно знизити витрати на шихтові матеріали за рахунок утилізації тугоплавких елементів з відходів. Однак для більш широкого впровадження вкрай необхідна методика визначення об'єктивної оцінки нового технічного рішення, всебічної економічної вигоди від його використання. З цієї метою кількісно виявлено чинники, які отримали розвиток і роблять визначальний вплив на економічну ефективність утилізації тугоплавких елементів при відносно низьких температурах (не більше 1200 °С) запропонованим способом. До числа таких факторів слід віднести концентрацію тугоплавких елементів у використуваних відходах, витратні коефіцієнти, ступінь їх наскрізної утилізації, зниження чаду всього комплексу тугоплавких і активних металів при веденні процесу в системах з надлишковим відновним потенціалом і інші чинники, які не враховуються відомими методиками оцінки ефективності нової техніки і прямого ефекту від заходів природоохоронного значення. Економічна доцільність утилізації рідкісних металів з окалини швидкорізальних сталей підтверджується розрахунками, виконаними на основі статистичної обробки даних обліку діючого промислового виробництва сталей. Сума економічного ефекту (E) виконана наступним чином: витрати з виготовлення 1 т паспортних брикетів z -того варіанта та, в тому числі і за традиційним, визначаються за формулою:

$$E_z = (a_i C_i + r_i) + \sum_{i=1}^n Y_i C_i + \sum_{i=1}^n t_i (a_i C_i + r_i), \quad (1)$$

де $i = 1, 2, 3 \dots n$ – кількість варіантів, a_i – витрата компонентів шихти на 1 т брикетів, т/т; C_i – ціна i -того компонента шихти грош. од/т; r_i – витрати на утилізацію 1 т брикетів, грош. од/т; Y_i – втрати легуючих елементів за рахунок чаду, т/т; C_i – вартість окалини або дрібнодисперсного порошку за ціною провідних елементів, грош. од/т; t_i – втрати металізованого продукту при транспортуванні, частки од.

На основі виконаного розрахунку (E_z) визначається ціна сплаву (U_{cz}) і сума економії по різним способам виплавки сталі – за традиційним і пропонованому. Розрахунок суми економічного ефекту E_z виконується по кожній марці сталі окремо.

$$E_z = \left[\frac{U_{\phi 1}}{K_{\phi 1}} (\Pi - \Pi_c) + \frac{U_{c1}}{K_{c1}} \Pi_c \right] - \left[\frac{U_{\phi 2}}{K_{\phi 2}} + \frac{U_{c2}}{K_{c2}} \Pi_c \right], \quad (2)$$

де $U_{\phi 1}$ – сума витрат на легуючі матеріали в шихті за відповідною маркою сталі грош. од/т; U_{c1} – сума витрат на шихту зі сплавом по відповідній марці сталі грош. од/т; $U_{\phi 2}$ – сума витрат на легуючі матеріали в шихті при використанні пропонованого сплаву, грош. од. плавка; U_{c2} – ціна пропонованого сплаву, грош. од/т; Π – маса плавки, т; Π_c – маса використання сплаву в шихті на плавку, т; $K_{\phi 1}$, $K_{\phi 2}$ – коефіцієнт засвоєння легуючих матеріалів відповідно за традиційним і пропонованому варіантами.

В наведеній формулі (3) сума витрат на легуючі матеріали в шихті $U_{\phi 1}$ та сума витрат на шихту U_{c1} за відповідною маркою сталі визначається:

$$U_{\phi 1} = \sum_{e=1}^m U_e \Phi_e, \quad U_{c1} = \sum_{e=1}^m U_{oe} O_e, \quad (3)$$

де U_e – ціна чистого елемента в легуючому матеріалі грош. од/т; Φ_e – вміст чистого елемента в легуючому матеріалі т/т; $e = 1, 2, 3, \dots, m$ – види елементів у легуючих матеріалах шихтових елементів, U_{oe} – ціна чистого елемента в сплаві, прийнятого за аналог, грош. од. за 1%; O_e – вміст чистого елемента в сплаві%.

Сума витрат на легуючі матеріали в шихті при використанні пропонованого сплаву розраховується за формулою:

$$U_{\phi 2} = \sum_{i=1}^y \frac{U}{100} b_i, \quad (4)$$

де b_i – кількість чистого елемента в феросплавах, що витрачаються на плавку, %.

Сума економічного ефекту визначається за формулою:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n E_i}{Y} \cdot A - E_n K, \quad (5)$$

де $i = 1, 2, 3, n$ – кількість марок сталей; E_n – нормативний коефіцієнт ефективності; K – сума витрат на використання по отриманню сплаву грош. од.; A – обсяг виробництва сталі, т.

Висновки. У промислових умовах встановлена практична цінність утилізації тугоплавких елементів з оксидних відходів виробництва спеціальних сталей на основі розробленої технології металізації окалини швидкорізальних сталей на діючому термічному і плавильному обладнанні, що дозволяє скоротити споживання молібдену, вольфраму, ванадію, кобальту і хрому на 6,9%. Розроблена методика оцінки економічної ефективності наскрізної утилізації кольорових металів з урахуванням нетрадиційних чинників дозволила встановити реальну економічну вигоду від використання нового технічного рішення і в комплексі виконати розрахунки по утилізації рідкісних металів з окалини швидкорізальних сталей. Цю методику можна використовувати в аналогічних розрахунках. Фактична економія за рахунок утилізації легувальних елементів склала від 450 до 970 дол. США на 1 т металізованої окалини швидкорізальних сталей в заощадженні від виробничих коефіцієнтів в межах 250–660 кг/т сталі (в цінах Лондонської біржі металів LME).

Бібліографічний перелік

1. Григорьев С.М., Пивень А.Н. Эффективность утилизации никеля и молибдена из отходов прецизионных сплавов на никелевой основе. *Цветные металлы*. Москва : Издательский дом «Руда и металлы», 1994. № 1. С. 10–12.

2. Керкхофф Х.Ю. Взрыв цен на сырьё – угроза экономическому подъёму. *Чёрные металлы*. Москва : Издательский дом «Руда и металлы», 2010. № 10. С. 61–66.
3. Грищенко С.Г. Мировой финансово-экономический кризис в металлургии. *Сталь*. Москва : Интермет Инжиниринг, 2009. № 2. С. 68–71.
4. Грищенко С.Г. Рынок металлопродукции Украины в странах СНГ: проблемы и задачи. *Сталь*. Москва : Интермет Инжиниринг, 2008. № 9. С. 88–90.
5. Григорьев С.М., Геллер А.В. Утилизация техногенных отходов при получении порошков хромоникелевых сталей. *Сталь*. Москва : Интермет Инжиниринг 1999. № 8. С. 72–74.
6. Григорьев С.М., Петрищева И.В. Экономическая целесообразность альтернативных источников ресурсо-энергосбережения в металлургической промышленности. *Вісник Запорізького національного університету. Серія: Економічні науки*. Запоріжжя : ЗНУ, 2012. № 2. С. 15–20.
7. Крогерус Х., Ойкаринсн П. Технология производства феррохрома фирмы Outokumpu: экономическая эффективность и высокая производительность. *Чёрные металлы*. Москва : Издательский дом «Руда и металлы», 2003. № 12. С. 23–31.
8. Лейтман М.С. Тугоплавкие металлы: состояние рынка и перспективы применения в России. *Сталь*. Москва : Интермет Инжиниринг, 2008. № 3. С. 47–50.
9. Волынкина Е.П., Протопопов Е.В. Отходы металлургического предприятия: от анализа потерь к управлению. *Известия вузов. Чёрная металлургия*. Москва : МИСИС, 2005. № 6. С. 72–76.
10. Хансман Т., Фонтана П., Чиапперо А. Технология оптимального рынка отходов черной металлургии. *Чёрные металлы*. Москва : Интермет Инжиниринг, 2008. № 10. С. 32–37.
11. Черепков К.А. Переработка и утилизация отходов – один из путей рационального использования природных ресурсов. *Известия вузов. Чёрная металлургия*. Москва : МИСИС, 2004. № 12. С. 73–77.
12. Грищенко С.Г. Мировой финансово-экономический кризис в металлургии. *Сталь*. Москва : Интермет Инжиниринг, 2009. № 2. С. 68–71.
13. Григор'єв С.М., Зубрицька Я.О. Стратегічні й практичні напрями ресурсо- та енергозбереження в металургії важкотопких легувальних матеріалів і спеціальних сталей. *Держава та регіони*. Запоріжжя : КПУ, 2009, № 6. С. 70–76.
14. Григор'єв С.М., Зубрицька Я.О. Ресурсо- та енергозбереження в регіональній економічній політиці на прикладі утилізації легувальних елементів з техногенних відходів виробництва прицензійних сплавів. *Держава та регіони*. Запоріжжя : КПУ, 2009. № 5. С. 61–65.
15. Григорьев С.М. Технично-экономические показатели развития металлургии губчатых и порошковых лигатур на примере металлизированного молибденового концентрата. *Чёрные металлы*. Москва : Издательский дом «Руда и металлы», 2005. № 3. С. 26–29.
16. Григор'єв С.М. Удосконалення регіонального планування в металургії тугоплавких легувальних матеріалів на прикладі впровадження у виробництво хромовмісних брикетів. *Держава та регіони*. Запоріжжя : КПУ, 2009. № 7. С. 72–76.

References

1. Hrigoriev S.M., Pyven A.N. Efficiency of utilization of nickel and molybdenum from waste of nickel-based precision alloys. *Non-ferrous metals*. Moscow : Publishing House “Ruda and Metals”, 1994. No. 1. P. 10–12.
2. Kerkhoff H.Yu. The explosion of prices for raw materials is a threat to economic growth. *Black metals*. Moscow : Publishing House “Ruda and Metals”, 2010. No. 10. P. 61–66.
3. Hryshchenko S.G. World financial and economic crisis in metallurgy. *Steel*. Moscow : Internet Engineering, 2009. No. 2. P. 68–71.
4. Hryshchenko S.G. Market of metal products of Ukraine in the CIS countries: problems and tasks. *Steel*. Moscow : Internet Engineering, 2008. No. 9. P. 88–90.
5. Hrigoriev S.M., Heller A.V. Utilization of man-made waste in the production of chrome-nickel steel powders. *Steel*. Moscow : Internet Engineering, 1999. No. 8. P. 72–74.
6. Hrigoriev S.M., Petrishcheva I.V. Economic feasibility of alternative sources of resource-energy saving in the metallurgical industry. *Bulletin of Zaporizhzhya National University. Series: Economic sciences*. Zaporizhzhia : ZNU, 2012. No. 2. P. 15–20.
7. Krogerus X., Oikarinsn P. Ferrochrome production technology of the Outokumpu firm: economic efficiency and high productivity. *Black metals*. Moscow : Publishing House “Ruda and Metals”, 2003. No. 12. P. 23–31.
8. Leitman M.S. Refractory metals: the state of the market and prospects for application in Russia. *Steel*. Moscow : Internet Engineering, 2008. No. 3. P. 47–50.

9. Volynkina E.P., Protopopov E.V. Waste of a metallurgical enterprise: from analysis of losses to management. *Izvestiya universities. Ferrous metallurgy*. Moscow : MYSIS, 2005. No. 6. P. 72–76.
10. Hansman T., Fontana P., Chiappero A. Technology of the optimal market of ferrous metallurgy waste. *Black metals*. Moscow : Intermet Engineering, 2008. No. 10. P. 32–37.
11. Cherepkov K.A. Processing and utilization of waste is one of the ways of rational use of natural resources. *Izvestiya universities. Ferrous metallurgy*. Moscow : MYSIS, 2004. No. 12. P. 73–77.
12. Hryshchenko S.G. World financial and economic crisis in metallurgy. *Steel*. Moscow : Intermet Engineering, 2009. No. 2. P. 68–71.
13. Hrigoriev S.M., Zubrytska Y.O. Strategic and practical directions of resource and energy saving in the metallurgy of refractory alloying materials and special steels. *State and regions. Zaporizhzhia : KPU*, 2009. No. 6. P. 70–76.
14. Hryhoriev S.M., Zubrytska Y.O. Resource and energy conservation in regional economic policy on the example of utilization of alloying elements from man-made byproducts of the production of premium alloys. *State and regions. Zaporizhzhia : KPU*, 2009. No. 5. P. 61–65.
15. Hryhoriev S.M. Technical and economic indicators of the development of metallurgy of spongy and powder ligatures using the example of metallized molybdenum concentrate. *Black metals*. Moscow : Publishing house “Ore and metals”, 2005. No. 3. P. 26–29.
16. Hrigoriev S.M. Improvement of regional planning in the metallurgy of refractory alloying materials on the example of introduction into the production of chromium-containing briquettes. *State and regions. Zaporizhzhia : KPU*, 2009. No. 7. P. 72–76.

Hrigoriev Dmytro, Graduate Student, Classical Private University

Skachkov Viktor, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhzhya National University, ORCID: 0000-0002-4447-4641

Karpenko Anna, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-3504-0283

METHODOLOGICAL PRINCIPLES FOR EVALUATING THE ECONOMIC EFFICIENCY OF DISPOSAL OF RARE METALS FROM TECHNOLOGICAL WASTE OS SPECIAL STEEL

The article proposes one of the directions for evaluating economic efficiency, taking into account non-traditional criteria that have developed during the utilization of rare metals in the metallurgy of special steels. The importance of the rational use of raw and energy resources, the use of man-made waste, secondary raw materials and the disposal of valuable components from their processing is shown. To increase the degree of utilization, additives of alloyed cyclone dust, which settles during the dispersion of liquid metal, were used. Optimum parameters of metallization of scale in capsules in heating furnaces together with heat-treated metal allow increase the degree of use of heating furnaces. The obtained spongy material in the capsule is used as an alloyed charge in the production of powder high-speed steels without any significant changes to the current technology, which made it possible to significantly reduce the costs of expensive rare elements and ferroalloys based on them. The factors that have been developed and have a decisive influence on the economic efficiency of the disposal of refractory elements at relatively low temperatures (no more than 1200 °C) by the proposed method have been identified. Determined factors affecting the efficiency of extraction of rare metals: the concentration of refractory elements in the used waste, consumption coefficients, the degree of their end-to-end utilization, reduction of the carbon content of the entire complex of refractory and active metals when conducting the process in systems with excess recovery potential and other factors. The economic expediency of recycling rare metals from the slag of high-speed steels is confirmed by calculations made on the basis of statistical processing of accounting data of active industrial steel production.

Keywords: utilization, man-made waste, economic efficiency, consumption coefficients, degree of end-to-end utilization

Стаття надійшла до редакції 12.08.2022 р.

НОТАТКИ

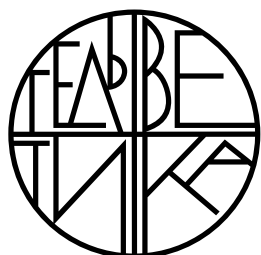
Наукове видання

МЕТАЛУРГІЯ

2022
Випуск 1

Комп'ютерна верстка та макетування

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 23.12.2022 р. Формат 60x84/8.
Папір офсетний. Гарнітура Times. Цифровий друк.
Ум. друк. арк. 10,93. Наклад 300. Замовлення № 0123/059.
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.