

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**Запорізький національний університет**

# **МЕТАЛУРГІЯ**

**Випуск 1 / 2**

**Видається з 1998 року**

**Засновник: Запорізький національний університет**



Видавничий дім  
«Гельветика»  
2024

*Реєстрація суб'єкта у сфері друкованих медіа: Рішення Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення № 2607 від 29.08.2024 року.*  
*Видання включено до Переліку фахових видань України: категорія «Б» з технічних наук (наказ № 886 від 02.07.2020 року)*  
*Друкується за рішенням Вченої ради Запорізького національного університету (протокол № 2 від 03.10.2024 р.)*

## РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

**Артемчук В.В.**, д-р техн. наук, професор (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)  
**Бєлоконь Ю.О.**, д-р техн. наук, професор (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)  
**Грицак В.З.**, д-р техн. наук, професор (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)  
**Карпенко Г.В.**, канд. техн. наук, доцент (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)  
**Максименко А.Л.**, д-р техн. наук, ст. наук. співробітник (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ, Україна)  
**Метеленко Н.Г.**, д-р економ. наук, професор (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)  
**Овчинников О.В.**, д-р техн. наук, професор (ПАТ «Інститут Титану», м. Запоріжжя, 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  
**Середа Б.П.**, д-р техн. наук, професор (Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське, Україна)  
Фролов Г.О., д-р техн. наук, ст. наук. співробітник (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ, Україна)

Головний редактор **Скачков В.О.**, д-р техн. наук, професор

Відповідальні секретарі **Карпенко Г.В.**, канд. техн. наук, доцент  
**Манідіна Є.А.**, канд. техн. наук, доцент

М 54 **МЕТАЛУРГІЯ** / Гол. ред. В. О. Скачков. – Запоріжжя : Видавничий дім «Гельветика», 2024. – Вип. 1/2. – 102 с.

**ISSN 2071-3789**

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

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

Лл. 31. Табл. 28. Бібліогр. 143 назв.

## ЗМІСТ

<b>Попов С.М., Білоник Д.І., Лаптева Г.М., Корнієнко О.Б., Білоник І.М.</b> Можливості застосування порошкових витратних електродів для електрошлакових технологій.....	5
<b>Малишев В.В., Шахнін Д.Б., Габ А.І.</b> Вивчення кислотно-основних властивостей вольфраматно- молібдатних розплавів різного катіонного складу за рівноважних умов.....	13
<b>Малишев В.В., Шахнін Д.Б., Габ А.І., Скачкова К.Є.</b> Маркетингові дослідження світового ринку титану.....	21
<b>Пазюк М.Ю., Овчинникова І.А., Барішенко О.М., Єрофєєва А.А.</b> Аналіз методів дослідження сегрегаційних процесів у сипких матеріалах.....	33
<b>Sereda V., Udod A.</b> Multifunctional charges for obtaining protective coatings on pressing equipment under SHS conditions.....	39
<b>Манідіна Є.А., Грідяєв В.В., Белоконь К.В., Голубєв Б.С.</b> Оцінка професійних ризиків при проєктуванні заходів з електробезпеки на виробництві.....	46
<b>Румянцев В.Р., Шарапова Т.А., Куріс Ю.В., Воляр Р.М.</b> Інноваційні технології підвищення техногенної безпеки конверторного виробництва.....	54
<b>Ільїн С.В., Волков Є.В., Погребна Ю.С.</b> Аналіз стану відпрацьованого трансформаторного масла в перемикачах систем енергопостачання металургійних підприємств.....	61
<b>Скачков В.О., Карпенко Г.В., Курінний М.С., Гнатишак А.Р.</b> Вплив компонентів лігатур на функціональні характеристики кальцієвих бабітів.....	68
<b>Манідіна Є.А., Карпій С.Є., Белоконь К.В., Шарапова Т.А.</b> Переробка солянокислих відпрацьованих травильних розчинів з метою одержання товарного продукту.....	84
<b>Григор'єв С.М., Скачков В.О., Карпенко Г.В., Крутьєв М.І.</b> Математичне моделювання техніко-економічних показників виробництва нікель-молібденової лігатури.....	93

**CONTENTS**

<b>Popov S., Bilonyk D., Lapteva A., Kornienko O., Bilonyk I.</b> Possibilities of application of powder consumable electrodes for electroslag technologies.....	5
<b>Malyshev V., Shakhnin D., Gab A.</b> Study of acid-base properties of tungsten-molybdate melts of different cation composition under equilibrium conditions..	13
<b>Malyshev V., Shakhnin D., Gab A., Skachkova K.</b> Marketing research of the global titanium market.....	21
<b>Paziuk M., Ovchynnykova I., Barishenko O., Yerofieieva A.</b> Analysis of research methods of segregation processes in bulk materials.....	33
<b>Sereda B., Udod A.</b> Multifunctional charges for obtaining protective coatings on pressing equipment under SHS conditions.....	39
<b>Manidina Ye., Gridiaiev V., Belokon' K., Holubev B.</b> Assessment of occupational risks when designing events for electrical safety at workplace.....	46
<b>Rumyantsev V., Sharapova T., Kuris Yu., Volyar R.</b> Innovative technologies for increasing the technological safety of converter production.....	54
<b>Ilyin S., Volkov E., Pogrebna Yu.</b> Analysis of the condition of used transformer oil in switches of energy supply systems of metallurgical enterprises.....	61
<b>Skachkov V., Karpenko H., Kurinny M., Hnatyshak A.</b> Influence of components of ligatures on the functional characteristics of calcium babies.....	68
<b>Manidina Ye., Karpiy S., Belokon' K., Sharapova T.</b> Processing of hydrochloric acid solutions with the purpose of obtaining a commodity product.....	84
<b>Hrigoriev S., Skachkov V., Karpenko H., Krutiev M.</b> Mathematical modeling of technical and economic indicators of nickel-molybdenum ligator production.....	93

**Попов Сергій Миколайович**, доктор філософських наук, професор, Національний університет «Запорізька політехніка», ORCID: 0000-0003-0977-9500

**Білоник Дмитро Ігорович**, аспірант, Національний університет «Запорізька політехніка», ORCID: 0009-0000-6182-7042

**Лаптева Ганна Миколаївна**, кандидат технічних наук, доцент кафедри, Національний університет «Запорізька політехніка», ORCID: 0000-0003-4475-2354

**Корнієнко Олена Борисівна**, старший викладач, Національний університет «Запорізька політехніка», ORCID: 0000-0003-0557-3820

**Білоник Ігор Методієвич**, кандидат технічних наук, доцент, Національний університет «Запорізька політехніка», ORCID: 0000-0002-3873-5307

## МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ПОРОШКОВИХ ВИТРАТНИХ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОШЛАКОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

В роботі наведені приклади промислового застосування електрошлакової технології, які потребують достатньо різноманітних по хімічному складу витратних матеріалів, зокрема витратних електродів.

Розглянуті варіанти легування наплавленого металу, доведено перевагу використання порошкового витратного електроду. Запропонована конструкція порошкового витратного електроду, що складається зі сталевого коробчастого профілю (сталь Зпс, Зкп) фіксуючої стрічки (сталь 08кп), яка працює також в якості дозатора для шихти, що складається із подрібнених феросплавів.

Електрошлакові зливки діаметром 60 мм, отриманих з використанням порошкових електродів, за хімічним складом відповідають сталям 20Х13, Х12 та чавуну ЧХ16. Встановлено, що хімічний склад зливок відповідає вимогам відповідних ДСТУ. Також присутній ефект рафінування, про що свідчить вміст сірки та фосфору в зливках. При дослідженні електродних торців, з їх зовнішнього вигляду можна бачити, що на торці суцільного електроду присутнє тільки одне джерело відриву крапель, яке розташоване на вершині конуса, яка співпадає з центром торця електроду. На торці порошкового електроду формується декілька джерел краплеутворення, які розташовуються по периметру сталевого коробчастого профілю. Це забезпечує рівномірність теплового потоку та робить фронт кристалізації більш пологим.

В роботі висувається припущення, що при застосуванні в порошкових електродах феросплавів з високою температурою плавлення може виникати подрібнення структури (інокулюючий ефект).

Умови кристалізації оцінювали по розрахованому коефіцієнту фронту кристалізації ( $K_{ф.к.}$ ) та вимірній глибині конічної частини металевих ванн (Н). Форму металевої ванни фіксували сірчаним залізом при електрошлаковому виплавленні зливка діаметром 70 мм. Встановлено, що при електрошлаковому виплавленні суцільним електродом  $K_{ф.к.} = 0,65$ ,  $H=21,1$  мм, а при застосуванні порошкового електроду  $K_{ф.к.} = 0,87$ ,  $H=15,5$  мм.

Встановлено, що при електрошлаковому наплавленні порошковым електродом формується неглибока металева ванна з пласким фронтом кристалізації.

Ключові слова: електрошлакове наплавлення, витратний електрод, торець, джерела відриву краплі, металева ванна, фронт кристалізації, оболонка, шихта, феросплав, хімічний склад, шлакова ванна.

*Вступ.* Електрошлакова технологія успішно застосовується для вирішування широкого спектру технічних задач у різноманітних сферах виробництва – машинобудуванні, металургії, гірничодобувній та переробній промисловостях. Дана технологія

найбільш затребувана, як спеціальний електрометалургійний процес отримання високоякісних сталей та їх сплавів. На сьогоднішній день стала актуальною концепція розвитку мікрозаводів для виготовлення продукції преміум якості електрошлаковим переплавленням [1]. Такі підприємства потребують спеціального підходу до виготовлення витратних матеріалів (електродів). Це повинні бути, порівняльно, невеликі партії електродів, кількість і хімічний склад яких можна швидко змінювати згідно конкретних потреб замовників. Також важливим моментом є економічність та конкурентоздатність застосовуваних технологій виготовлення витратних електродів. На наш погляд, ці вимоги можливо виконати, використовуючи порошкові електроди.

Не менш важливим, та економічно обґрунтованим, є відновлення електрошлаковим наплавленням зношених крупногабаритних виробів, таких як зуби ковшів екскаваторів, лопати зірочок дробарок агломерату, штампви, ножі гарячого різання, кувадла дробарок та багато інших. В цих випадках, для наплавлення необхідні специфічні за хімічним складом та властивостями витратні матеріали з високим вмістом вуглецю і карбідотворюючих елементів. Слід зазначити, що хімічний склад цих витратних матеріалів визначається умовами експлуатації виробів, які наплавляються (абразивний, ударно-абразивний, гідроабразивний, кавітаційний знос, корозійне руйнування та інш.)

Тому, виробництво витратних матеріалів для електрошлакового наплавлення потребує універсального рішення. Як один з варіантів – технології виготовлення порошкових витратних електродів.

Вище зазначені питання стосовно витратних матеріалів, і конкретно, порошкових електродів, мають багато спільного в електрошлакових технологіях кокільного лиття, відцентрового лиття, лиття в мідній охолоджуваній кристалізатор.

Враховуючи наведене, вважаємо, що розробка методів отримання, дослідження особливостей застосування та впливу порошкового електроду на умови кристалізації електрошлакових зливків є актуальною та доречною задачею.

*Постановка проблеми.* При виконанні електрошлакового наплавлення основною метою є створення шару металу необхідного хімічного складу, що має високі механічні та експлуатаційні властивості. Для забезпечення необхідного хімічного складу наплавленого металу при електрошлакових процесах застосовують різні способи введення лігатурних компонентів наплавленого металу, серед яких основними є [2, 3]:

1. Введення за допомогою дозаторів добавок, що легують, на поверхню шлакової ванни. При цьому способі відбувається значний втрат легуючих елементів.

2. Введення легуючих добавок за допомогою лігатурного електроду суцільного перерізу. Цей спосіб дає найкращі результати з розчинення та засвоєння легуючих елементів у металевій ванні. Однак, для отримання лігатурного електроду необхідно мати металургійний комплекс (плавильний агрегат, встановлення установки напівбезперервного лиття). Неминучі втрати високолегованого металу під час виготовлення лігатурного електроду. Існують технологічні проблеми закріплення лігатурного електроду на основному. Дана технологія знайшла застосування тільки при електрошлаковому переплаві та електрошлаковому виплавленні, в основному, великих заготовок деталей.

3. Введення легуючих добавок за допомогою порошкової стрічки або коробчастого електроду, заповнених шихтою з лігатури або феросплавів. При цьому забезпечується точне дозування легуючих компонентів, висока однорідність хімічного складу наплавленого металу і вирішується питання закріплення порошкової стрічки або електроду на основному.

Отримання високих механічних та експлуатаційних властивостей електрошлакового металу багато в чому залежить від умов кристалізації, які визначаються не лише технологічними параметрами процесу, а й суттєво залежать від характеру краплеутворення на електродному торці [4–6]. Процеси оплавлення електродного торця суцільного перерізу та крапле перенесення електродного металу вивчені досить повно та показано їх взаємозв'язок із глибиною та формою дна металеві ванни [4, 6, 7]. Відомо що найбільш сприятливим для кристалізації наплавленого металу є випадок, коли відрив краплі відбувається не тільки з вершини конуса електродного торця, що оплавляється, але і з периферійних ділянок перерізу електроду. З цією метою застосовують: примусове оплавлення електродного торця [4]; подачу струменя газу на торець електроду [4]; попередній підігрів елек-

трода, що витрачається [4, 8]; обертання витратного електрода [9]; електроди спеціальної конструкції, у яких кілька рядів виконані вузькі наскрізні щілини [10]. Однак у літературі мало висвітлені питання електрошлакової технології порошковим електродом і, зокрема, процеси плавлення електродного торця, формування на ньому джерел краплеутворення і перенесення крапель у розплав металевої ванни, та вплив умов плавлення порошкового електрода на кристалізацію наплавленого металу.

#### *Мета роботи.*

1. Дослідити принципову можливість використання витратних порошкових електродів для отримання кондиційного електрошлакового металу, хімічний склад якого задовольняв би вимогам відповідних ДСТУ.

2. Дослідити топографію джерел краплеутворення на торці порошкового електрода.

3. З'ясувати вплив характеру оплавлення торця порошкового електрода на умови кристалізації електрошлакового зливка.

#### *Завдання роботи.*

1. Розробити конструкцію, розрахувати шихту та виготовити дослідну партію витратних порошкових електродів

2. Електрошлаковим переплавленням з використанням порошкових електродів отримати зливки та визначити їх хімічний склад, порівняти з вимогами відповідних ДСТУ.

3. Дослідити характер краплеутворення на електродних торцях порошкових електродів.

4. По формі металевої ванни порівняти умови кристалізації електрошлакових зливків, отриманих з використанням електродів – порошкового та суцільного перерізу.

#### *Матеріали та методика дослідження*

Витратні порошкові електроди виготовляли з двох складових – металевої (сталь 3кп), та легуючої (шихта зі стандартних феросплавів). В якості металевої складової застосовували профільну сталеву трубу  $20 \times 20 \times 1,2$  мм, яку заповнювали відповідною шихтою. До труби приварювали сталеві полоси (сталь 3кп), кількість яких визначали, виходячи з необхідної загальної маси металевої складової. Розрахунок шихти порошкового електрода виконували користуючись методикою [11]. Феросплави (ФХ-800А; ФХ-25А; ФМп-78; ФС-45) подрібнювали, розсіювали та змішували згідно технологічних інструкцій [12, 13].

Електрошлаковий переплав порошкових електродів виконували на установці А-550 зі стаціонарним водоохолоджуваним кристалізатором діаметром 60 мм. На всіх плавках застосовували флюс АНФ-6 у кількості 0,30 кг. Плавки проводили з однаковою ваговою швидкістю наплавлення 15,0-15,1 кг/годину.

Форму торців електродів фіксували шляхом відключення струму, швидкого виведення на максимальній швидкості електродного торця з шлакової ванни.

Хімічний склад сталевих зливків визначали спектральним методом, а чавунного – методами “мокрої” хімії.

Для дослідження впливу порошкового електрода на умови кристалізації електрошлакового виготовили електрод з двох частин. Верхня частина – пруток (сталь 20Х13) суцільного перерізу площею  $1200 \text{ мм}^2$ . Нижня частина – порошковий електрод з площею перерізу  $1230 \text{ мм}^2$  з такої ж сталі (20Х13). Електрод переплавили в кристалізатор діаметром 70 мм, швидкість наплавлення обох частин електрода була однаковою. Умови кристалізації оцінювали по формі металевої ванни [6], яку фіксували засипкою сірчаного заліза при наплавленні зливка відповідно кожною із частин витратного електрода. Після виготовлення макротемплету з центральної частини зливка, заміряли геометричні параметри металевих ванн, висоту конусних частин ( $H_{c.e.}$ ;  $H_{n.e.}$ ) та довжину твірних конусів ( $l_{c.e.}$ ;  $l_{n.e.}$ ) та розраховували коефіцієнт фронту кристалізації ( $K_{ф.к.}$ ), який дорівнює відношенню радіуса зливка к довжині твірної конуса металевої ванни.

Вважається, чим менше висота конічної частини металевої ванни та більше коефіцієнт фронту кристалізації, тим кращі умови кристалізації електрошлакового зливка.

#### *Результати досліджень та їх обговорення.*

Результати дослідження хімічного складу зливків, отриманих переплавленням порошкових електродів, наведені в таблиці 1.

Встановлено, що хімічний склад зливок повністю задовільняє вимогам відповідних ДСТУ та ГОСТів. Це свідчить про правильний розрахунок складу шихти порошкового електроду та кваліфіковане виконання технологічного процесу електрошлакового виплавлення. Слід відзначити наявність ефекту рафінування по сірці (вміст сірки в зливках значно нижче у порівнянні з вимогами ДСТУ). Вміст хрому в усіх зливках на верхній межі вимог, що забезпечує гарантовані властивості отриманого металу зливок.

Таблиця 1 – Хімічний склад електрошлакових зливок, отриманих переплавленням порошкових електродів

№	Матеріал	Масова доля елементів, %					
		C	Si	Mn	Cr	S	P
1	X12 ГОСТ 5950-2000	2,0-	0,10-	0,15-	11,5-	нб	нб
		2,2	0,40	0,45	13,00	0,03	0,030
2	X12 ЕШВ (ПЕ)*	2,13	0,32	0,38	12,7	0,011	0,021
3	20X13 AISI 420	0,16-	нб	нб	12,0-	нб	нб
		0,25	1,0	1,5	14,0	0,015	0,04
4	20X13 ЕШВ (ПЕ)*	0,20	0,8	1,0	13,2	0,010	0,02
5	ЧХ16 ГОСТ 7769-82	1,6-	1,5-	1,0-	13,0-	нб	нб
		2,4	2,2	1,5	19,0	0,05	0,1
6	ЧХ16 ЕШВ (ПЕ)*	2,2	2,0	1,3	18,5	0,02	0,05

\* ЕШВ(ПЕ) – електрошлакове виплавлення порошковим електродом.

Можна побачити, що хімічний склад зливок повністю задовільняє вимогам відповідних ДСТУ та ГОСТів. Це свідчить про правильний розрахунок складу шихти порошкового електроду та кваліфіковане виконання технологічного процесу електрошлакового виплавлення. Слід відзначити наявність ефекту рафінування по сірці (вміст сірки в зливках значно нижче у порівнянні з вимогами ДСТУ). Вміст хрому в усіх зливках на верхній межі вимог, що забезпечує гарантовані властивості отриманого металу зливок.

Під час дослідження характеру оплавлення торців витратних електродів (суцільного перерізу та порошкового) встановлено наступне. При оптимальному режимі електрошлакового процесу торець круглого суцільного електрода, що витрачається, приймає конічну форму. Метал, що плавиться, утворює на оплавленому торці електрода рідкометалеву плівку, яка під дією гравітаційних сил прискорено рухається вниз по бічній поверхні конусу електрода до його вершини [4]. Це добре пояснює схема, яка наведена на (рис. 1 а).

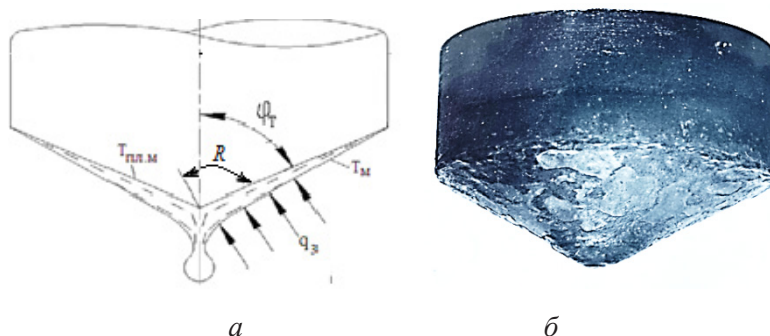


Рисунок 1 – Схема процесу краплеутворення на торці суцільного витратного електрода (а) та зовнішній вигляд торця (б)

Як можна бачити (рис. 1 а, б), процес краплеутворення відбувається на вершині конуса торця суцільного витратного електрода. В подальшому, краплі відриваються з вершини конуса торця електрода, проходять через рідкий шлак і потрапляють в центральну



частину розплавленої металеві ванни, при цьому ванна приймає параболічну форму. Плавління торця порошкового електроду має свої особливості, пов'язані з конструкцією електроду та суттєвою різницею фізичних властивостей металеві оболонки та шихти. При оплавленні порошкового електрода відбувається нагрівання та розплавлення металеві оболонки за рахунок Джоулевого тепла та теплопередачі тепла від шлакової ванни. У цей же час відбувається нагрівання шихти теплом металеві оболонки і шлакової ванни і меншою мірою електричним струмом. Температура плавлення ферохрому, залежно від марки, становить 1550-1600°C [18], а оболонки порошкового електроду – сталі 08кп 1520°C. У зв'язку з цим при оплавленні електродного торця у шлаковій ванні переважно буде плавитися металева складова, а феросплавна – з деяким запізненням. При чому, у зв'язку з вищою температурою плавлення феросплавної шихти вона на стадії оплавлення торця, формування краплі та проходження через шар шлаку може не повністю розплавлятиметься.

Виходячи з конструкції порошкового електроду та співвідношення товщини оболонки до кількості шихти, слід, що частина шихти потраплятиме в металеву ванну, минаючи краплю. Переходячи в металеву ванну з температурою 1550–1600°C [6], шихта матиме температуру на 150-200°C менше. У зв'язку з цим відзначатиметься процес зняття перегріву металеві ванни, аналогічний введенню в розплав дисперсних інокуляторів [15].

Щоб отримати максимальний теплофізичний ефекту і, наскільки можливо, розплавлення частинок феросплавів, їх розмір повинен становити 0,5–3 мм [15]. Надалі, ці частки, взаємодіючи в обсязі розплаву з домішками, будуть сприяти активації підкладок – центрів кристалізації і можуть стати додатковими активними екзогенними центрами кристалізації [16]. Для виконання вищенаведеного процесу необхідною умовою є співвідношення обсягу розплаву металеві ванни та маси феросплавної шихти з певним гранулометричним складом. У свою чергу обсяг металеві ванни залежить від кількості розплавленого електродного металу, що надходить до неї. Рівномірний розподіл шихти по довжині порошкових електродів забезпечували металевими вставками – трикутними, або прямокутними, які поділяли внутрішній об'єм на осередки, тим самим, дозуючи кількість шихти яка потрапляла спочатку в шлакову, а потім в металеву ванну.

При дослідженні форми торців порошкових витратних електродів встановили, що на них присутні декілька джерел краплеутворення, які розташовані на кожній із сторін квадратної оболонки, по центру металеві стрічки, а також на дозуючих металевих вставках. Характерна форма торців порошкових електродів наведена на рис. 2.

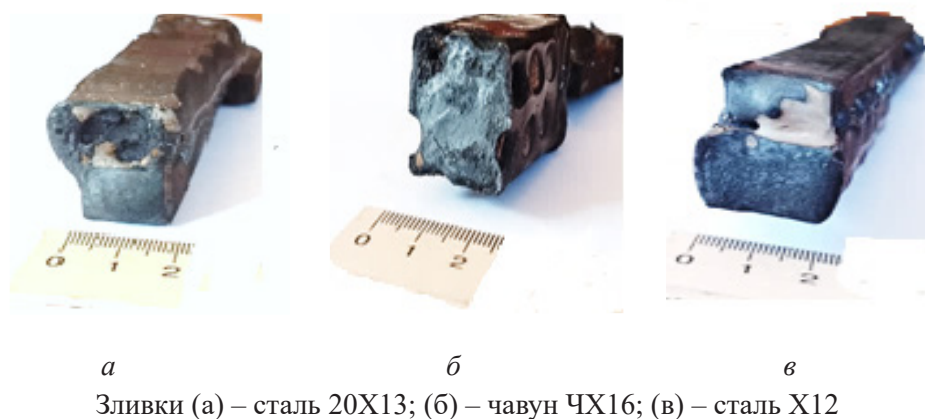


Рисунок 2 – Оплавлені торці порошкових електродів

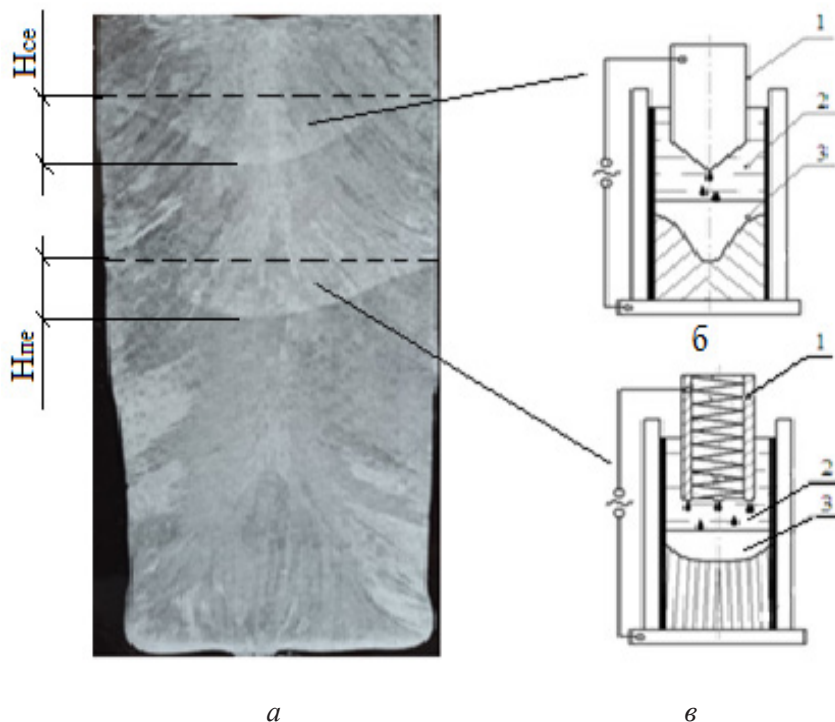
Така топографія розташування джерел краплеутворення забезпечує пологий фронт кристалізації електрошлакового зливка та зменшення глибини металеві ванни.

Це можна бачити на приведених схемах (рис. 3б, в) та практичному підтвердженні (рис. 3а). В наслідок того, що при плавленні порошкового електрода краплі утворюються як по центру, так і на периферії електродного торця, маємо розосереджений характер їхнього перенесення в металеву ванну. Це сприяє більш рівномірному

розподілу градієнта температур обсягом металевої ванни і призводить до формування більш плоского фронту кристалізації металу (рис. 3в).

В наслідок того, що при плавленні порошкового електрода краплі утворюються як по центру, так і на периферії електродного торця, маємо розосереджений характер їхнього перенесення в металеву ванну. Це сприяє більш рівномірному розподілу градієнта температур обсягом металевої ванни і призводить до формування більш плоского фронту кристалізації металу (рис. 3, в).

Для оцінки умов кристалізації при електрошлаковому процесі суцільним та порошковим електродом, провели порівняння форми металевої ванни, визначили коефіцієнти фронту кристалізації та глибину конусної частини металевих ванн.



1 – витратний електрод (суцільний порошковий), 2 – шлакова ванна, 3 – металева ванна  
Рисунок 3 – Макротемплет зливка з відбитками металевої ванни (а) та схеми краплеутворення на торцях суцільного (б) та порошкового (в) електродів

Для електрошлакового зливка, отриманого суцільним електродом, коефіцієнт фронту кристалізації дорівнює 0,65, а глибина конусної частини складає 21,1 мм. Для електрошлакового зливка, отриманого порошковим електродом коефіцієнт фронту кристалізації дорівнює 0,87, а глибина конусної частини ванни – 15,5 мм.

#### Висновки.

1. Встановлено, що застосування витратного порошкового електрода при електрошлаковому виплавленні дозволяє отримувати високолеговані (взагалі по хрому) зливки, хімічний склад яких повністю відповідає вимогам.

2. При електрошлаковому виплавленні зливок діаметром 70 мм з використанням порошкових електродів перерізом 20x20 мм встановлено, що на електродних торцях формується не одне, а декілька (3-6) джерел краплеутворення.

3. При порівнянні умов кристалізації електрошлакових зливок, отриманих переплавленням електродів суцільного перерізу та порошкового, встановлено, що глибина конусних частин металевих ванн складає 21,1 мм та 15,5 мм, а коефіцієнти фронту кристалізації дорівнюють 0,65 та 0,87 відповідно.

4. Результати даних досліджень доцільно впроваджувати для виготовлення витратних матеріалів (порошкових електродів) в технологіях електрошлакового зварювання, наплавлення, кокільного та відцентрового лиття та інших.

**Бібліографічний перелік**

1. Медовар Л. Б., Стовпченко А. П., Костецкий Ю. В. Концепция микрозаводов для выпуска продукции премиум качества электрошлаковым переплавом. *Современная электрометаллургия*, 2017. № 3. С. 3-8.
2. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / Под ред. Б.Е. Патона. Москва: Машиностроение, 1974. 768 с.
3. Электрошлаковая технология в машиностроении / Б.И. Медовар, В.Я. Саенко, И.Д. Нагаевский, А.Д. Чепурной ; под общ. ред. Б.Е. Патона. Киев: Техніка, 1984. 215 с.
4. Тепловые процессы при электрошлаковом переплаве / Под ред. Б.И. Медовара. Киев: Наукова думка, 1978. 304 с.
5. Электрошлаковая сварка и наплавка / Под ред. Б.Е. Патона. Москва: Машиностроение, 1980. – 511 с.
6. Клюев М.М. Электрошлаковый переплав. / М.М. Клюев, С.Е. Волков. Москва: Metallurgy, 1984. 208 с.
7. Дудко Д.А., Рублевский И.Н. О капельном переносе электродного металла при электрошлаковой сварке. *Автоматическая сварка*, 1958. №4. С. 24-31.
8. Безбах Д.К. Исследование предварительного нагрева электрода для повышения производительности сварки. *Автоматическая сварка*, 1962. №4. С. 28-29.
9. Чуманов И.В., Пятыгин Д.А. Особенности электрошлакового переплава на постоянном токе с вращением расходоуемого электрода. *Известия вузов. Черная металлургия*, 2006. № 3. С. 22-25.
10. Электрошлаковая технология за рубежом / Под ред. Б.Е. Патона, Б.И. Медовара. Киев: Наукова думка, 1982. 320 с.
11. Пустовгар А.В. О методике расчета сварочной порошковой проволоки. *Вісник СумДУ*, 2000. № 15. С. 113 – 117.
12. Технологическая инструкция по дроблению материалов. ТИ 283.25100.11037. ТИ ПП 3-77. Днепропетровск: Днепропетровский метизный завод, 1977. 4 с.
13. Технологическая инструкция по размолу материалов. ТИ 283.25100.11037. ТИ ПП 4-77. Днепропетровск: Днепропетровский метизный завод, 1980. 8 с.
14. Технологическая инструкция. Производство порошковой проволоки. ТИ 283.25000.11127. Днепропетровск: Днепропетровский метизный завод, 1980. 16 с.
15. Затуловский С.С. Суспензионная розливка. Киев: Наукова думка, 1981. 260 с.
16. Бабаскин Ю.З. Структура и свойства литой стали. Киев: Наукова думка, 1980. 240 с.

**References**

1. Medovar L. B., Stovpchenko A. P., Kostetsky Yu. V. The concept of micro-factories for the production of premium quality products by electroslag remelting. *Modern electrometallurgy*, 2017. No. 3. P. 3-8.
2. Technology of electric welding of metals and alloys by fusion / Ed. B.E. Paton. Moscow: Mashinostroenie, 1974. 768 p.
3. Electroslag technology in machine building / B.I. Medovar, V.Ya. Saenko, I.D. Nagaevsky, A.D. Chepurnoi; under the municipality ed. B.E. Paton. Kyiv: Technika, 1984. 215 p.
4. Thermal processes in electroslag remelting / Ed. WOULD. Medovara Kyiv: Naukova dumka, 1978. 304 p.
5. Electroslag welding and surfacing / Ed. B.E. Paton. Moscow: Mashinostroenie, 1980. – 511 p.
6. Klyuev M.M. Electroslag remelting. / M.M. Klyuev, S.E. Volkov. Moscow: Metallurgy, 1984. 208 p.
7. Dudko D.A., Rublevsky I.N. About droplet transfer of electrode metal during electroslag welding. *Automatic quarrel*, 1958. No. 4. P. 24-31.
8. Bezbach D.K. Research on pre-heating of the electrode to improve welding performance. *Automatic quarrel*, 1962. No. 4. P. 28-29.
9. Chumanov I.V., Pyatigyn D.A. Features of electroslag remelting on direct current with rotation of the consumable electrode. *Izvestiya universities. Black metallurgy*, 2006. No. 3. P. 22-25.
10. Electroslag technology abroad / Ed. B.E. Paton, B.I. Medovara Kyiv: Naukova dumka, 1982. 320 p.
11. Pustovgar A.V. About the method of calculation of welding flux-cored wire. *Bulletin of Sumy State University*, 2000. No. 15, pp. 113-117.
12. Technological instructions for crushing materials. YOU 283.25100.11037. TI PP 3-77. Dnipropetrovsk: Dnipropetrovsk metalworking plant, 1977. 4 p.
13. Technological instructions for grinding materials. YOU 283.25100.11037. TI PP 4-77. Dnipropetrovsk: Dnipropetrovsk metalworking plant, 1980. 8 p.

14. Technological instruction. Production of powder-coated wire. YOU 283.25000.11127. Dnipropetrovsk: Dnipropetrovsk metalworking plant, 1980. 16 p.
15. Zatulovsky S.S. Suspension casting. Kyiv: Naukova dumka, 1981. 260 p.
16. Babaskin Yu.Z. Structure and properties of cast steel. Kyiv: Naukova dumka, 1980. 240 p.

**Popov Serhiy**, Doctor of Philosophy, Professor, National University "Zaporizhzhia Polytechnic", ORCID: 0000-0003-0977-9500

**Bilonyk Dmytro**, PhD student, National University "Zaporizhzhia Polytechnic", ORCID: 0009-0000-6182-7042

**Lapteva Anna**, candidate technical Sciences, associate professor of the department, National University "Zaporizhzhia Polytechnic", ORCID: 0000-0003-4475-2354

**Kornienko Olena**, senior lecturer, National University "Zaporizhzhia Polytechnic", ORCID: 0000-0003-0557-3820

**Bilonyk Ihor**, candidate of technical sciences National University "Zaporizhzhia Polytechnic", ORCID: 0000-0002-3873-5307

### POSSIBILITIES OF APPLICATION OF POWDER CONSUMABLE ELECTRODES FOR ELECTROSLAG TECHNOLOGIES

The work provides examples of industrial applications of electroslag technology that require consumables of varying chemical composition, in particular consumable electrodes.

Options for alloying the deposited metal are considered, and the advantage of using a powder electrode is proven. A design has been proposed for a powder consumable electrode consisting of a steel box profile (steel 3ps, 3 kp) and a fixing tape (steel 08 kp), which also works as a dispenser for a charge consisting of crushed ferroalloys.

Electroslag ingots with a diameter of 60 mm, obtained using powder electrodes, correspond in chemical composition to steels 20X13, X12 and cast iron ЧХ16. It has been established that the chemical composition of the ingots meets the requirements of the relevant DSTU. There is also a refining effect, as evidenced by the sulfur and phosphorus content. When examining the electrode ends, it can be seen from their appearance that there is only one source of droplet detachment on the end of a solid electrode, which is located at the top of the cone, which coincides with the center of the electrode end. At the end of the powder electrode, several sources of droplet formation are formed, which are placed along the perimeter of the steel box profile. This ensures uniformity of heat flow and makes the crystallization front flatter.

The work suggests that when ferroalloys with a high melting point are used in powder electrodes, a refinement of the structure (inoculating effect).

Crystallization conditions were evaluated by the calculated coefficients of the crystallization front ( $K_{f.k.}$ ) and the measured depth of the conical part of the metal baths ( $H$ ). The shape of the metal bath was fixed with iron sulfide during electroslag smelting of the ingot with a diameter of 70 mm. It was established that during electroslag smelting with a solid electrode  $K_{f.k.} = 0.65$ ,  $H = 21.1$  mm, and when using a powder electrode  $K_{f.k.} = 0.87$ ,  $H = 15.5$  mm.

It was established that during electroslag surfacing with a powder electrode, a shallow metal bath with a flat crystallization front is formed.

Key words: electroslag surfacing, consumable electrode, end, sources of drop separation, metal bath, crystallization front, shell, charge, ferroalloy, chemical composition, slag bath.

УДК 621.35:669.331

<https://doi.org/10.26661/2071-3789-2024-1-2-02>

**Малишев Віктор Володимирович**, професор, доктор хімічних наук, Приватний заклад вищої освіти "Міжнародний Європейський університет", м. Київ, ORCID: 0000-0003-2756-3236

**Шахнін Дмитро Борисович**, доцент, кандидат хімічних наук, доцент, Приватний заклад вищої освіти "Міжнародний Європейський університет", м. Київ, ORCID: 0000-0001-9657-8621

**Габ Ангеліна Іванівна**, доцент, кандидат хімічних наук, доцент, Приватний заклад вищої освіти "Міжнародний Європейський університет", м. Київ, ORCID: 0000-0003-3162-7159

## ВИВЧЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛІБДАТНИХ РОЗПЛАВІВ РІЗНОГО КАТІОННОГО СКЛАДУ ЗА РІВНОВАЖНИХ УМОВ

Завдяки важливим властивостям молібденові та вольфрамові оксиди і бронзи різного стехіометричного складу широко застосовують у різних галузях науки і техніки. Розплави на основі вольфраматів та молібдатів лужних і лужноземельних металів мають практичне застосування для одержання цих матеріалів. За сучасними поглядами молібденові та вольфрамові бронзи лужних і лужноземельних металів являють собою тверді розчини входження зазначених металів у вольфрам (молібден) (VI) оксид.

Отримання цих бронз здійснюють хімічними та електрохімічними методами синтезу. Для вивчення зміни активності йонів кисню у вольфраматному розплаві використовують електрохімічні комірки з кисневими індикаторними електродами та електродами порівняння. Експериментальну зміну потенціалів кисневого електрода у разі додавання акцепторів кисневих іонів у вигляді молібдатів та вольфраматів лужних або лужноземельних металів пояснюють запропонованою моделлю йонного складу розплаву з урахуванням формування катіонізованих комплексів за участю лужних і лужноземельних металів. Математичні розрахунки значень потенціалів кисневих електродів дають змогу передбачити склад (кількість катіонів) катіонізованих комплексів. Катіони  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  взаємодіють з молібдат- та вольфрамат-аніонами з утворенням відповідних катіонізованих комплексів. Здатність утворення комплексів підвищується зі збільшенням питомого заряду катіона.

Одержання молібденових та вольфрамових бронз різного складу визначається можливістю зміни потенціалу електровідновлення сполук молібдену та вольфраму, а в разі високотемпературного електрохімічного синтезу – можливістю їх зміщення та суміщення з потенціалом другого компоненту синтезу.

Ключові слова: вольфраматно-молібдатні розплави, кислотно-основні властивості, катіонний склад розплаву, катіонізовані комплекси, молібденові та вольфрамові бронзи, тугоплавкі сполуки.

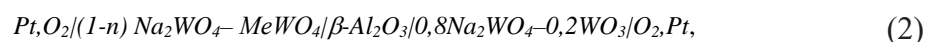
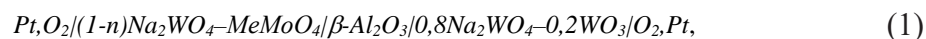
*Вступ.* Розплави на основі вольфраматів та молібдатів лужних і лужноземельних металів широко використовують для одержання оксидів і бронз різного стехіометричного складу [1, 2]. Узагальнені назви «вольфрамові бронзи» та «молібденові бронзи» відносяться до продуктів неповного відновлення вольфраматів і молібдатів. Вони являють собою сполуки, які добре кристалізуються, з металевим блиском, забарвлені в різні кольори. Висока стійкість до дії технологічних факторів дозволяє використовувати їх у поліграфічній промисловості для виготовлення високоякісних фарб. Молібденові та вольфрамові бронзи схожі на дійсні металеві бронзи не лише за кольором і блиском, але й за стійкістю до хімічних реагентів і гарною електропровідністю. Вони являють собою ряд матеріалів напівпровідникового класу сполук.

Для одержання молібденових і вольфрамових бронз використовують хімічні та електрохімічні методи синтезу [3–5]. При відновленні воднем вольфраматів (молібдатів) натрію, калію, літію, при електролізі розплавів цих солей або при сплавленні за відсутності повітря нормальних чи кислих вольфраматів (молібдатів) з  $WO_3$  ( $MoO_3$ ) утворюються бронзи. Їм може бути приписана формула  $Me_2O \cdot WO_2 \cdot nWO_3$  або, можливо,  $Me_2O \cdot W_2O_5 \cdot nWO_3$ , де Me – лужний або лужноземельний метал, а n змінюється від 1 до 6.

За сучасними поглядами [6–9] молібденові та вольфрамові бронзи лужних і лужноземельних металів являють собою тверді розчини входження зазначених металів у вольфрам (молібден) (VI) оксид. При заповненні певного відсотка пустот в ґратці  $WO_3$  ( $MoO_3$ ) атомами лужних і лужноземельних металів частина атомів вольфраму (молібдену) переходить з шестивалентного стану в п'ятивалентний. При заповненні всіх порожніх місць у ґратці утворюється стехіометрична сполука  $MeWO_3$  ( $MeMoO_3$ ).

Молібденові та вольфрамові бронзи можна розглядати як оксид вольфраму (молібдену), модифікований входженням іонів лужних і лужноземельних металів [10, 11]. Завдяки важливим властивостям ці матеріали широко застосовують у різних галузях науки і техніки, зокрема, в якості датчиків, при гетерогенному каталізі, в якості активних електродів в електрохромних дисплеях, а також як змішані електронні та іонні провідники у батареях високої густини енергії. Вольфрамові (молібденові) бронзи привертають велику увагу, оскільки можуть утворювати жорсткі сітчасті структури, де йони лужних і лужноземельних металів займають тунелі або міжшарові позиції, створюючи цікаві структурні та електронні властивості матеріалу.

*Методика експерименту.* Базовим електролітом для дослідження було вибрано розплав вольфрамату натрію. Для вивчення зміни активності йонів кисню у вольфраматному розплаві можна використовувати електрохімічні комірки з кисневими електродами:



де Me – лужний або лужноземельний метал.

Методика вимірювань рівноважних потенціалів платино-кисневих електродів та можливість використання платино-кисневого електрода порівняння з  $\beta-Al_2O_3$  діафрагмою наведені нами в роботах [12, 13].

Експериментальну зміну потенціалів кисневого електрода у разі додавання акцепторів оксигенових іонів у вигляді молібдатів та вольфраматів лужних або лужноземельних металів можна пояснити запропонованою нами моделлю йонного складу розплаву [2]. Для знаходження залежності потенціалу кисневого електрода необхідно врахувати можливість здійснення реакцій (3) та наступної взаємодії (4):



де M – Mo, W.

З рівнянь реакцій (3) і (2) випливає, що склад розплаву повністю визначатиметься співвідношенням їх констант (5) і (6):

$$K_w = \frac{(nWO_4^{2-})^2}{nW_2O_7^{2-} \cdot nO^{2-}}. \quad (5)$$

$$K_{Me} = \frac{nMe_xMO_4^{-(2-nx)}}{(nMe^{n+})nMO_4^{2-}}. \quad (6)$$

Залежності рівноважних потенціалів платино-кисневого електрода від концентрації молібдатів і вольфраматів лужних і лужноземельних металів представлені на рис. 1 та 2 відповідно. При їх додаванні до розплаву вольфрамату натрію значення потенціалу платино-кисневого електрода зміщуються в позитивну область і вони виступають у ролі акцепторів кисневих іонів.

Для знаходження залежностей потенціалу платино-кисневого електрода  $E_{O^{2-}/O_2}^*$  в розплавах систем  $Na_2WO_4-Me_2/nMO_4$  доцільно виконати оцінку мольної частки комплексів, що утворюються  $N(Me_xMO_4^{-(2-nx)})$ . Застосовуючи математичні перетворення, аналогічні виконаним у [2, 13], отримаємо наступний вираз для потенціалу кисневого електрода у разі додавання молібдатів та вольфраматів:

$$E_{O^{2-}/O_2} = E^* + \frac{2.3RT}{2F} \lg \left[ 2^{x/2} (K_w K_{Me})^{1/2} \right] + \frac{2.3RT}{2F} \lg m^{x/2}. \quad (7)$$

З рисунку 3 кр. 2 видно, що нахил залежності (7) від мольної частки  $Li_2MoO_4$  становить 0,180 В. Це означає, що значення «х» у виразі для комплексу  $Li_xMoO_4^{-(2-x)}$  рівне «3», тобто формулу комплексу в розплаві можна подати як  $Li_3MoO_4^+$ .

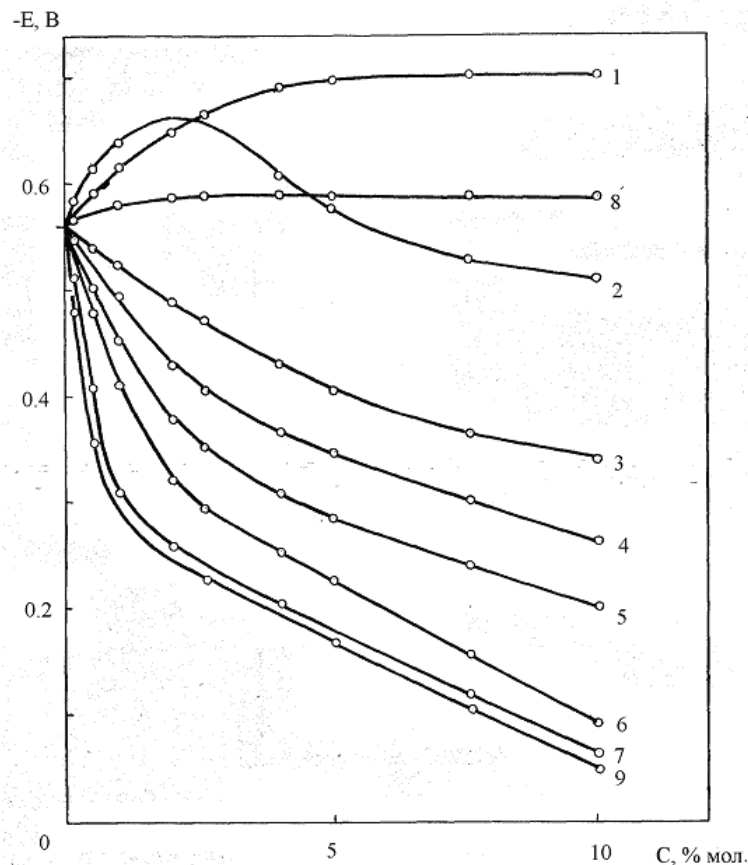


Рисунок 1 – Залежність рівноважних потенціалів платино-кисневого електрода від концентрації  $Na_2MoO_4$  (1),  $CaMoO_4$  (2),  $BaMoO_4$  (3),  $Li_2MoO_4$  (4),  $MgMoO_4$  (5),  $ZnMoO_4$  (6),  $Al_2(MoO_4)_3$  (7),  $Ag_2MoO_4$  (8) и  $MoO_3$  (9) в розплаві натрій вольфрамату ( $T= 1173$  К, електрод порівняння – Pt,  $O_2 | Na_2WO_4 - 0,2 WO_3$ ).

Константу  $K_{Li}$  можна обчислити з виразу (7):

$$K = \frac{1}{8K_w (nO_2)^2 m^3}.$$

З експериментальних значень  $E_{O^{2-}/O_2}^* = -0,480$  В для  $mLi_3MoO_4 = 0,01$ . Розрахунок показує, що  $K_{Li} = 10^{6,8}$ .

Аналогічні розрахунки були виконані і для інших молібдатів та вольфраматів лужних та лужноземельних металів. Їх результати у поєднанні з деякими параметрами відповідного електродного процесу з використанням даних [14, 15], наведені в табл. 1 та 2.

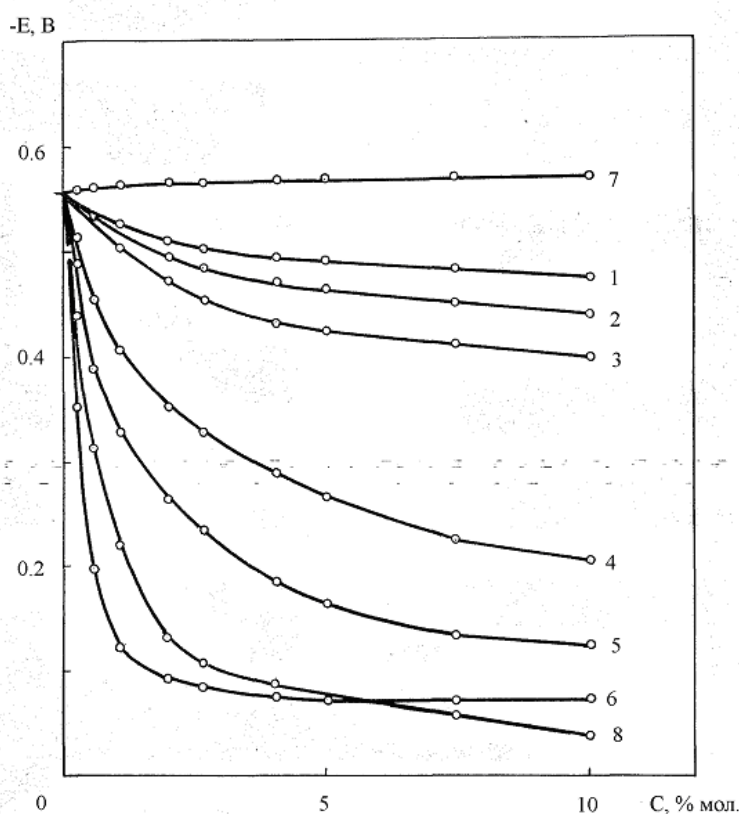


Рисунок 2 – Залежність рівноважних потенціалів платино-кисневого електрода від концентрації  $\text{Sr}_2\text{WO}_4$  (1),  $\text{BaWO}_4$  (2),  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (3),  $\text{MgWO}_4$  (4),  $\text{ZnWO}_4$  (5),  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  (6),  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  (7) і  $\text{WO}_3$  (8) в розплаві натрій вольфрамату ( $T = 1173 \text{ K}$ , електрод порівняння –  $\text{Pt}, \text{O}_2$  |  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0,2 \text{ WO}_3$ )

У разі додавання алюміній молібдату та молібден (VI) оксиду, алюміній вольфрамату та вольфрам (VI) оксиду концентраційні залежності потенціалу кисневого електрода мають близькі значення. Тому можна припустити, що в даному випадку можлива кислотно-основна дисоціація вольфрамат-іона:



Рисунок 3 – Аналіз залежності потенціалів платино-кисневого електрода в логарифмічних координатах за рівнянням (11) в розплаві натрій вольфрамату при додаванні  $\text{BaMoO}_4$  (1),  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (2),  $\text{MgMoO}_4$  (3) и  $\text{ZnMoO}_4$  (4),  $T = 1173 \text{ K}$ .

Таким чином, розрахунки призводять до висновку, що катіони  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  взаємодіють з молібдат- та вольфрамат-іонами з утворенням катіонізованих комплексів вигляду  $\text{Me}_x\text{MO}_4^{-(2-nx)}$ . І ця здатність тим вища, чим більший питомий заряд вони мають.

Перспективи застосування вольфраматно-молібдатних розплавів різного катіонного складу для електрохімічного синтезу тугоплавких сполук та бронз. Відомо [2, 16-17], що високотемпературний електрохімічний синтез (ВЕС) тугоплавких сполук (карбідів, боридів, силіцидів, фосфідів, інтерметалідів) в йонних розплавах може здійснюватися в двох режимах: термодинамічному (квазірівноважному) та кінетичному. Згідно з теоретичним аналізом електрохімічного отримання сплавів та сполук, термодинамічний режим має місце при близьких потенціалах виділення компонентів ( $\Delta U < 0,2 \text{ V}$ ).



Таблиця 1 – Передбачувані форми електроактивних частинок і параметри електродного процесу електровідновлення  $MoO_4^{2-}$  в розплаві  $Na_2WO_4$  при 1173 К в присутності різних катіонів

Кислота	Питомий заряд*, $10^{-16} M^{-1}$	Передбачувана елек- троактивна частинка	Значення $K_{Me}$	Потенціал, В	$[Me^{2+}] : [MoO_4^{2-}]^{**}$	Коефіцієнт переносу $\alpha_{p,\alpha}$	Продукт електролізу
$K^+$ , $Na^+$	100; 75	$MoO_4^{2-}$	–	-(2,0-2,2)	$2,0 \cdot 10^{-2}$	2,1-2,7	–
$Ba^{2+}$	139	$Ba_3MoO_4^{4+}$	106,4	-(1,8-1,9)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,4-2,8	Mo
$Sr^{2+}$	157	$Sr_3MoO_4^{4+}$	106,6	-(1,8-1,9)	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,3-2,7	Mo
$Li^+$	128	$Li_3MoO_4^+$	106,8	-(1,6-1,7)	$0,2 \cdot 10^{-4}$	2,6-3,1	Mo
$Mg^{2+}$	256	$Mg_4MoO_4^{6+}$	107,6	-(1,4-1,6)	$0,5 \cdot 10^{-4}$	3,4-4,2	Mo
$Zn^{2+}$	241	$Zn_6MoO_4^{10+}$	108,2	-(1,0-1,2)	$1,2 \cdot 10^{-5}$	3,5-4,8	Mo
$Al^{3+}$	526	$Mo_2O_7^{2-}$	–	-(1,0-1,1)	$0,2 \cdot 10^{-5}$	5,7-6,1	Mo

\* Величини йонних радіусів катіонів узяті з [14, 15].

\*\* При цьому співвідношенні на вольтамперограмах з'являється хвиля електровідновлення.

Таблиця 2 – Передбачувані форми електроактивних частинок і параметри електродного процесу електровідновлення  $WO_4^{2-}$  в розплаві  $Na_2WO_4$  при 1173 К присутності різних катіонів

Кислота	Питомий заряд*, $10^{-16} M^{-1}$	Передбачувана електроактивна частинка	Значення $K_{Me}$	Потенціал, В	$[Me^{2+}] : [WO_4^{2-}]^{**}$	Коефіцієнт пере- носу $\alpha_{p,\alpha}$	Продукт електролізу
$K^+$ , $Na^+$	100; 75	$WO_4^{2-}$	–	-(2,1-2,3)	$1,5 \cdot 10^{-2}$	2,2-2,9	–
$Ba^{2+}$	139	$Ba_3WO_4^{4+}$	105,8	-(1,9-2,0)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,7-3,1	W
$Sr^{2+}$	157	$Sr_3WO_4^{4+}$	105,6	-(1,9-2,0)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	2,6-3,2	W
$Li^+$	128	$Li_3WO_4^+$	106,5	-(1,7-1,8)	$0,1 \cdot 10^{-4}$	2,9-3,4	W
$Mg^{2+}$	256	$Mg_4WO_4^{6+}$	106,9	-(1,5-1,7)	$0,2 \cdot 10^{-4}$	3,6-4,5	W
$Zn^{2+}$	241	$Zn_6WO_4^{10+}$	107,7	-(1,1-1,2)	$1,0 \cdot 10^{-5}$	3,9-4,7	W
$Al^{3+}$	526	$W_2O_7^{2-}$	–	-(1,0-1,1)	$0,1 \cdot 10^{-5}$	5,8-6,1	W

\* Величини йонних радіусів катіонів узяті з [14, 15].

\*\* При цьому співвідношенні на вольтамперограмах з'являється хвиля електровідновлення.

При цьому склад сплаву не залежить від щільності струму в широкому інтервалі значень останнього. Інакше ( $\Delta U > 0.2$  В) має місце кінетичний режим і склад сплаву не залежить від різниці потенціалів. Як показують термодинамічні розрахунки [2], різниці напруг розкладу оксигеновмісних сполук, що містять карбон, бор, силіцій, фосфор, метали тріади феруму, може практично не існувати і вона може досягати значення до 1,3 В.

Дослідження електрохімічної поведінки цих сполук на фоні вольфраматного розплаву [2, 18] підтверджують, що їх електровідновлення може здійснюватися в широкому інтервалі потенціалів (до 1,3 В). Тому, змога використання термодинамічного або кінетичного режиму ВЕС залежить від можливості зміщення та суміщення потенціалів електровідновлення сполук синтезу цьому широкому інтервалі, в тому числі за рахунок використання електрохімічно активних частинок різного катіонного складу. Так само і склад молібдено- та вольфрамових бронз значною мірою залежить від можливості змінювати потенціал електровідновлення сполук молібдену та вольфраму [6-11].

#### Висновки.

1. Вивчення кислотно-основних властивостей вольфраматно-молібдатних розплавів за рівноважних умов довело можливість існування оксигеновмісних комплексів молібдену та вольфраму різного катіонного складу.

2. Можливість керування потенціалами електровідновлення катіонізованих комплексів молібдену і вольфраму відкриває можливість прогнозованого високотемпературного електрохімічного синтезу їх тугоплавких сполук з карбоном, бором, силіцієм, фосфором, металами тріади феруму та молібдено (вольфрамових) бронз різного складу.

#### Бібліографічний перелік

1. Mann M., Shter G.E., Reisner G.M., Grad G.S. Synthesis of tungsten bronze powder and determination of its composition. *Journal of Materials Science*, 2007. V. 43. No. 3. P. 1010-1018.

2. Малишев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах : монографія. Київ : Університет "Україна", 2004. 326 с. ISBN: 966-7979-82-0.

3. Lassner E., Schubert W.D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. Springer US: Imprint: Springer, Boston, MA. 1999.

4. Granqvist C.G. Handbook of inorganic electrochromic materials. ELSEVIER. Amsterdam - Lausanne - New York - Oxford - Shannon - Tokyo. 1995. 617 p. ISBN: 9780080532905.

5. Trasorras J.R.L. Tungsten, tungsten alloys, and tungsten compounds. Wolfe in book Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000 DOI:10.1002/14356007.a27\_229.pub2

6. Lekshmi I.C., Gayen A., Prasad V., Subramanyam S.V., Hegde M.S. Structure and electrical properties of sodium tungsten bronzes thin. *Materials Research Bulletin*, 2002. V. 37. Is. 11. P. 1815-1823. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00870-X](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00870-X)

7. Dey K.R. Alkali Metal Tungsten Bronzes: Structural and spectroscopic properties of pure and doped alkali metal tungsten bronzes. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2011. 144 p. ISBN-10: 3846595268 ISBN-13: 978-3846595268

8. Rahman S. Synthesis, Characterization and Structure-property Relationship of Alkali Metal Tungsten Bronzes. S. Rahman 2015. 228 p.

9. Guo J., Dong C., Yang L., Fu G. Crystal structure and electrical properties of new tungsten bronzes:  $B_xWO_3$  ( $0,01 \leq x \leq 0,08$ ). *Materials Research Bulletin*. 2007. V. 42, Is. 7. P. 1384-1389. DOI:10.1016/j.materresbull.2006.09.023

10. Raj S., Matsui H., Souma S., Sato T., Takahashi T., Chakraborty A., Sarma D. D., Mahadevan P., Oishi S., McCarroll W. H., Greenblatt M. Electronic structure of sodium tungsten bronzes  $Na_xWO_3$  by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev.* 2007. V.75, Is. 15. P. 155-116.

11. Simon A., Ravez J. Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials. *Comptes Rendus. Chimie*, 2006. V. 9, Is. 10, P. 1268-1276.

12. Малишев В.В., Габ А.І., Шахнін Д.Б., Воляр Р.М., Головачев А.М. Газові кисневі електроди в іонних розплавах: типи, оборотність, електроди порівняння та шкали кислотності. *Теорія і практика металургії*, 2022. Т. 137, №6. С. 75-84. ISSN 1028-2335.

13. Габ А.І., Шахнін Д.Б., Малишев В.В. та ін. Вивчення кислотно-основних властивостей боровмісних вольфраматних розплавів за рівноважних умов. *Металургія*, 2023. Вип. 1. С. 29-38 <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-1-01>.

14. Poignet J.-C., Fouletier J. Physico-Chemical Properties of Molten Salts. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics In book: "Materials Issues for Generation IV Systems", 2008. P. 523-536. DOI:10.1007/978-1-4020-8422-5\_26.

15. Sharma S., Ivanov A.S., Margulis C.J. A Brief Guide to the Structure of High-Temperature Molten Salts and Key Aspects Making Them Different from Their Low-Temperature Relatives, the Ionic Liquids. *J. Phys. Chem*, 2021. V. 125, Is. 24. P. 6359-6372 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01065>.

16. Ito, Y., Nishikiori T. Novel electrochemical reactions related to electrodeposition and electrochemical synthesis. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 2003. V. 39, Issue 1-2. P. 233-249. <https://doi.org/10.2298/JMMB0302233I>.

17. Malyshev V., Gab A., Survila A., Donath C., Neacsu E.I., Popescu A.M., Constantin V. Electroplating of Co-W and Co-Mo Alloys from  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  Ionic Melts. *Rev. Chim. (Bucharest)*. 2019. V. 70, Is. 3. P. 871-874. DOI:10.37358/RC.19.3.7023.10
18. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electrochemistry*, 2002. V. 32, No. 5. P. 573-579. DOI: 10.1023/A:1016544524468.

### References

1. Mann M., Shter G.E., Reisner G.M., Grad G.S. Synthesis of tungsten bronze powder and determination of its composition. *Journal of Materials Science*, 2007. V. 43. No. 3. P. 1010-1018.
2. Malyshev V.V. High-temperature electrochemistry and electrodeposition of IV-VIA metals and their compounds in ionic melts: monograph. Kyiv: "Ukraine" University, 2004. 326 p. ISBN: 966-7979-82-0.3. Lassner E., Schubert W.D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. Springer US: Imprint: Springer, Boston, MA. 1999.
4. Granqvist C.G. Handbook of inorganic electrochromic materials. ELSEVIER. Amsterdam - Lausanne - New York - Oxford - Shannon - Tokyo. 1995. 617 p. ISBN: 9780080532905.
5. Trasorras J.R.L. Tungsten, tungsten alloys, and tungsten compounds. Wolfe in book Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000 DOI:10.1002/14356007.a27\_229.pub2
6. Lekshmi I.C., Gayen A., Prasad V., Subramanyam S.V., Hegde M.S. Structure and electrical properties of sodium tungsten bronzes thin. *Materials Research Bulletin*, 2002. V. 37. Is. 11. P. 1815-1823. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00870-X](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00870-X)
7. Dey K.R. Alkali Metal Tungsten Bronzes: Structural and spectroscopic properties of pure and doped alkali metal tungsten bronzes. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2011. 144 p. ISBN-10: 3846595268 ISBN-13: 978-3846595268
8. Rahman S. Synthesis, Characterization and Structure-property Relationship of Alkali Metal Tungsten Bronzes. S. Rahman 2015. 228 p.
9. Guo J., Dong C., Yang L., Fu G. Crystal structure and electrical properties of new tungsten bronzes:  $\text{B}_x\text{WO}_3$  ( $0,01 \leq x \leq 0,08$ ). *Materials Research Bulletin*. 2007. V. 42, Is. 7. P. 1384-1389. DOI:10.1016/j.materresbull.2006.09.023
10. Raj S., Matsui H., Souma S., Sato T., Takahashi T., Chakraborty A., Sarma D. D., Mahadevan P., Oishi S., McCarroll W. H., Greenblatt M. Electronic structure of sodium tungsten bronzes  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev.* 2007. V.75, Is. 15. P. 155-116.
11. Simon A., Ravez J. Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials. *Comptes Rendus. Chimie*, 2006. V. 9, Is. 10, P. 1268-1276.
12. Malyshev V.V., Gab A.I., Shahnin D.B., Volyar R.M., Holovachev A.M. Gaseous oxygen electrodes in ionic melts: types, reversibility, reference electrodes and acidity scales. Theory and practice of metallurgy, 2022. Vol. 137, No. 6. WITH. 75-84. ISSN 1028-2335.
13. Gab A.I., Shahnin D.B., Malyshev V.V. etc. Study of acid-base properties of boron-containing tungstate melts under equilibrium conditions. *Metallurgy*, 2023. Vol. 1. S. 29-38 <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-1-01>.
14. Poignet J.-C., Fouletier J. Physico-Chemical Properties of Molten Salts. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics In book: "Materials Issues for Generation IV Systems", 2008. P. 523-536. DOI:10.1007/978-1-4020-8422-5\_26.
15. Sharma S., Ivanov A.S., Margulis C.J. A Brief Guide to the Structure of High-Temperature Molten Salts and Key Aspects Making Them Different from Their Low-Temperature Relatives, the Ionic Liquids. *J. Phys. Chem*, 2021. V. 125, Is. 24. P. 6359-6372 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01065>.
16. Ito, Y., Nishikiori T. Novel electrochemical reactions related to electrodeposition and electrochemical synthesis. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 2003. V. 39, Issue 1-2. P. 233-249. <https://doi.org/10.2298/JMMB0302233I>.
17. Malyshev V., Gab A., Survila A., Donath C., Neacsu E.I., Popescu A.M., Constantin V. Electroplating of Co-W and Co-Mo Alloys from  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  Ionic Melts. *Rev. Chim. (Bucharest)*. 2019. V. 70, Is. 3. P. 871-874. DOI:10.37358/RC.19.3.7023.10
18. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electrochemistry*, 2002. V. 32, No. 5. P. 573-579. DOI: 10.1023/A:1016544524468.

**Malyshev Viktor**, professor, doctor of chemical sciences, International European University, Kyiv.

**Shakhnin Dmytro**, associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor, International European University, Kyiv.

**Gab Angelina**, associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor, International European University, Kyiv.

### **STUDY OF ACID-BASE PROPERTIES OF TUNGSTEN-MOLYBDATE MELTS OF DIFFERENT CATION COMPOSITION UNDER EQUILIBRIUM CONDITIONS**

Due to their important properties, molybdenum and tungsten oxides and bronzes of different stoichiometric composition are widely used in various fields of science and technology. Melts based on tungstates and molybdates of alkaline and alkaline earth metals have practical applications for obtaining these materials. According to modern views, molybdenum and tungsten bronzes of alkaline and alkaline earth metals are solid solutions of the entry of these metals into tungsten (molybdenum) (VI) oxide.

Obtaining these bronzes is carried out by chemical and electrochemical methods of synthesis. Electrochemical cells with oxygen indicator electrodes and reference electrodes are used to study changes in the activity of oxygen ions in the tungstate melt. The experimental change in the potentials of the oxygen electrode in case of addition of oxygen ion acceptors in the form of molybdates and tungstates of alkali or alkaline earth metals is explained by the proposed model of the ionic composition of the melt taking into account the formation of cationized complexes involving alkali and alkaline earth metals. Mathematical calculations of potential values of oxygen electrodes make it possible to predict the composition (number of cations) of cationized complexes. Cations  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  interact with molybdate and tungstate anions to form the corresponding cationized complexes. The ability to form complexes increases with an increase in the specific charge of the cation.

The production of molybdenum and tungsten bronzes of different compositions is determined by the possibility of changing the electroreduction potential of molybdenum and tungsten compounds, and in the case of high-temperature electrochemical synthesis, by the possibility of their displacement and combination with the potential of the second component of the synthesis.

**Key words:** tungstate-molybdate melts, acid-base properties, cationic composition of the melt, cationized complexes, molybdenum and tungsten bronzes, refractory compounds.

УДК 621.35:669.331

<https://doi.org/10.26661/2071-3789-2024-1-2-03>

**Малишев Віктор Володимирович**, професор, доктор хімічних наук, Приватний заклад вищої освіти "Міжнародний Європейський університет", м. Київ, ORCID: 0000-0003-2756-3236

**Шахнін Дмитро Борисович**, доцент, кандидат хімічних наук, доцент, Приватний заклад вищої освіти "Міжнародний Європейський університет", м. Київ, ORCID: 0000-0001-9657-8621

**Габ Ангеліна Іванівна**, доцент, кандидат хімічних наук, доцент, Приватний заклад вищої освіти "Міжнародний Європейський університет", м. Київ, ORCID: 0000-0003-3162-7159

**Скачкова Ксенія Євгеніївна**, здобувач, Київський національний університет культури, м. Київ

## МАРКЕТИГОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ СВІТОВОГО РИНКУ ТИТАНУ

Світовий ринок титану охоплює видобуток, обробку та використання титану. Розширення ринку залежить від стрімкого зростання попиту в галузях промисловості, пов'язаних з аерокосмонавтикою та авіацією. Логістичний ланцюжок постачання охоплює видобуток титанових руд з подальшою їх переробкою на титан і його сплави. На динаміку ринку, ціну і доступність титану впливають геополітичні фактори, технологічні інновації та сектори кінцевих споживачів.

Наведено загальну характеристику, чинники зростання та обмеження світового ринку титану. Оцінено природні запаси родовищ титанових руд та вказано придатні для розробки. Наведено ознаки світового ринку сполук титану та розподіл запасів титанових руд за країнами світу. Надано відомості щодо найбільших країн-виробників титану та титанових сплавів.

Наведено сегментацію світового ринку титану за географічними регіонами, типом продукту, мікроструктурою сплавів титану та кінцевим користувачем.

Виявлено фактори, що визначають значну волатильність цін на металевий титан. Визначено ключових «гравців» світового ринку титану.

Ключові слова: світовий ринок титану, маркетингові дослідження, чинники зростання, обмеження, родовища титанових руд, ціноутворення.

*Вступ.* Титан – метал, який найчастіше використовують у виробництві високоміцних, корозійно- і термостійких сплавів для аерокосмічної та оборонної промисловості. Значні витрати на виробництво титану поки гальмують зростання його застосування порівняно з традиційними металами ринку. За поширеністю в земній корі (0,6%) титан посідає четверте місце після заліза, магнію та алюмінію. Через високу вартість [1, 2] він залишається «екзотичним», що не дає змоги металу повністю розкрити його потенціал використання. Виробництво металевого титану [3] стикається з низкою проблем, зокрема з застарілою технологією виробництва, високими затратами енергії та втратами матеріалу. Традиційні метали поступаються титану механічними та хімічними характеристиками. Унікальні властивості титану можуть йому дати змогу замінити традиційні метали і сплави, зокрема сталь і алюміній, у багатьох сферах застосування.

Значення титану в аерокосмічній галузі визначається його сумісністю з полімером, армованим вуглецевим волокном – важливим компонентом дизайну сучасних літаків. Швидкість теплового розширення титану ідеально відповідає сучасним композитам, роблячи титан оптимальним матеріалом для інтерфейсу. Як приклад, можна навести літак Boeing 787 Dreamliner, який містить 15% титану за масою (на 5% більше, ніж у сталі) [4].

В огляді [5] відмічається, що запропоновано безліч різних технологій для виробництва титанового порошку і металевого титану. Але значна частина з них знаходиться

на різних стадіях розробки, маючи на меті досягнення недорогої альтернативи процесу Кролла для виробництва первинного металевий титану. Термохімічні процеси на основі хлоридних сполук, такі як процеси Кролла і Хантера, є періодичними і потребують високоякісного природного рутилу або поліпшеного синтетичного шлаку. Значний інтерес для розробки мають процес Армстронга і процес FFC Cambridge. Перший являє собою безперервний процес відновлення титан хлориду натрієм або магнієм, другий – різні електрохімічні методи, за допомогою яких титан діоксид перетворюють в розплавленій солі на металевий титан. Нещодавно розроблено метод (HAMR процес), що ґрунтується на дестабілізації системи титан – кисень шляхом використання водню як тимчасового легувального елементу під час термічного відновлення титан діоксиду магнієм. Проте, порівняно з процесом Кролла, технології за цими процесами знаходяться на стадії початкового впровадження. Очікується, що мине тривалий час, перш ніж який-небудь новий процес буде впроваджено в комерційне виробництво і він зможе конкурувати з процесом Кролла.

*Метою роботи є виявлення закономірностей розвитку світового ринку титану й відслідковування сучасних тенденцій та інновацій його розвитку.*

*Методика здійснення дослідження.* При дослідженні були використані такі наукові методи: метод пошуку літературних даних з досліджуваної тематики; метод аналізу літературних джерел; порівняльний аналіз різних методичних підходів; контент-аналіз документів; метод систематизації та класифікації при проведенні дослідження щодо досягнень сучасної науки в галузі виробництва.

*Результати та їх обговорення.*

*Загальна характеристика, чинники зростання та обмеження світового ринку титану.* Світовий ринок титану є економічним сектором, що охоплює видобуток, обробку та використання титану. Цьому металу притамане чудове співвідношення міцності до маси, стійкість до корозії та здатність витримувати високі температури. Він знаходить широке застосування в аерокосмічній та оборонній галузях, у медицині та різних галузях промисловості. Розширення ринку, насамперед, залежить від стрімкого попиту в галузях промисловості, пов'язаних з аерокосмонавтикою та авіацією. Логістичний ланцюжок постачання охоплює видобуток титанових руд, головним чином ільменіту та рутилу, з подальшою переробкою на титан і титанові сплави. На динаміку ринку, ціну і доступність титану впливають геополітичні фактори, технологічні інновації та сектори кінцевих споживачів [1-3].

Родовища титану величезні і поточні оцінки припускають, що світові запаси становлять 650 млрд. тонн титан діоксиду [5]. Придатні для розробки родовища знаходяться в Південній Африці, Австралії, Канаді, Норвегії та Україні. За розподілом запасів титанових руд у світі провідні місця належать Австралії (32%), Південній Африці (13%), США (12%) (рис. 1).

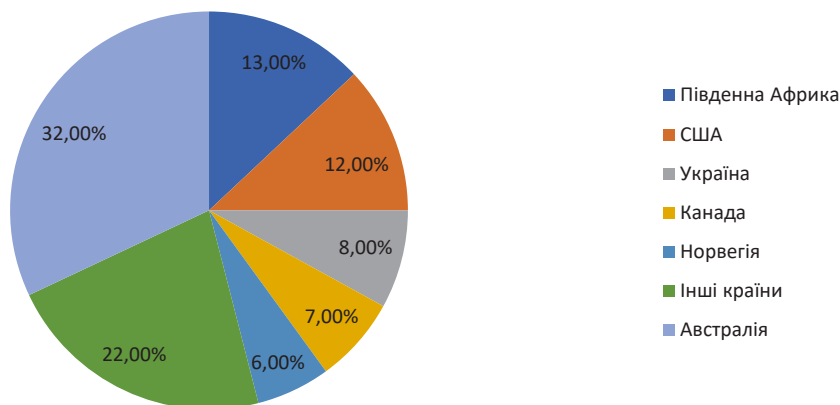


Рисунок 1 – Розподіл запасів титанових руд у світі, % [5]

Важливими ознаками світового ринку сполук титану є:

- близько 90% титану отримують з ільменіту;
- основними споживачами титанових мінеральних концентратів є Північна Америка та Азія;

- глобальний попит на титанові мінеральні концентрати здебільшого залежить від виробництва пігментів на основі титан діоксиду;
- розвиток ринку металевого титану визначається аерокосмічною галуззю (близько 70% усього виробленого металу використовують у цій сфері застосування);
- очікується, що виробництво титанових концентратів зросте, оскільки підвищиться попит використання титану та його сполук у пігментній та аерокосмічній промисловості.

Більше половини запасів титану знаходиться в Китаї, Австралії та Індії (рис. 2).

Найбільшою країною-виробником титану в світі станом на 2023 рік є Китай. Величезна площа цієї країни та прагнення до технологічного прогресу роблять її світовим лідером у багатьох галузях, і титанова промисловість не є винятком. З річним видобутком близько 120000 тонн [7], Китай, безперечно, є провідним світовим виробником титану. Попит на титан у цій країні значною мірою зумовлений бумом у певних галузях промисловості, включаючи аерокосмічну та військову.

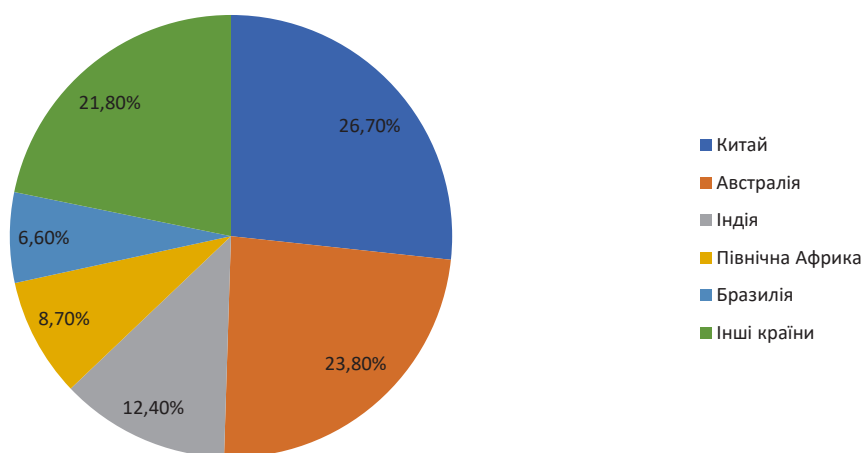


Рисунок 2 – Розподіл запасів ільменітових руд у світі, % [6]

Японія є світовим лідером у виробництві високоякісних титанових сплавів, необхідних для використання в медицині, аерокосмічній промисловості та подібних галузях. Вона також є другим у світі виробником титану з річним видобутком близько 35000 тонн [7].

З річним видобутком близько 27 000 тонн росія є третім у світі виробником титану. Велика частина видобутку в цій країні обумовлена значними запасами титану, особливо в Уральських горах і навколо Кольського півострова.

Незважаючи на те, що Казахстан все ще є новою силою у світовій титановій промисловості, порівняно з іншими країнами, він є важливим виробником із щорічним видобутком приблизно 16 000 тонн.

Серед інших країн, які постачають значні обсяги титану до світового видобутку, входять Україна, Саудівська Аравія, Індія, Мозамбік, Австралія та Південна Африка.

У 2023 році обсяг світового титанового ринку оцінювався в 27,91 млрд. дол. США. Очікується, що його дохід буде зростати з середнім сукупним темпом зростання (ССТЗ) 6,2% у період з 2024 по 2030 рік, досягнувши майже 42,52 млрд. дол. до 2030 року [4]. Світовий ринок титану демонструє стійку тенденцію до зростання з перевищенням річного обсягу споживання в 70 000 тонн в період 2019 – 2023 роки.

В дослідженні [8] наведено майже аналогічні дані. Обсяг світового ринку титану в 2022 році досяг 25,20 млрд. дол. США і за очікуваннями до 2032 року сягне приблизно 47,08 млрд. дол. з ССТЗ 6,5% протягом прогнозованого періоду з 2023 по 2032 рік (рис. 3).

Ключовими висновками щодо стану та розвитку світового ринку титану є:

- у 2022 році на Азійсько-Тихоокеанський регіон припало понад 43% доходу ринку;
- за оцінками, регіон Північна Америка буде характеризуватися найбільшим ССТЗ в період 2023–2032 роки;

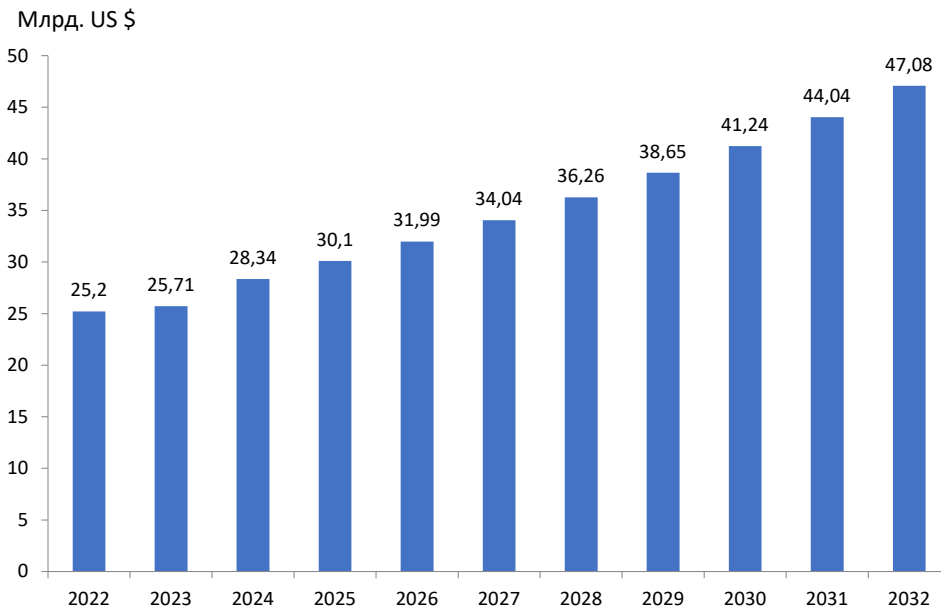


Рисунок 3 – Об'єм світового ринку титану [8]

- за мікроструктурою сегмент альфа- та альфаподібних сплавів мав найбільшу частку ринку у 38% у 2022 році;
- очікується, що сегмент бета-сплавів потужно зростатиме з ССТЗ 7,8% в період 2023-2032 роки;
- за галуззю кінцевого споживача у 2022 році сегменту автомобілебудування та суднобудування належала найбільша ринкова частка 26%.

Світовий титановий ринок відчуває значне зростання за наступними чинниками:

- зрослі потреби аерокосмічного та авіаційного секторів – надзвичайні якості титану позиціонують його як матеріал для компонентів літаків та космічних кораблів;
- розширення світової туристичної індустрії – призводить до постійного попиту на передові довговічні матеріали;
- потреби оборонного сектору – міцність і стійкість титану роблять його безцінним для виробництва військових транспортних засобів, броні, військових кораблів і компонентів для найсучаснішої зброї; у складному геополітичному ландшафті країни виділяють значні ресурси на вдосконалення своєї оборонної інфраструктури;
- перспективність використання титану як матеріалу імплантів – надзвичайна біосумісність і корозійна стійкість титану роблять його одним з найкращих матеріалів для виготовлення різноманітних медичних імплантів, починаючи від заміни кульшових і колінних суглобів до зубних протезів і хірургічних інструментів;
- попит на титан у секторі охорони здоров'я – оскільки населення світу невпинно старіє, а медичні технології безперервно розвиваються, попит на титан у секторі охорони здоров'я зростає;
- незамінність титану у багатьох галузях промислового застосування – стійкість до корозії та високих температур роблять його незамінним у будівництві хімічного технологічного обладнання, теплообмінників і опріснювальних установок;
- підвищена екологічна свідомість людства – подовжений термін служби та можливість вторинної переробки титану зумовлюють забезпечення екологічних вимог;
- зростання використання альтернативних джерел енергії, зокрема енергії вітру та сонця – надзвичайна стійкість титану до корозії та його співвідношення міцності до маси (на 40% легше, але такий же міцний як високоміцна сталь) роблять його одним з найкращих матеріалів для основних компонентів у технологіях відновлюваної енергетики; зокрема, переваги титану при виробництві легких, пружних і стійких до корозії



деталей, таких як лопаті, кріплення та коробки передач використовують для виготовлення вітрових турбін;

- постійні наукові дослідження і розробки – сприяння підвищенню ефективності та зниженню витрат виробництва, розробка альтернативних методів одержання титану та його сполук;
- збільшення інвестицій у розвиток інфраструктури, особливо в країнах з економікою, що розвивається – підтвердження надійності перспектив зростання;
- стратегічні партнерства та спільна участь в ланцюжку вартості титану – додаткові можливості для розширення ринку та інновацій.

Незважаючи на свої переваги, світовий ринок титану стикається з деякими обмеженнями та проблемами. Одним із обмежень є доступність високоякісної руди преміум-класу. Це є суттєвою перешкодою для ринку титану. Якість руди значно впливає на ефективність та економічність видобутку титану. Руда найвищої якості має підвищений вміст діоксиду титану та знижений вміст домішок, що спрощує процес переробки та дає більш бажаний кінцевий продукт. Однак джерела такої високоякісної руди є дефіцитними та часто розкидані по різних регіонах, що створює логістичні складнощі у забезпеченні узгодженого ланцюжка поставок. Залежність від низької якості руди вимагає складних і енергоємних процедур очищення для видалення домішок, що призводить до збільшення виробничих витрат. Відповідно, вартість титанових виробів різко зростає, обмежуючи їх конкурентоспроможність на ринку.

Однією з проблем є високі витрати на виробництво, насамперед через енергоємні процеси видобутку та переробки титану. Вразливість ланцюга постачання та геополітична напруженість, що впливає на доступ до сировини і торговельні шляхи, також створює значні обмеження. Більше того, регуляторні бар'єри та проблеми з навколишнім середовищем, пов'язані з видобутком і переробкою титану, впливають на експлуатаційну доцільність і ускладнюють ринкову динаміку, перешкоджаючи широкому застосуванню в економічно чутливих галузях.

*Сегментація світового ринку титану за географічними регіонами.* Обсяг ринку титану в найбільшому за доходом серед географічних регіонів – Азійсько-Тихоокеанському у 2022 році оцінювали в 10,48 млрд. дол. США і очікується, що до 2032 року він досягне 20,06 млрд. дол. із ССТЗ 6,4% в період 2023-2032 роки (рис. 4).

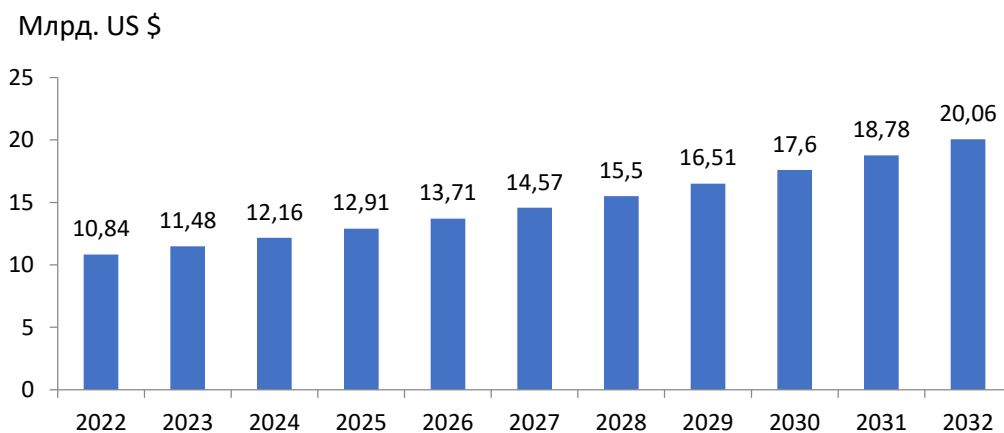


Рисунок 4 – Об'єм титанового ринку Азійсько-Тихоокеанського регіону [8]

Серед географічних регіонів Азійсько-Тихоокеанський мав найбільшу частку доходу понад 43% у 2022 році (рис. 5). Цей регіон домінує на світовому титановому ринку завдяки кільком факторам:

- у регіоні розташовані основні виробники та споживачі титану (причому Китай лідирує як за виробництвом, так і за попитом);
- розвиток аерокосмічного, автомобільного та промислового секторів у таких країнах, як Китай та Індія, збільшив використання титану;

- розширення інфраструктурних проєктів Азійсько-Тихоокеанського регіону та посилення уваги до екологічних методів збільшили попит на титан у будівництві та навколишньому середовищі;
- економічне зростання регіону в поєднанні зі зростанням середнього класу ще більше сприяло підвищенню попиту на титан у споживчих товарах, зміцнюючи його значну частку на світовому ринку;
- державна політика країн, технологічні досягнення й інвестиції в наукові дослідження та розробки.

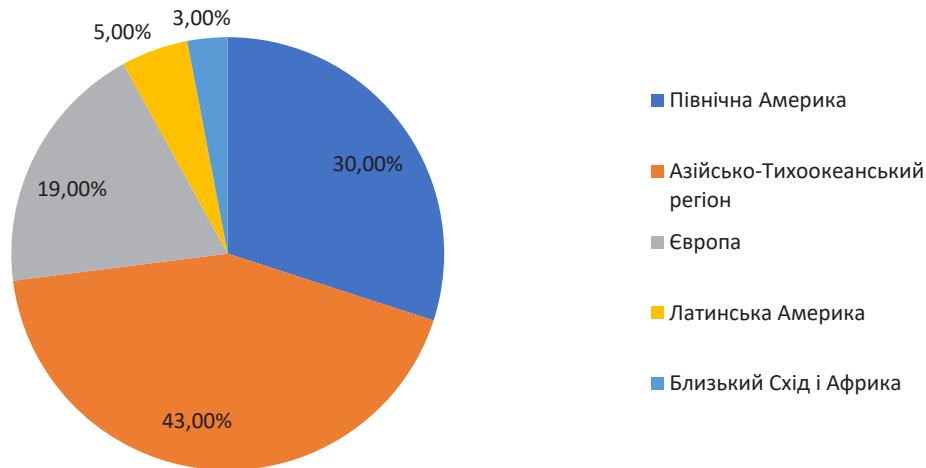


Рисунок 5 – Сегментація світового ринку титану за географічними регіонами (2022 р.), % [8]

Серед Азійсько-Тихоокеанських країн у 2023 році безумовним лідером був Китай з часткою доходу майже 50%. Індія мала частку доходу 27,8%, Японія – 18,5%. На ці три країни припадало 90,9% доходу Азійсько-Тихоокеанського регіону (рис. 6).

За оцінками експертів [8, 9] найшвидші ССТЗ будуть спостерігатися у регіоні Північна Америка з кількох причин:

- регіон є потужним аерокосмічним і оборонним сектором, який є основним споживачем титану;
- передова індустрія охорони здоров'я Північної Америки покладає великі надії на титан для медичних імплантів;
- добре налагоджена виробнича інфраструктура континенту та технологічний прогрес у виробництві титану сприяють його домінуванню;
- акцент на стійкості та екологічно чистих методах узгоджується з придатністю титану до вторинної переробки, сприяючи його використанню в різних сферах застосування.

Ці фактори разом позиціонують Північну Америку як одного з ключових «гравців» на світовому ринку титану.

Отримані з використанням даних [8] (рис. 5) результати сегментного аналізу світового ринку титану за географічними регіонами практично співпадають з отриманими з використанням даних [9] (рис. 7). Провідна позиція на ринку відповідала Азійсько-Тихоокеанському регіону з часткою 38,5%. Значні частки ринку належали регіонам Північна Америка (31,6%) та Європа (21,7%). Разом частки Центральної і Південної Америки та Близького Сходу і Африки становили 8,2%.

Узагальнення результатів досліджень [4, 5, 7–9] дозволяє виокремити тенденції ринку титану різних географічних регіонів. Ринок титану в США значно зріс, оскільки авіаперевезення стали популярним видом транспорту у світі, що призвело до збільшення кількості авіапасажирів у країні. Це, у свою чергу, збільшило попит на літаки, що зумовило зростання авіаційної промисловості.

Титановий ринок Азійсько-Тихоокеанського регіону домінував у світовій промисловості та становив понад 43,0% доходу світового ринку в 2023 році. Очікується, що

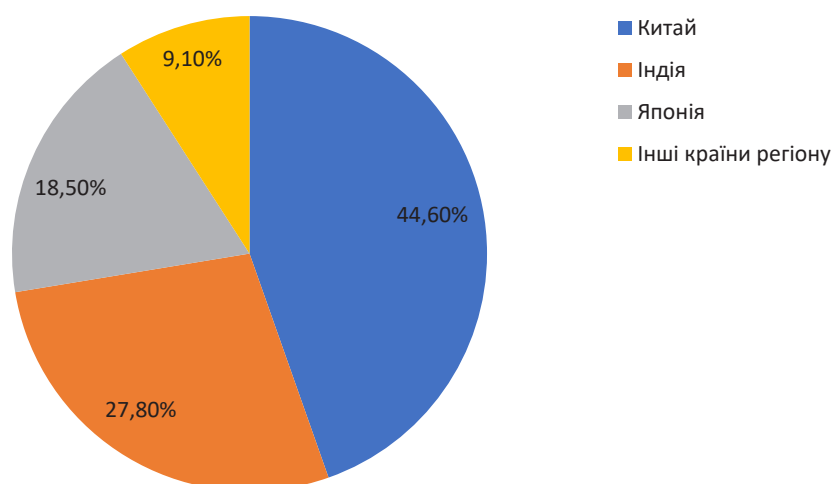


Рисунок 6 – Сегментація Азійсько-Тихоокеанського ринку титану за країнами регіону [4]

це продовжуватиметься протягом прогнозованого періоду завдяки швидкій індустріалізації та розвитку інфраструктури в таких країнах, як Китай та Індія. Зростаючий попит на титан в аерокосмічній, та інших галузях промисловості у поєднанні з наявністю великих виробників титану в регіоні зміцнили позицію Азійсько-Тихоокеанського регіону як найбільшого і такого, що найшвидше зростає, ринку металевого титану.

На титановому ринку Європи домінує Іспанія завдяки збільшенню використання титанових компонентів у різних галузях промисловості. Згідно з даними Міжнародного торгового агентства, високорозвинена авіаційна промисловість Іспанії пропонує значний потенціал для зростання аерокосмічного бізнесу США, оскільки більшість аерокосмічної продукції для США закуповується в Іспанії.

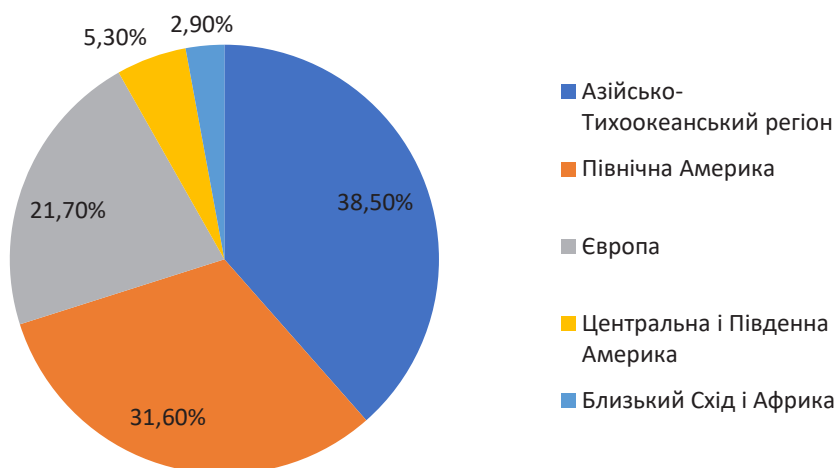


Рисунок 7 – Сегментація світового ринку титану за географічними регіонами [9]

*Сегментація світового ринку титану за типом продукту.* За даними [4] у 2023 році сегмент титан діоксиду мав ринкову частку 64,9%, а сегмент титану металевого – 35,1%. (рис. 8).

Титан діоксид домінує в сегменті типів продуктів світового титанового ринку завдяки його різноманітності та широкому застосуванню. Будучи високоефективним білим пігментом, він є невід'ємною частиною таких галузей промисловості, як фарби, покриття, пластмаси та папір, забезпечуючи чудову непрозорість і яскравість. Косметична промисловість використовує титан діоксид для захисту від УФ-променів у

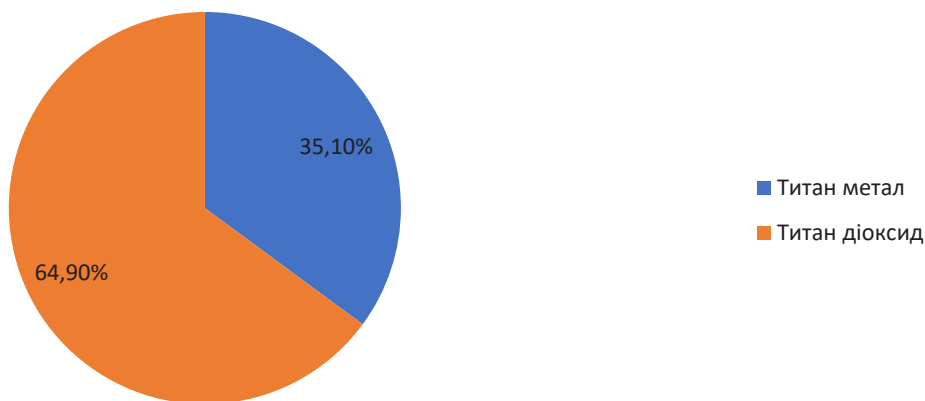


Рисунок 8 – Сегментація світового ринку титану за типом продукту (2023 р.), % [4]

сонцезахисних кремах і засобах особистої гігієни. Широка та різноманітна його корисність у поєднанні з економічною ефективністю та важливою роллю в різних секторах позиціонує його як продукт із високим попитом, який виробляють у великих обсягах, що значно сприяє його домінуванню в сегменті типів продукції титанового ринку.

*Сегментація світового ринку титану за мікроструктурою сплавів титану.* Відповідно до мікроструктури, частка альфа- та альфаподібних сплавів титану у 2022 році склала 43% доходу [9]. Цей сегмент забезпечує значне зростання на ринку титану завдяки своїм унікальним характеристикам мікроструктури зазначених сплавів. Ці сплави складаються здебільшого з альфа-фази, яка надає високу міцність, стійкість до корозії та здатність витримувати високі температури. Їхня мікроструктура забезпечує оптимальну продуктивність в аерокосмічних застосуваннях, де легкість та міцність матеріалів мають вирішальне значення. Крім того, ці сплави знаходять застосування в таких критичних галузях промисловості, як медичні імпланти і хімічна обробка, завдяки своїй біосумісності та стійкості до корозійних середовищ. Їхні мікроструктурні властивості роблять альфа- та альфаподібні сплави визначальними на ринку.

Очікується, що сегмент бета-сплавів буде зростати з ССТЗ 7,8% протягом прогнозованого періоду з 2022 по 2030 рік [9]. Зростання цього сегменту зумовлено особливою мікроструктурою, що забезпечує баланс властивостей – високу міцність, хорошу здатність до формування та стійкість до корозії. Ця мікроструктура забезпечує різноманітне застосування в таких галузях, як аерокосмічна, автомобільна та медична. Здатність адаптувати мікроструктуру бета-сплавів за допомогою термічної обробки ще більше покращує їхні експлуатаційні характеристики. Як наслідок, бета-сплави використовують у критичних компонентах літаків, медичних імплантах і різноманітних інженерних застосуваннях.

*Сегментація світового ринку титану за кінцевим користувачем.* За даними [5] у 2019 році аерокосмічний та авіаційний сегмент мав найбільшу ринкову частку 56%. Частка сегменту промисловості становила 26%. Наступні позиції належали сегменту оборонної промисловості (7%), медицині (4%) та інших галузей застосування (7%).

У 2022 році автомобільний і суднобудівний сегмент мав найбільшу ринкову частку 38% [8]. Домінування цього сегменту на світовому ринку титану можна пояснити особливим попитом на матеріали, які поєднують міцність, легкість і стійкість до корозії. Виняткові якості титану позиціонують його як важливий матеріал, дозволяючи зменшити вагу автомобіля для підвищення ефективності використання палива в автомобільному секторі, Використання титану також сприяє підвищенню довговічності і міцності морських суден.

В автомобільній сфері суворі вимоги стандартів викидів шкідливих речовин задовольняються завдяки інтеграції титану у вихлопні системи та легкі структурні компоненти. У суднобудуванні використання титану в таких критичних елементах, як гвинти, забезпечує стійкість до корозійної морської води, що зрештою знижує витрати на технічне обслуговування. Ці фактори підкреслюють переважну присутність титану в зазначених секторах кінцевих споживачів.

Прогнозується, що сегмент «інші», який включає галузі застосування за виключенням аерокосмічної, автомобілебудівної та суднобудівної, хімічної галузей, енергетичного використання та опріснення, зростатиме найшвидшими темпами протягом прогнозованого періоду. Цей сегмент займає значну частку на ринку титану завдяки різноманітним застосуванням і універсальності. Він охоплює широкий спектр галузей промисловості, таких як хімічна обробка, виробництво електроенергії та автомобілебудування, які використовують титан через його стійкість до корозії, міцність і довговічність. Крім того, нові сфери застосування в альтернативній енергетиці, екологічних технологіях і споживчих товарах ще більше сприяють зростанню частки цього сегменту.

На основі даних дослідження [9] можна здійснити сегментний аналіз світового ринку титану за кінцевим користувачем за іншим переліком сегментів. Найбільша частка доходу ринку в 2022 році належала аерокосмічній та оборонній галузі – 38,87%. Частки інших галузей становили, %: промисловість – 19,07; захисні покриття – 8,69; охорона здоров'я – 5,89; споживчі товари – 4,9; інші галузі – 22,58 (рис. 9). За прогнозами частки сегментів аерокосмічної та оборонної галузі, промисловості, споживчих товарів зростуть у 2030 році до 42,9%, 19,2% і 5,1% відповідно.

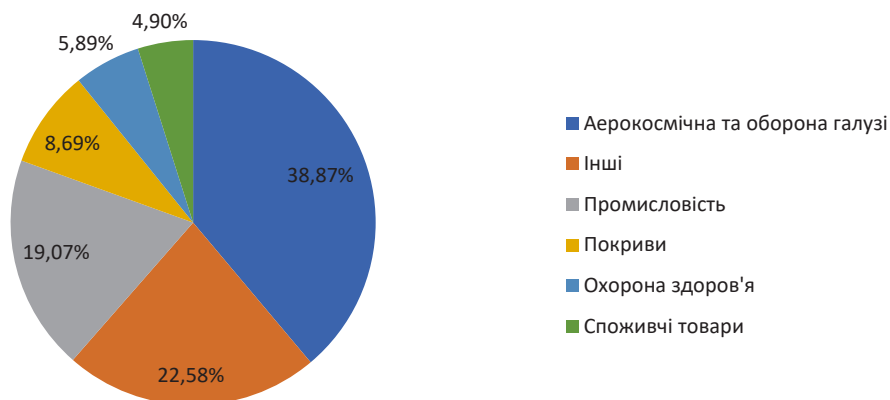


Рисунок 9 – Сегментація світового ринку титану за кінцевим користувачем (2022 р.), % [9]

Зросла залежність від титану в аерокосмічному секторі є однією з головних причин зростання ринку титану. Аерокосмічний експорт безпосередньо пов'язаний з ринком титану через широке використання цього металу в аерокосмічній промисловості. У 2022 році Сполучені Штати Америки як головний «гравець» в аерокосмічному експорті зробили значний внесок у світовий ринок титану. Оскільки аерокосмічний експорт зростає завдяки таким компаніям, як Boeing і Lockheed Martin, підвищується попит на титан у виробництві літаків. Тісний зв'язок між аерокосмічним експортом і ринком титану підкреслює важливу роль цього металу в задоволенні потреб аерокосмічного сектору і в ланцюжку постачання галузі. Провідні країни за обсягом аерокосмічного експорту в 2022 році розмістились у такій послідовності: США – 102,8 млрд. дол.; Франція – 32,8; Німеччина – 29,2; Великобританія – 13,2; Канада – 10,1; Китай – 5,6; Італія – 5,4, Іспанія – 5,1 [4].

Симбіотичні відношення, за якими досягнення в одній галузі посилюють процвітання іншої, сприяючи інноваціям та сталому розвитку в обох секторах також існують між автомобільною та титановою промисловостями. Ескалація попиту на титан пояснюється його дедалі більшою інтеграцією в різні компоненти виробниками автомобілів. Титан є перспективним матеріалом для різноманітних застосувань в автомобільному секторі, починаючи від компонентів двигуна і закінчуючи легкими конструкційними елементами. Перехід промисловості на більш економічні та екологічно стійкі транспортні засоби також стимулює використання титану. Його застосування допомагає зменшити загальну вагу автомобіля, сприяючи покращенню паливної ефективності та зниженню викидів. Це узгоджується з глобальними зусиллями щодо розв'язання екологічних проблем і відповідності сучасним нормативним стандартам.

На основі результатів дослідження [4] здійснено сегментацію світового ринку титану за кінцевим споживачем за іншими галузями застосування, ніж ураховані в дослідженнях [8, 9]. Аерокосмічна галузь та морський транспорт у 2023 році домінували на ринку титану та були найбільшим сегментом галузі застосування металевого титану з часткою ринку 37,4% (рис. 10).

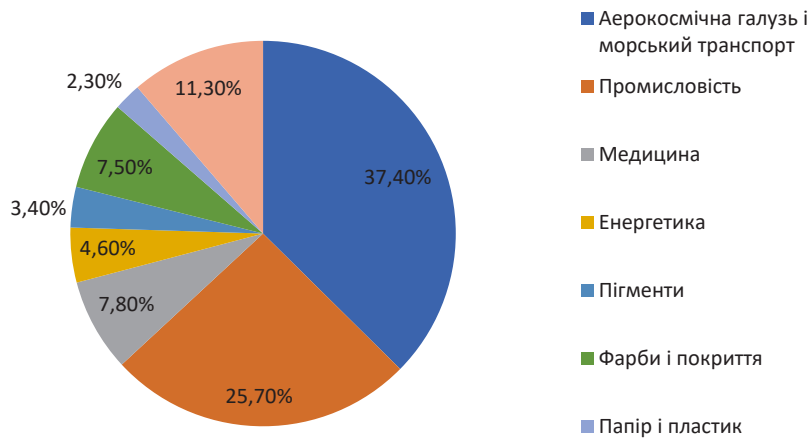


Рисунок 10 – Сегментація світового ринку титану за кінцевим споживачем [4]

Металевий титан здебільшого використовують у виробництві турбінних двигунів, окрім корпусів літаків та інших компонентів. У турбінних двигунах титан застосовують для виготовлення таких компонентів, як впускні корпуси, лопатки компресора, диски та втулки, а також вставки та ущільнення. Суттєва частка (25,7%) належала сегменту промисловості, частки в межах 4,6-7,8% – сегментам: медицина, фарби і покриття, енергетика.

Значна частка сегменту фарби і покриття визначалась важливістю титан діоксиду як ідеального білого пігменту. Він дає змогу отримати інтенсивний білий колір та підвищує якість фарб і покриттів завдяки своєму високому показнику заломлення та прозорості для видимого світла.

Пластмасова промисловість є одним із багатьох секторів, які широко використовують титан діоксид. Він має здатність зафарбовувати висококонтрастну основу, що застосовують у виробництві пластмас. Його додавання підвищує термо-, атмосферо- і світлостійкість виробів з полівінілхлориду, захищаючи їх від УФ-променів.

*Ціноутворення та ключові «гравці» світового ринку титану.* Світовий ринок титану стикається зі значними проблемами через притаманну нестабільність цін на метал. Непередбачувані ціни на титан та їх коливання створюють перешкоди для сталого зростання ринку. Складний і енергоємний процес видобутку, насамперед за способом Кролла, впливає на витрати виробництва. Крім того, ринок чутливий до коливань попиту в таких ключових галузях, як аерокосмічна промисловість, на який впливають економічні умови та геополітичні події. Обмежені глобальні виробничі потужності та концентрована база постачальників сприяють невизначеності з боку пропозиції.

Інвестори та виробники в галузях, що залежать від титану, стикаються з проблемою ефективного планування та бюджетування через коливання цін. Нестабільність призводить до збільшення витрат виробництва, що впливає на норму прибутку та перешкоджає довгостроковим інвестиціям. Як наслідок, зацікавлені сторони титанового ринку стикаються з труднощами в прийнятті стратегічних рішень, більше вагаючись щодо зобов'язань за великомасштабними проєктами або контрактами. Розв'язання цих проблем вимагає поєднання підвищення ефективності виробництва, диверсифікації джерел постачання та стратегічного управління ризиками для стабілізації цін і сприяння стійкому зростанню титанового ринку.

Протягом останніх років на ринку спостерігалася значна волатильність цін, спричинена багатьма факторами. У 2022 році ціни на металевий титан різко зросли через збої в

ланцюжках поставок, спричинені війною, розпочатою росією проти України, оскільки росія є великим експортером титану. Однак у 2023 році ціни демонстрували регіональні відмінності: азійські ринки залишалися відносно стабільними, тоді як європейські зіткнулися з проблемами пропозиції. У майбутньому очікується, що ринок продовжуватиме відчувати коливання цін під впливом темпів відновлення світової економіки, змін у торговельній політиці та прогресу в технологіях видобутку і переробки, а також все більшому застосуванню легких матеріалів у таких галузях, як автомобілебудування та відновлювана енергетика. За даними [9] в 2023 році світові ціни на титан коливались від 5,07 до 8,18 дол./кг.

У дослідженнях [8, 9] визначено ключових «гравців» світового ринку титану. До них, зокрема, входять TiFast S.r.l. і Toho Titanium Co., Ltd. TiFast S.r.l. є відомим гравцем на титановому ринку, що спеціалізується на виробництві та дистрибуції високоякісних титанових виробів у всьому світі. Використовуючи передові виробничі процеси та прагнення до інновацій, TiFast обслуговує різноманітні галузі промисловості, включаючи аерокосмічний, медичний та промисловий сектори. Роблячи сильний акцент на точному проєктуванні та задоволенні клієнтів, TiFast продовжує залишатися провідним партнером у титановій промисловості.

Toho Titanium Co., Ltd. є провідним виробником титанового ринку, відомим своїм великим досвідом і передовими технологіями у виробництві титану. Обслуговуючи широкий спектр галузей, таких як аерокосмічна, автомобільна та хімічна промисловість, компанія прагне постачати високоякісні титанові вироби, які відповідають суворим світовим стандартам, з акцентом на стійкість.

Найбільша частка ринку належить провідним компаніям титанового ринку, які визначають галузеві тенденції, а саме ATI Materials; TiFast s.r.l.; Titanium Metals Corporation; Toho Titanium Co., Ltd; ВАТ Усть-Каменогорський титаново-магнієвий комбінат (УКТМЗ); Hermith GmbH.

#### *Висновки.*

1. Світовий ринок титану є економічним сектором, що охоплює видобуток, обробку та його використання. На динаміку ринку, ціну і доступність титану впливають геополітичні фактори, технологічні інновації та сектори кінцевих споживачів. Визначено чинники зростання світового ринку титану, його переваги, обмеження та проблеми.

2. Найбільшою країною-виробником титану в світі станом на 2023 рік з річним видобутком близько 120000 тонн є Китай. Японія є світовим лідером у виробництві високоякісних титанових сплавів, а також другим у світі виробником титану з річним видобутком близько 35000 тонн.

3. У сегментації світового ринку титану за географічними регіонами провідне місце у 2022 році належало сегменту Азійсько-Тихоокеанському регіону з часткою доходу понад 43%, за мікроструктурою сплавів титану – сегменту альфа- та альфаподібних сплавів титану (43%), за типом продукту у 2023 році – сегменту титан діоксиду (64,9%), за кінцевим користувачем – автомобільному і суднобудівному сегменту (38%).

4. Світовому ринку титану притаманні значні проблеми, пов'язані з нестабільністю цін на метал, значною енергоємністю основного процесу отримання титану, чутливістю до коливань попиту в ключових галузях промисловості, економічними умовами та геополітичними подіями.

#### **Бібліографічний перелік**

1. Sibus H. Titanium and titanium alloys – from raw material to semi-finished products. Adv. Eng. Mater. 2003. V. 5. P. 393-398. DOI:10.1002/adem.200310092.

2. Leyens C., Peters M. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2003. 513 p. DOI:10.1002/3527602119.

3. Cui C., Hu B., Zhao L., Liu S. Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. Mater. Des. 2011. V. 32, No. 3. P. 1684-1691. DOI:10.1016/j.matdes.2010.09.011.

4. Titanium Market: Global Industry Analysis and Forecast (2024-2030) [Електронний ресурс] : [Веб-сайт]. Режим доступу: <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/titanium-market/126890/> (дата звернення 27.09.2024) – Назва з екрана.

5. El Khalloufi M., Drevelle O., Soucy G. Titanium: an overview of resources and production methods. Minerals. 2021. V. 11, No. 12. P. 1425-1445. <https://doi.org/10.3390/min11121425>.

6. Titanium and Compounds: 2024 World Market Review and Forecast to 2033 [Електронний ресурс] : [Веб-сайт]. Режим доступу: <https://mcgroup.co.uk/researches/titanium> (дата звернення 27.09.2024) – Назва з екрана.

7. Titanium Production by Country 2024 [Електронний ресурс] : [Веб-сайт]. Режим доступу: <https://worldpopulationreview.com/country-rankings/titanium-production-by-country> (дата звернення 27.09.2024) – Назва з екрана.

8. Titanium Market Size, Share, and Trends 2024 to 2034 [Електронний ресурс] : [Веб-сайт]. Режим доступу: <https://www.precedenceresearch.com/titanium-market> (дата звернення 27.09.2024) – Назва з екрана.

9. Titanium Market Size, Share & Trends Analysis Report [Електронний ресурс] : [Веб-сайт]. Режим доступу: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/titanium-market-report> (дата звернення 27.09.2024) – Назва з екрана.

**Malyshev Viktor**, professor, doctor of chemical sciences, International European University, Kyiv

**Shakhnin Dmytro**, associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor, International European University, Kyiv

**Gab Angelina**, associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor, International European University, Kyiv

**Skachkova Kseniya**, student, Kyiv National University of Culture, Kyiv

## MARKETING RESEARCH OF THE GLOBAL TITANIUM MARKET

The global titanium market covers the mining, processing, and utilization of titanium. The market expansion depends on the rapid demand increase in the industries related to aerospace and aviation. The logistics supply chain covers the titanium ores extraction and their further processing into titanium and its alloys. Market dynamics, price, and availability of titanium are influenced by geopolitical factors, technological innovations, and end-user sectors.

The general characteristics, growth factors, and limitations of the global titanium market are provided. The natural reserves of titanium ore deposits were assessed and indicated as suitable for development. Features of the world market of titanium compounds, as well as the titanium ore reserves distribution by countries, are given. Information is provided on the largest titanium and its alloys producing countries.

The global titanium market is segmented by geographic regions, product types, titanium alloys microstructure types, and end users.

The factors determining the significant volatility of titanium metal prices were identified. The key "players" of the global titanium market were identified.

Key words: global titanium market, marketing research, growth factors, constraints, titanium ore deposits, pricing.



**Пазюк Михайло Юрійович**, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-5424-0462

**Овчинникова Ірина Анатоліївна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-4035-412X

**Барішенко Олена Миколаївна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-6642-6341

**Єрофєєва Аліна Анатоліївна**, кандидат технічних наук, доцент кафедри, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-2981-4118

## АНАЛІЗ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ СЕГРЕГАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У СИПКИХ МАТЕРІАЛАХ

Статтю присвячено аналізу методів дослідження сегрегаційних процесів у сипких матеріалах з метою створення заданої сегрегації. Головна ідея полягає в тому, що правильне управління процесом сегрегації призводить до покращення процесу спікання агломерату та економії енергоресурсів.

Автори обговорює різні підходи до дослідження сегрегаційних процесів та їх вплив на якість кінцевого продукту. Спікання рудної дрібниці на колосниковій решітці з просмокування повітря через шар шихти, що спікається, є найпоширенішим способом окускування. При цьому визначено, що характерні риси агломераційного процесу зберігаються незалежно від конструкції агломераційних машин.

Розглянуто модель, що описує продуктивність агломераційної машини та зроблено висновок, що підвищення продуктивності агломераційних машин на діючій аглофабриці може бути зведено до збільшення вертикальної швидкості спікання і виходу готового агломерату.

Особлива увага приділяється методам, що сприяють запобіганню небажаним явищам у процесі сегрегації та оптимізації даного процесу для досягнення бажаного результату. Так, збільшення продуктивності також пов'язане із зменшенням простоїв агломашини.

Розглянуто моделі формування шару при різних підходах до руху окремих часточок шихти. Аналіз отриманих залежностей та порівняння результатів математичного моделювання з дійсними процесами дозволяє зробити висновок, що основний вплив на процес формування шару полідисперсного матеріалу надають його фізико-механічні властивості та кут нахилу завантажувального лотка.

Розгляд цієї теми у статті має практичне та економічне значення для виробничих підприємств, що займаються переробкою сипких матеріалів. В цілому, стаття є важливим внеском у вивчення процесів сегрегації та їх впливу на виробничі процеси.

Ключові слова: агломерація, агломераційна шихта, аглострічка, сегрегація, шар шихти, моделювання, енергозбереження, управління, завантажувальний пристрій, кут нахилу завантажувального лотка.

*Вступ.* Переробка залізрудних концентратів у доменній печі пов'язана з великим виносом рудної дрібниці газами та порушенням правильного перебігу доменного процесу внаслідок зменшення газопроникності шихти. Тому дрібні руди та концентрати піддають попередньому огрудкуванню – агломерації.

Спікання рудної дрібниці на колосниковій решітці з просмокування повітря через шар шихти, що спікається, є найпоширенішим способом окускування. Спікання піддають рудну дрібницю з частинками розміром до 10 мм, концентрати, колосниковий пил і пилоподібні залізовмісні матеріали. Для виробництва офлюсованого агломерату до рудної частини додають подрібнений вапняк розміром частинок до 3 мм. У якості палива застосовують подрібнений коксик фракції 0-3 мм. У суміш цих матеріалів додають оборотний продукт (повернення), часточки агломерату до 8 мм і шихту, що не спіклася.

Рудна дрібниця або концентрати збагачення ретельно перемішуються із подрібненим коксиком при одночасному зволоженні. Дрібні зволожені частинки матеріалу при перемішуванні укрупнюються в невеликі більш-менш міцні грудочки. В результаті шихта набуває зернистого складу, що зменшує її насипну вагу та створює необхідну газопроникність, що дозволяє вести процес спікання у шарі 300–400 мм і більше.

Підготовлена шихта завантажується в спікальний пристрій, нижня частина якого є колосниковими решітками, і запалюється з поверхні за допомогою спеціального горна. Одночасно під колосниковими решітками створюється вакуум, завдяки чому повітря просмоктується через шар, що забезпечує інтенсивне окиснення матеріалів шихти в міру підвищення температури в зоні горіння. Горіння, що почалося з поверхні шихти, в обмеженій по висоті зоні послідовно проходить через всю товщину завантаженого матеріалу і закінчується біля колосникових решіток.

На колосникові решітки перед завантаженням шихти укладають шар готового агломерату крупністю 8–15 мм. Це так звана постіль, яка оберігає колосникові решітки від впливу високих температур, запобігає просипанню шихти через колосникові решітки і полегшує сходження агломераційного пирога з решіток після закінчення процесу спікання.

*Аналіз досліджень.* Характерні риси агломераційного процесу зберігаються незалежно від конструкції агломераційних машин. Найбільш поширені в промисловості агломашини стрічкового типу, які являють собою безперервний ряд візків, що рухаються (паллет), з колосниковими решітками Шихту завантажують на палети у головній частині машини. Потім палети послідовно проходять під запальним горном та над усіма вакуумними камерами установки. За час руху палети верхньої робочої гілки машини зона горіння проходить весь шлях від верхніх шарів шихти до постілі. До моменту закінчення процесу палета досягає розвантажувальної частини машини, де при її перекиданні готовий агломерат скидається з колосників, охолоджується і поділяється на фракції – готовий агломерат, постіль, повернення.

Продуктивність агломераційної машини оцінюють за формулою:

$$Q = 0,6F\rho lm, \quad (1)$$

де  $F$  – площа спікання стрічки,  $\text{м}^2$ ;  $\rho$  – насипна щільність шихти,  $\text{т}/\text{м}^3$ ;  $l$  – вертикальна швидкість спікання,  $\text{м}/\text{хв}$ ;  $m$  – вихід годного агломерату з шихти, %.

Як видно з (1), підвищення продуктивності агломераційних машин на діючій аглофабриці може бути зведено до збільшення вертикальної швидкості спікання і виходу готового агломерату. Збільшення продуктивності також пов'язане із зменшенням простоїв агломашини.

Вертикальна швидкість спікання характеризує переміщення фронту формування агломерату по висоті шару в одиницю часу. На практиці швидкість спікання визначається як частка від ділення висоти шару на загальний час процесу, що включає час розігріву верхнього шару зовнішнім джерелом тепла і час часткового охолодження агломерату. Незалежно від методу її обчислення, швидкість спікання визначається швидкістю переміщення теплової хвилі, яка, у свою чергу, залежить від швидкості фільтрації повітря, теплофізичних властивостей шихти і від швидкості горіння палива. Теплофізичні властивості шихти і палива залежать від того, з якого родовища вони отримані і тому оперативно керувати їх параметрами неможливо. Тому основним способом прискорення спікання є збільшення швидкості фільтрації повітря через шар.

Швидкість фільтрації газу пов'язана з параметрами шару та розрідженням повітря під колосниковою решіткою. За даними, наведеними в роботі [1], вертикальна швидкість спікання прямо пропорційна газопроникності шихти, що вимірюється кількістю повітря, що проходить через  $1 \text{ м}^2$  робочої площі машини.

Таким чином, основним способом інтенсифікації процесу спікання є збільшення швидкості фільтрації повітря через шар, що досягається за допомогою зниження газодинамічного опору та підвищення вакууму під колосниковою решіткою. Однак підвищення вакууму пов'язане із значним збільшенням витрати електроенергії на 1 тону агломерату. При перевищенні розрідження деякого критичного значення приріст продуктивності сповільнюється. Тому найбільший інтерес представляє розробка методів підвищення газопроникності шару шихти.

Газопроникність шару, що спікається, можна істотно підвищити, якщо забезпечити задану сегрегацію частинок за його висотою при завантаженні шихти на аглоленту. Під сегрегацією мається на увазі розподіл класів крупності частинок матеріалу у його масі. У роботі [3] визначено кількісні можливості інтенсифікації процесу спікання з допомогою перерозподілу частинок шихти різного розміру за висотою шару. Для агломераційної шихти газопроникність шару з максимальною неоднорідністю по висоті відрізняється від газопроникності шару однорідної структури, завантаженого без сегрегації, приблизно на 20%. У роботі [5] також дано оцінку впливу сегрегації на газопроникність шару. Згідно з наведеними даними, управління сегрегацією частинок шару аглошихти викликає збільшення його газопроникності в середньому на 15%.

Однією з переваг сегрегації вважається утворення постелі з великих гранул. Однак, при цьому не враховується виникнення неоднорідності шару шихти за речовинним та гранулометричним складами. Деякі автори вважають, що сегрегація корисна лише до певного значення, вище за яку вона починає надавати несприятливий вплив на процес спікання. Висновок про позитивний вплив сегрегації обґрунтовується раціональним розподілом палива на висоті шару.

Існує думка, що сегрегація надає негативний вплив на стабільність властивостей агломерату, збільшуючи хімічну неоднорідність по висоті шару, а скупчення великої кількості дрібних фракцій (-3 мм) у верхніх горизонтах шару призводить до збільшення газодинамічного опору матеріалу, що завантажуються.

У ряді випадків сегрегація шихти за крупністю в деякому поздовжньому перерізі шару є основною причиною зниження якості агломерату. У цих роботах показано, що при зменшенні сегрегації можливе підвищення однорідності та покращення металургійних властивостей агломерату. Вважається, що сегрегація бажана за відсутності комбінованого нагріву шихти, оскільки призводить до вирівнювання теплового рівня процесу. При комбінованому нагріванні, коли витрата палива знижується на 10%, його перерозподіл призводить до нестачі тепла у нижніх горизонтах шару. Будь-який поздовжній переріз шару агломераційної шихти на аглоленті надалі називатимемо горизонтом шару.

Відомий факт, що існує сегрегація не лише за висотою шару, а й за шириною спальних візків. Проведено порівняльну оцінку сегрегації при завантаженні шихти барабаним та вібраційним живильниками. Якщо у першому випадку розподіл вуглецю за висотою шару був приблизно рівномірним, то у другому його вміст у верхній половині становив 5,21%, у нижній – 2,55%. Це дозволило суттєво підвищити техніко-економічні показники агломераційного процесу за рахунок зниження витрат палива. Експериментальні дослідження [5] показали, що газопроникність шару значно підвищується при встановленні завантажувального лотка під кутом, рівним або близьким до кута природного відкосу матеріалу.

Характеристики міцності агломерату багато в чому залежать від закономірностей зміни хімічного складу і теплового режиму процесу спікання по висоті шару. В агломераційній шихті флюс і паливо зосереджуються у фракції 0-3 мм, на частку якої припадає близько 83% вуглецю та 73% окису кальцію. Тому, сегрегація шихти за гранулометричним складом викликає сегрегацію за вмістом палива, і впливатиме на тепловий режим спікання, і, отже, на міцність агломерату. Початковий період спікання характеризується нестачею тепла, тому верхня частина спеку, що досягає однієї третини всієї маси, що спікається матеріалу, є найменш міцною. Після випробувань агломерату на скидання, у пробі з верхньої частини спеку вміст фракції -5 мм становив 21,2%, з нижньої – 15,6% [2].

Таким чином, як показує аналіз, переважний вплив на умови протікання агломераційного процесу та якісні характеристики агломерату надають структура підготовленого до спікання шару залізородного матеріалу та закономірності розподілу за його висотою палива та флюсів.

*Головна частина.* Маса матеріалу, що надходить, являє собою сукупність частинок, близьких до сферичної форми, рухається по поверхні завантажувального лотка до відкосу шару під дією гравітаційних сил. Відповідно до використовуваної схеми завантаження агломераційної шихти на спікальні візки відбувається її розшарування по фракціях, так як більші частинки скочуються до основи шару, що формується, дрібні зосереджуються у верхній його частині [2].

Розглядаючи окрему частинку як тіло правильної форми (куля), що вільно рухається по похилій площині, в [2] отримані рішення, що характеризують розподіл частинок сипкого матеріалу по висоті шару, що формується при качінні частинок:

$$h_i = \frac{l_1(\sin \alpha_1 - f_{1i}^1 \cos \alpha_1) \sin \alpha_2}{f_2^1 \cos \alpha_2 - \sin \alpha_2}, \quad (2)$$

і при спільно ковзанні та качінні:

$$h_i = \frac{l_1(\sin \alpha_1 - f_{1i} \cos \alpha_1) \sin \alpha_2}{v(f_{2i}^1 \cos \alpha_2 - \sin \alpha_2)}, \quad (3)$$

де  $h_i$  – положення  $i$ -ї частки у шарі, м;  $\alpha_1$  – кут нахилу завантажувального лотка, град;  $\alpha_2$  – кут нахилу поверхні відкосу шару, град;  $f_{1i}^1$ ,  $f_{1i}$  – коефіцієнти тертя качіння та ковзання  $i$ -ї частки по поверхні завантажувального лотка;  $f_{2i}^1$  – коефіцієнт тертя качіння частки по поверхні відкосу шару;  $v$  – коефіцієнт форми частки.

Рівняння (2) відповідає качінню частинки шихти поверхнею завантажувального лотка і відкосу шару. Залежність (3) дає можливість визначити розподіл частинок шихти в шарі при їх коченні зі ковзанням по завантажувальному лотку та чистому коченню по поверхні відкосу матеріалу.

Аналіз отриманих залежностей та порівняння результатів математичного моделювання з дійсними процесами [5] дозволяє зробити наступний висновок: основний вплив на процес формування шару полідисперсного матеріалу надають його фізико-механічні властивості та кут нахилу завантажувального лотка.

Вплив зовнішніх зусиль на структуру стаціонарного шару полідисперсного сипкого матеріалу досліджено у роботах [1-3,5]. Показано, що зміна висоти шару пов'язана з ущільненням його структури під дією розрідження та вібрації конструкції агломашини.

Математична модель процесу сегрегації сипкого матеріалу під час завантаження його в шахту доменної печі може бути описана формулою [4]:

$$\frac{d}{dl} x_i = -\alpha_i x_i (l - x_i),$$

де  $\alpha_i$  – коефіцієнт сегрегації  $i$ -ї фракції;  $x_i$  – вміст  $i$ -ї фракції у шихті, %;  $l$  – відстань у радіальному напрямку руху до стінки печі, м.

Розв'язання цього рівняння є функція, яка дає співвідношення між різними фракціями шихти при сегрегації, характеризується функцією

$$\log\left(\frac{x_i}{x_i - 1}\right) = \log\left(\frac{x_i^f}{x_{i-1}^f}\right) - (\alpha_i - \alpha_{i-1}),$$

де  $f$  – коефіцієнт, що характеризує властивості матеріалу.

Наведена модель призначена для опису окремого випадку сегрегації полідисперсних матеріалів в умовах зустрічно спрямованого руху газу через шар, що формується. Основні коефіцієнти ( $\alpha_i$ ,  $f$ ) та структура моделі визначені експериментально, що знижує можливість їх використання для опису механізму сегрегації.

Відома модель розподілу полідисперсного матеріалу по відкосу шару, побудована на основі розподілу Вейбулла [1].

Зміна середнього діаметра частинок шихти по довжині відкосу шару матеріалу апроксимується рівнянням:

$$\bar{d} = \bar{d}_n \frac{l}{r(k+1)} \left( \frac{l}{l-e} \right)^k,$$

де  $\bar{d}_n$  – середній діаметр часток вихідного матеріалу, мм;  $l$  – відносна довжина відкосу шару;  $\frac{l}{l-e}$  – емпіричний коефіцієнт,  $k = \frac{\bar{d}_n}{m_n} l^{-\alpha}$ ;  $r(x)$  – гама-функція;  $B$  – емпіричний коефіцієнт, який визначається властивостями матеріалу;  $m_n$  – показник ступені неоднорідності матеріалу.

Модель дозволяє оцінювати зміну середнього розміру частинок відкосу шару матеріалу при відомому гранулометричному складі матеріалу.

Неоднозначність зв'язку середнього діаметра частинок матеріалу з його фракційним складом, експериментальне визначення ряду коефіцієнтів знижують можливість застосування моделі у різних технологічних умовах.

Для чисельної оцінки ступеня сегрегації агломераційної шихти за висотою шару за відомого розподілу фракцій запропоновано коефіцієнт сегрегації, який визначається за формулою:

$$K_{\bar{d}} = 1 - \frac{\sum_j \frac{|C_j^{\bar{d}} - \tilde{N}_j^{\bar{d}}|}{C_i}}{\sum_j \frac{|C_j^{\bar{d}} - \tilde{N}_i^{\bar{d}} / n|}{C_i}},$$

де  $C_j^{\bar{d}}, \tilde{N}_j^{\bar{d}}$  – вміст  $i$ -ї фракції на  $j$ -м горизонті шару відповідно при ідеальній та фактичній сегрегації, %;  $C_i$  – вміст  $i$ -ї фракції у вихідній шихті, %;  $n$  – кількість горизонтів у шарі.

В даному випадку запропоновано показник сегрегації полідисперсного матеріалу за висотою шару, який не відображає фізичних основ механізму його формування та не може бути використаний для моделювання процесу.

Необхідно відзначити, що керування лише однією газопроникністю шару агломераційної шихти не забезпечить підвищення економічної ефективності процесу її спікання та металургійних характеристик агломерату. Так, для умов комбінату «Запоріжсталь» максимальна швидкість спікання агломераційної шихти та міцність отриманого агломерату досягається за певної сегрегації фракцій матеріалу та твердого палива за висотою шару, що не відповідає оптимальному газопроникності [5].

Розглянуті методи дозволяють визначити середній діаметр частинок у кожному з горизонтів шару, що дає неоднозначну інформацію про вміст різних фракцій у них. Тому розрахунок параметрів процесу спікання може бути зведений до розрахунку розподілу заданих фракцій по висоті шару шихти, а значить актуальною є розробка методів розрахунку, які дозволять знайти розподіл фракцій по висоті шару.

**Висновки.** Таким чином, створення заданої за деякими критеріями сегрегації має забезпечити найкраще спікання агломерату та призводити до економії енергоресурсів.

Є актуальним завдання отримання оцінки розподілу частинок матеріалу за висотою шару шихти на аглострічці відповідно до заданих характеристик. Для вирішення такого завдання необхідні пристрої контролю середньої крупності частинок та спосіб розрахунку цієї величини в залежності від параметрів завантажувального вузла.

### Бібліографічний перелік

1. Пожуев В. И., Пазюк Ю. М. Алгоритм расчета структуры полидисперсных железорудных материалов на спекательных тележках агломашины. *Збірник наукових праць Кіровоградського державного технічного університету*. Кіровоград : КНТУ, 2004. Вип. 15. С. 176-182.
2. Пазюк М. Ю., Пазюк Ю. М., Иванов В. И., Шаповаленко В. В. Методи оцінки гранулометричного складу залізвмісних сипких матеріалів. *Металургія* : праці ЗДІА. Запоріжжя : ЗДІА, 2011. Вип. 23. С. 5-12.
3. Пазюк М. Ю., Мних А. С., Овчинникова И. А., Міняйло Н. О. Про сегрегацію грудкової шихти під час агломерації. *Металургія*. 2019. № 2. С. 5-10.
4. Комплексна модернізація існуючої системи автоматизованого управління процесами доменної печі в умовах ПАТ «Запоріжсталь» : Матеріали XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів Запоріжжя : ІННІ ЗНУ, 2020. С. 71-72.
5. Мних А.С., Яковлева І.Г., Пазюк М.Ю., Овчинникова І.А. Дослідження газодинамічного опору шару полідисперсної агломераційної шихти, підготовленої до спікання. *Промислова теплотехніка*. Т37. №5. 2015. С. 16-22.

### References

1. Pozhuev V. I., Paziuk Yu. M. Algorithm for calculating the structure of polydisperse iron ore materials on sintering carts of an agglomeration machine. *Collection of scientific works of Kirovohrad State Technical University*. Kirovohrad: KSTU, 2004. Issue 15. P. 176-182.

2. Paziuk M. Yu., Paziuk Yu. M., Ivanov V. I., Shapovalenko V. V. Methods for evaluating the granulometric composition of iron-containing bulk materials. *Metallurgy: Works of ZDIA. Zaporizhia: ZDIA*, 2011. Issue 23. P. 5-12.

3. Paziuk M. Yu., Mnykh A. S., Ovchinnikova I. A., Minyailo N. O. On the segregation of lumpy charge during agglomeration. *Metallurgy*. 2019. No. 2. С. 5-10.

4. Comprehensive modernization of the existing system of automated control of blast furnace processes in the conditions of PJSC "Zaporizhstal": Materials of the XXV scientific and technical conference of students, masters, postgraduates, young scientists and teachers of Zaporizhzhia: INNI ZNU, 2020. С. 71-72.

5. Mnykh A.S., Yakovleva I.G., Pazyuu M.Yu., Ovchinnikova I.A. Study of gas dynamic resistance of a layer of polydisperse agglomeration charge prepared for sintering. *Industrial heat engineering*. T37. No. 5. 2015. P. 16-22.

**Paziuk Mikhailo**, professor, doctor of technical sciences, Zaporizhzhia national university, ORCID: 0000-0001-5424-0462

**Ovchynnykova Iryna**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university, ORCID: 0000-0002-4035-412X

**Barishenko Olena**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university, ORCID: 0000-0002-6642-6341

**Yerofieieva Alina**, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university, ORCID: 0000-0002-2981-4118

#### ANALYSIS OF RESEARCH METHODS OF SEGREGATION PROCESSES IN BULK MATERIALS

The article is devoted to the analysis of methods of studying segregation processes in loose materials with the aim of creating a given segregation. The main idea is that the correct management of the segregation process leads to the improvement of the sintering process of the agglomerate and the saving of energy resources.

The authors discuss different approaches to the study of segregation processes and their impact on the quality of the final product. Sintering ore fines on a grate by drawing air through a layer of sintering charge is the most common method of sintering. At the same time, it was determined that the characteristic features of the agglomeration process are preserved regardless of the design of the agglomeration machines.

The model describing the performance of the sintering machine was considered and it was concluded that the increase in the performance of sintering machines at the operating sinter plant can be reduced to an increase in the vertical speed of sintering and the output of the finished agglomerate.

Special attention is paid to methods that contribute to the prevention of undesirable phenomena in the process of segregation and optimization of this process to achieve the desired result. Thus, the increase in productivity is also associated with a decrease in downtime of the sintering machine.

Models of layer formation with different approaches to the movement of individual particles of the charge are considered. Analysis of the obtained dependencies and comparison of the results of mathematical modeling with real processes allows us to conclude that the main influence on the process of formation of a layer of polydisperse material is provided by its physical and mechanical properties and the angle of inclination of the loading tray.

Consideration of this topic in the article is of practical and economic importance for manufacturing enterprises engaged in the processing of loose materials. In general, the article is an important contribution to the study of segregation processes and their impact on production processes.

**Key words:** agglomeration, agglomerate charge, agglomerate belt, segregation, layer of charge, modeling, energy saving, control, loading device, inclination angle of the loading chute.

**Boris Sereda**, Professor, Doctor of Technical Sciences, Dnipro State Technical University, Kamianske, ORCID: 0000-0002-9518-381X

**Andriy Udod**, Postgraduate student, Dnipro State Technical University, Kamianske

## MULTIFUNCTIONAL CHARGES FOR OBTAINING PROTECTIVE COATINGS ON PRESSING EQUIPMENT UNDER SHS CONDITIONS

Multifunctional SHS charges for the production of chrome coatings alloyed with titanium and silicon have been developed in this work in order to strengthen the working surfaces of press tooling dies used in aggressive conditions during the vulcanization of products made of elastomeric materials. Pressing is performed on a hydraulic vulcanizing press 100-400 2E. with plate sizes 400x400 of new elastomeric materials based on 10 wt.% carbonized PAN fiber (RC Helper), which significantly increases the heat capacity of rubber based on a copolymer of vinyl di-fluoride and hexopropylene by 15-30% in the operating temperature range from 323 to 348 K. One of the newest and most effective technologies for manufacturing a wide range of materials, including composite materials, is the SHS technology, which is based on the direct synthesis of compounds of practical value in exothermic reactions between certain chemical elements. Protective coatings on samples under SHS conditions were obtained at the developed pilot plant DSTU12, which consists of the following main functional systems: reaction equipment; system for monitoring and controlling technological parameters; gas utilization system. Samples from 45 and 40X steels were used for coating. Mixtures of powders with a dispersion of 100-250 microns of the following materials were used as reaction agents. Using a three-factor, three-level composite asymmetric plan of the second order, the optimal blends for obtaining protective alloy coatings were developed. The resulting coatings are characterized by a multiphase structure and thickness uniformity. For titanium-doped chromium coatings obtained on samples from steel 45, the phases  $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ,  $(Cr,Fe)_7C_3$ ,  $Fe_2Ti$ ,  $Cr_2Ti$ , and  $\alpha$ -solid solution of titanium and chromium in  $\alpha$ -iron were found. For 40X steel, the phases  $(Cr,Fe)_{23}C_6$  and  $\alpha$ -solid solution of chromium in iron with  $Cr_2Ti$  inclusions alloyed with titanium are formed.

Key words: charge, chrome, coatings, press tooling, self-propagating high-temperature synthesis, rubber products.

*Introduction.* Today, composite materials, such as rubbers and tires based on natural or synthetic rubber, are widely used in metallurgy, textiles, and chemicals. The use of rubber materials makes it possible to manufacture structural elements and tribotechnical products with high damping characteristics, excellent elasticity and corrosion resistance. In addition, the replacement of metals with rubber can reduce the material consumption of equipment and shorten production time, even for complex parts, while increasing their resistance to corrosion [1]. Modern operating conditions for machine parts, assemblies, equipment, tools and mechanisms place increased demands on their physical and mechanical characteristics and service life. The role of surface hardening processes in the durability of machines and mechanisms has especially increased at present, as the development of machine-building industries is associated with increased loads and temperatures at which critical parts operate under aggressive conditions on equipment for vulcanizing products made of new elastomeric materials. The development of many areas of modern industry is impossible without the development and use of new resource-efficient technologies. In this case, an important role is played by technologies that can impart special properties to surface layers. To the greatest extent, these requirements are met by the SHS technology, which makes it possible to produce materials and coatings with adjustable composition, structure and performance characteristics.

*Analysis of recent research and publications.* For pressing new elastomeric materials, we used simultaneous mechanical loading and temperature exposure, which is necessary for vulcanization of rubber compounds in molds. The maximum force during pressing reached

1000 kN. As for the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS), its essence is to initiate a reaction between powder components, which is accompanied by heat generation and spontaneous propagation of the reaction wave. According to the type of chemical reactions, SHS processes are divided into three main groups: direct synthesis from elements, synthesis from compounds and exchange reactions, and metallothermal reactions [2]. The products of such processes include carbides, borides, silicides, nitrides, intermetallics, and other compounds. Depending on the state of the reagents and products, SHS processes are divided into gas-free, low-gas, filtration, and metallothermal [3]. Modern operating conditions for machine parts, assemblies, equipment, tools and mechanisms place increased demands on their physical and mechanical characteristics and service life. The role of surface hardening processes in the durability of machines and mechanisms has especially increased at present, as the development of machine-building industries is associated with increased loads and temperatures at which critical parts operate under aggressive conditions on equipment for vulcanizing products made of new elastomeric materials [4]. The development of many areas of modern industry is impossible without the development and use of new resource-efficient technologies. In this case, an important role is played by technologies that can impart special properties to surface layers. To the greatest extent, these requirements are met by the SPS technology, which allows to produce materials and coatings with controlled composition, structure and performance characteristics. The essence of the SHS method is to carry out exothermic reactions in the mode of combustion wave propagation with the formation of combustion products in the form of material compounds that have practical value and valuable characteristics [5–6]. The regularities of combustion wave propagation in SHS processes are numerous and can be controlled by various parameters, for example, by changing the ratio of reagents, varying the degree of dilution of the charge with inert products, heating the charge, etc. The influence of these parameters, the ultrafast front propagation, is mainly due to changes in the combustion temperature. A method of lowering the combustion temperature in SHS processes is dilution of the starting substances with combustion products, and a method of increasing it is preheating the charge. The SHS processes and products are widely used in various industries: mechanical engineering (abrasives, tool and construction materials, ceramics), metallurgy (ferroalloys and ligatures), chemical industry (refractory compounds, fumigants, pigments, catalysts), inorganic materials technology (for producing powders, compact materials and products, coating and welding parts), creation of functional gradient materials, production of single crystals, phosphors, high-temperature superconductors and nanomaterials [7–8].

*Statement of the problem.* The purpose of our research is to obtain multicomponent chrome coatings alloyed with titanium and aluminum in order to strengthen the working surfaces of parts operated under aggressive conditions on equipment for vulcanizing products from new elastomeric materials using modern methods of surface hardening of materials, including the SHS technology, with the main goal of developing new approaches to improve the mechanical properties and extend the service life of materials. As part of this study, a broad review of existing methods for obtaining protective coatings was conducted, and the features of the SHS processes were thoroughly studied. Experimental studies were carried out to determine the optimal process parameters, as well as to analyze the data obtained in order to determine the effectiveness of the SHS method for improving the mechanical properties of materials and extending the service life of machine parts and press equipment.

*Presentation of the main material.* Coatings produced under SHS conditions have unique properties. They are formed from a layer of deposited product, similar to the process of vapor deposition, and include a wide transitional diffusion zone, which resembles diffusion saturation. Due to this, SHS coatings demonstrate improved characteristics compared to other analogues: for example, increased wear or heat resistance compared to the base material, as well as high adhesive strength between layers of powders, where particles of one material are covered with a layer of another [9]. This creates a significant contact area between the reagents, especially when using finely dispersed particles.

Prerequisite for obtaining new materials with an optimal set of effective properties is the development of technologies of a qualitatively new level, based on the understanding and prediction of structure formation processes, and, consequently, the ability to influence the



mechanism of structure formation with the desired physical and mechanical properties. One of the newest and most effective technologies for manufacturing a wide range of materials, including composite materials, is the SHS technology, which is based on the direct synthesis of compounds that are valuable in practical terms in exothermic reactions between certain chemical elements. The SHS method allows to produce refractory compounds of various chemical and phase compositions (carbides, nitrides, silicides, chalcogenides, intermetallics, hydrides), as well as reduced metals. In addition, the SHS method can produce inorganic materials with different physical properties (powdered; sintered - solid and porous; cast), as well as products of certain shapes and sizes.

In the work, samples from mass-produced steels Steel 45 and 40X were used for coating. Mixtures of powders with a dispersion of 100-250 microns of the following materials were used as reaction agents. In determining the required dispersion of the reagents, we were guided by studies that found that the maximum completeness of the transformation is observed when using a reaction mixture with a fraction of 100-120 microns. The protective coatings on the samples under the conditions of the SIS were obtained using the developed pilot plant DSTU12, which consists of the following main functional systems: reaction equipment; system for monitoring and controlling technological parameters; gas utilization system.

To apply protective coatings to steel samples, such as steel 45 and 40X, mixtures of powders with different dispersions ranging from 100 to 250 microns were used. These powders included elements such as chromium, silicon, boron, aluminum oxide, aluminum, iodine, and ammonium fluoride. The choice of powder dispersion was based on studies that showed that the optimal powder fraction for achieving maximum reaction completeness is from 100 to 120 microns. The working surface after treatment with SHS on a hydraulic vulcanization press 100-400 2E, under the conditions of the current production, is shown in Fig. 1.

Currently, composite materials (rubbers, rubber) based on natural and artificial rubber have become an integral part of the metallurgical, textile and chemical industries. The use of rubbers makes it possible to produce structural and tribotechnical products characterized by enhanced damping properties, high elasticity and corrosion resistance. In addition, the use of rubbers instead of metals reduces the material consumption of structures and machines, shortens the production time of parts (even those with complex configurations), and increases corrosion resistance. Pressing was carried out on a hydraulic vulcanizing pressing machine 100-400 2E with plate sizes of 400x400 new elastomeric materials based on a copolymer of vinyl difluoride and hexopropylene, ethylene-propylene rubber, containing carbonized polyacrylonitrile fiber, stone (granite) flour, and aluminosilicate microspheres. Rubber is a mixture of substances, the main component of which is natural or artificial rubber. It is known that pure rubber is characterized by low mechanical, thermal, chemical and electrical properties [10]. Effective fillers for natural and artificial rubbers are clay, carbon black, modified montmorillonite octadecylamine, silica ( $\text{SiO}_2$ ), aluminosilicate hollow microspheres (AHM), technical carbon.



Fig. 1 – Work surface after processing of the SHS on a hydraulic vulcanizing press

Rubber-based composites may prove to be competitive and eventually replace traditional materials in a number of applications, as there are many advantages to using these materials. For example, rubber-based composites often have a lower density than traditional materials such as metals. This leads to a reduction in the weight of products, which is important in a variety of industries where lightness is a key characteristic. Rubber composites are characterized by shock absorption, flexibility, and elasticity, which makes them capable of handling dynamic loads and adapting to various forms of deformation without losing structural properties. Compared to metals, rubber composites can be less susceptible to corrosion, making them more durable and less costly to maintain in some operating conditions. The ability of rubber to insulate thermally makes them attractive for applications in construction and other industries where thermal insulation is important [11–12].

However, it is important to take into account limitations and challenges, such as limited strength compared to metals, possible problems with heat dissipation at high temperatures, and the cost of producing and processing rubber composites. The growth in demand for these materials will depend on technological development, solving these problems and increasing their competitiveness in the market.

Existence of limiting temperatures at which the combustion front can propagate places certain restrictions on the use of the combustion mode in technologies. On the contrary, the thermal autoignition mode is free from these limitations. By diluting the initial powder mixture with an inert substance to 85-90% of the mass, it is possible to reduce the maximum temperature of the process to a technologically necessary level. As the temperature increases, the number of products in the gaseous phase increases and condensed products are released.

Using a three-factor, three-level compositional asymmetric plan of the second order, the optimal blends for obtaining protective coatings alloyed with titanium were developed. The choice of the main level and intervals of variation is based on the fact that the introduction of a chromium component less than 10% by weight leads to a disruption of the combustion wave of thermal spontaneous combustion. The amount of chromium component is selected based on the study of changes in the characteristic temperatures of the SHS process. To obtain one hundred percent composition of powdered SHS charges,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is used as a ballast impurity:

$$Y_1 = 32,889 + 2,1X_1 + 0,8X_2 + 0,7X_3 + 1,3889X_1^2 - 0,1111X_2^2 - 1,6111X_3^2 + 0,25X_1X_2 - 1,25X_1X_3 - 0,25X_2X_3$$

$$Y_2 = 173,64 - 0,8X_1 - 3,3X_2 - 2,4X_3 + 0,4444X_1^2 + 6,9444X_2^2 + 0,4444X_3^2 + 0,25X_1X_3 - 1,25X_2X_3$$

Mathematical planning of the experiment significantly reduces the number of studies required to calculate the coefficients of the regression equation and obtain an adequate model that characterizes the effect of the elements of the SHS charge on the performance properties of steels with alloy protective coatings. The response surfaces of the obtained mathematical models are represented by three-dimensional graphical dependencies (fig. 2).

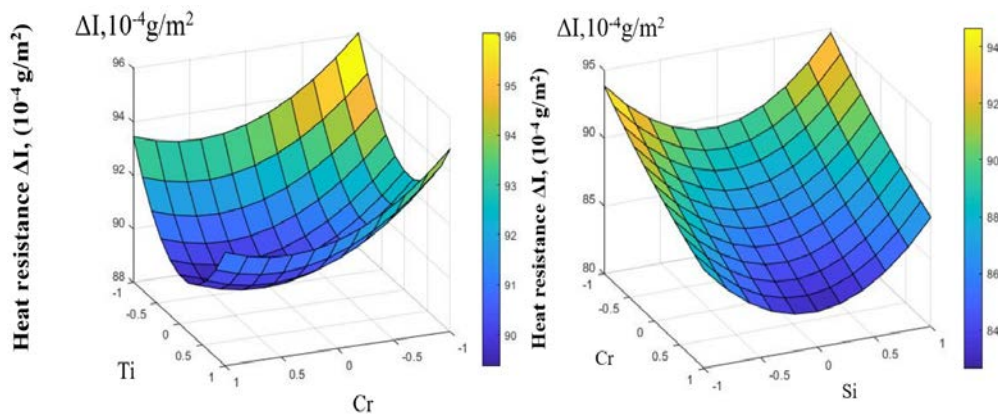


Fig. 2 – Graphical dependencies of mathematical planning of the experiment

Based on the results of the mathematical planning of the experiment, multifunctional blends were developed to produce heat-resistant chrome coatings: when alloyed with titanium 25% XC + 15% Cr + 20% Ti + 34%  $Al_2O_3$  + 2%  $J_2$  + 4%  $NH_4Cl$ , when alloyed with silicon 24% XC + 15% Cr + 7% Si + 49%  $Al_2O_3$  + 2%  $J_2$  + 3%  $NH_4Cl$ .

For solving problems requiring operational control when obtaining protective coatings in the conditions of the SHS, only scanning electron microscopy is most suitable. In this work, we used a SEM-106i, a scanning electron microscope with a low vacuum chamber. The preparation and processing of the cross-sectional grinds was carried out according to the standard method. To reveal the microstructure of coatings obtained on steels, a 3% alcohol solution of picric acid in ethyl alcohol was used (fig. 3).

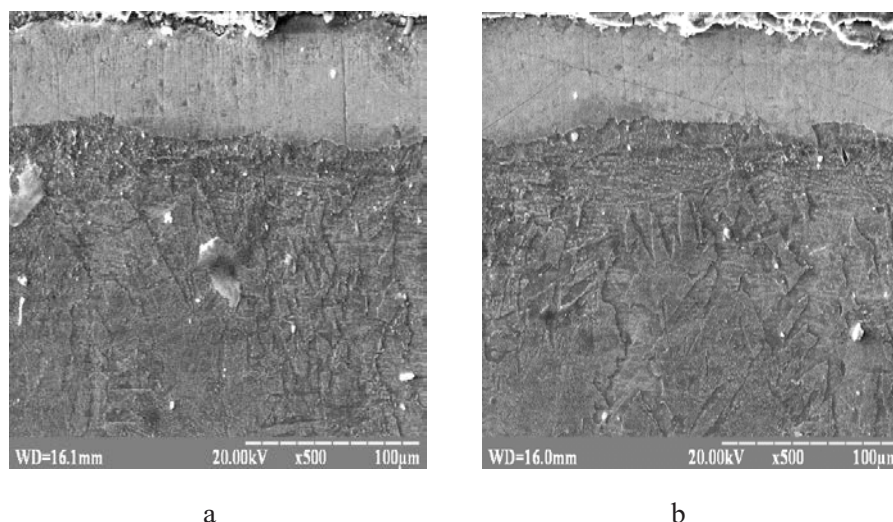


Fig. 3 – Microstructures of titanium alloyed chrome coatings ( $t_p$  – 1000 °C,  $\tau_t$  = 30 хв.): a – steel 45; b – steel 40X

The resulting coatings demonstrate a complex multiphase structure and are also characterized by a high degree of uniformity in thickness. The chromium contained in the coatings shows a more uniform distribution of concentration peaks both in the surface zone and in the transition region. This indicates the active participation of chromium in the formation of phases such as  $(Cr,Fe)_{23}C_6$  та  $(Cr,Fe)_7C_3$ , and also promotes the formation of a solid solution of aluminum and chromium in  $\alpha$ -iron.

The following phases were found in the titanium-alloyed chrome coatings obtained on samples of steel 45  $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ,  $(Cr,Fe)_7C_3$ ,  $Fe_2Ti$ ,  $Cr_2Ti$  and  $\alpha$ - solid solution of chromium and titanium in the matrix  $\alpha$ -Fe. These phases provide high hardness and strength of the coatings, which contributes to their durability and increased wear resistance. In the case of 40X steel, similar phases are observed:  $(Cr,Fe)_{23}C_6$  and  $\alpha$ -solid solution of chromium in iron, doped with titanium, with inclusions  $Cr_2Ti$ .

The phase composition of such coatings is explained by the fact that under SHS conditions, chromium reaches a liquid state and can actively diffuse into the substrate, forming a uniform structure. Titanium, in turn, has a lower diffusion activity, which leads to the formation of more stable and durable intermetallic phases, such as  $Cr_2Ti$ . Additionally, it is worth noting that the presence of a liquid phase of aluminum during processing creates favorable conditions for the diffusion of titanium through the liquid layer, which accelerates the coating formation process and improves its physical and mechanical properties.

#### Conclusions.

1. In this research, multifunctional SHS charges were developed to produce titanium-doped chrome coatings to strengthen the working surfaces of press tooling dies used in aggressive conditions during vulcanization of products made of elastomeric materials.

2. Using a three-factor, three-level composite asymmetric plan of the second order, optimal blends for obtaining protective coatings alloyed with titanium were developed.

3. For titanium-alloyed chrome coatings obtained on samples of steel 45, the following phases were found:  $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ ,  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Ti}$  and  $\alpha$ -solid solution of titanium and chromium in  $\alpha$ -iron. For 40X steel, the phases are formed  $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$  and  $\alpha$ -solid solution of chromium in iron with  $\text{Cr}_2\text{Ti}$  inclusions doped with titanium.

4. Multifunctional blends for heat-resistant chrome coatings have been developed: when alloyed with titanium 25% XC + 15% Cr + 20% Ti + 34%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 2%  $\text{J}_2$  + 4%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , when alloyed with silicon 24% XC + 15% Cr + 7% Si + 49%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 2%  $\text{J}_2$  + 3%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### References

1. Sereda B.P., Bannikov L.P., Nesterenko S.V., Kruglyak I.V., Haydayenko O.S., Sereda D.B. Surface strengthening of materials working under conditions of complex exposure to aggressive substances: monograph. Kamianske: Dnipro State Technical University, 2019. 170p.

2. Voevodin V.M., Zmiy V.I., Rudenkyi S.G. High-temperature heat-resistant coatings for the protection of refractory metals and their alloys (review) Powder metallurgy. Kyiv: IPM named after I.N. Frantsevich of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2017. 03(04). P. 100-117.

3. Savulyak V.I., Shenfeld V.Y. Deposition of high-carbon wear-resistant coatings: monograph. Vinnytsia: VNTU, 2016. 124 p.

4. New combined methods of processing the working surfaces of mechanical engineering parts (with the use of neural network analysis): monograph / S. V. Kovalevskyi [et al.]. Kramatorsk: DDMA, 2013. 196 p.

5. Suwattamanont, N., Petrova R. S., Zunino III, J. L., & Schmidt, D. P. Surface treatment with Boron for Corrosion Protection. Orlando, USA: Proceedings of 2005 Tri-Service Corrosion Conference, 2005.

6. Tavazde G.F., Shteinberg A.S. Production of advanced materials by methods of self-propagating hightemperature synthesis. Tbilisi: Meridian, 2011. 206 p.

7. Onyshchuk O.O., Rud V.D. Structure and tribological characteristics of TiFe-xC tribotechnical materials obtained by self-propagating high-temperature synthesis. Physico-chemical mechanics of materials, 2013. No. 3. P. 123–127.

8. Lutsak D.L., Kryl Y.A., Pylypchenko O.V. The use of self-propagating high-temperature synthesis in the technologies of applying wear-resistant coatings. Exploration and development of oil and gas deposits., 2015. No. 2 (55). P. 43–50.

9. Luzan S.O., Sytnikov P.A. Self-propagating high-temperature synthesis: status, problems and development prospects. Academic notes of TNU named after V.I. Vernadskyi. Series: Technical sciences, 2022. No. 6. Vol. 33 (72). P. 17–23. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2022.6/04>

10. Kozub Y.G., Solodei I.I. Using MSE to calculate the thermoelastic state of pneumatic tires. Resistance of materials and theory of structures, 2019. No. 102. P. 232–242.

11. Silicone Rubber Composites Reinforced by Carbon Nanofillers and Their Hybrids for Various Applications: A Review / Vineet Kumar, Md Najib Alam, Amutheesan Manikkavel, Minseok Song, Dong-Joo Lee, Sang-Shin Park // Polymers. – 2021. – №13(14), 2322: <https://doi.org/10.3390/polym13142322>

12. Properties of Silicone Rubber-Based Composites Reinforced with Few-Layer Graphene and Iron Oxide or Titanium Dioxide / Vineet Kumar, Anuj Kumar, Minseok Song, Dong-Joo Lee, Sung-Soo Han, Sang-Shin Park // Polymers. 2021. № 13. P. 1550.

#### Бібліографічний перелік

1. Серєда Б.П., Банніков Л.П., Нєстерєнко С.В., Кругляк І.В., Гайдаєнко О.С., Серєда Д.Б. Поверхнєве змцєння мєтєрїєлїв працюючих в умовєх комплексного впливу агресивних рєчовин : мєнєграфїє. Кам'єнськє: Днїпровськїй державний тєхнїчний унївєрситєт, 2019. 170 с.

2. Воеводїн В.М., Змїй В.І., Рудєнський С.Г. Високотємпературнї жаростїйкї покриття для захисту тугоплавких мєтєлїв та їх сплавїв (огляд) *Порошкєвє мєталургїє*. Кїїв: ППМ ім. І.Н. Францєвїча НАН Укрїєни, 2017. 03(04). С. 100-117.

3. Савуляк В.І., Шєнфєльд В.Й. Наплавлєння високєвуглєцєвих зносостїйких покриттїв : мєнєграфїє. Вїнниця: ВНТУ, 2016. 124 с.

4. Новї комбїнованї мєтєди оброблєння робочих поверхонь дєталєй машїнобудуваннє (їз застєсуванням нєйросїтьєвого аналїзу) : мєнєграфїє / С. В. Ковалєвський [та їн.]. Краматорськ : ДДМА, 2013. 196 с.

5. Suwattamanont, N., Petrova R. S., Zunino III, J. L., & Schmidt, D. P. Surface treatment with Boron for Corrosion Protection. Orlando, USA: Proceedings of 2005 Tri-Service Corrosion Conference, 2005.

6. Tavazde G.F., Shteinberg A.S. Production of advanced materials by methods of self-propagating hightemperature synthesis. Tbilisi: Meridian, 2011. 206 p.

7. Онїщук О.О., Рудь В.Д. Структура та трїбологїчні характеристики трїботєхнїчних мєтєрїєлїв TiFe-xC, отриманих самопоширюванїм високотємпературним синтезом. *Фїзико-хїмїчна мєханїка мєтєрїєлїв*, 2013. № 3. С. 123–127.

8. Луцак Д.Л., Криль Я.А., Пилипченко О.В. Застосування самопоширюваного високотемпературного синтезу в технологіях нанесення зносостійких покриттів. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ.*, 2015. № 2 (55). С. 43–50.

9. Лузан С.О., Ситников П.А. Самопоширюваний високотемпературний синтез: стан, проблеми та перспективи розвитку. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського*. Серія: Технічні науки, 2022. № 6. Т. 33 (72). С. 17–23.

10. Козуб Ю.Г., Солодей І.І. Використання МСЕ для обчислення термпружного стану пневматичних шин. *Опір матеріалів і теорія споруд*, 2019. № 102. С. 232–242.

11. Silicone Rubber Composites Reinforced by Carbon Nanofillers and Their Hybrids for Various Applications: A Review / Vineet Kumar, Md Najib Alam, Amutheesan Manikkavel, Minseok Song, Dong-Joo Lee, Sang-Shin Park // *Polymers*. 2021. №13(14). P. 2322.

12. Properties of Silicone Rubber-Based Composites Reinforced with Few-Layer Graphene and Iron Oxide or Titanium Dioxide / Vineet Kumar, Anuj Kumar, Minseok Song, Dong-Joo Lee, Sung-Soo Han, Sang-Shin Park // *Polymers*. 2021. № 13. P. 1550.

**Середа Борис Петрович**, професор, доктор технічних наук, Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське, ORCID: 0000-0002-9518-381X

**Удод Андрій Миколайович**, аспірант, Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське, ORCID:0000-0001-8029-4878

### **БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНІ ШИХТИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ПРЕСОВОМУ ОСНАЩЕННІ В УМОВАХ СВС**

В роботі розроблено багатофункціональні СВС-шихти для отримання хромованих покриттів, легованих титаном і кремнієм, з метою зміцнення робочих поверхонь матриць пресового оснащення, що експлуатуються в агресивних умовах. Пресування проводять на пресі гідравлічному вулканізаційному 100-400 2Е. з розмірами плит 400x400 нових еластомерних матеріалів на основі 10 мас.% карбонізованого волокна з ПАН (RC Helper), що значно підвищує теплоємність каучуку на основі сополімеру вініл-делфториду та гексопропілену на 15 – 30% у діапазоні робочих температур від 323 до 348 К. Однією з нових та найбільш ефективних технологій виготовлення широкого спектру матеріалів, в тому числі композиційних, є технологія СВС, суть якої полягає у проходженні прямого синтезу цінних в практичному відношенні сполук в екзотермічних реакціях між певними хімічними елементами. Отримання захисних покриттів на зразки в умовах СВС здійснювали на розробленій дослідно-промисловій установці ДДТУ12, яка складається з таких основних функціональних систем: реакційне обладнання; система контролю та регулювання технологічними параметрами; система утилізації газів. В роботі для нанесення покриттів використовувалися зразки зі сталей 45, 40Х. У якості реакційних агентів використовувалися суміші порошків дисперсністю 100-250 мкм. З використанням трьох факторного, трьох рівневого композиційного несиметричного плану другого порядку, розроблені оптимальні шихти за для отримання захисних покриттів легованих. Отримані покриття характеризуються багатофазною структурою та рівномірністю товщини. Для хромованих покриттів, легованих титаном отриманих на зразках зі сталі 45, виявлені фази  $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ,  $(Cr,Fe)_7C_3$ ,  $Fe_2Ti$ ,  $Cr_2Ti$  та  $\alpha$ -твердий розчин титану і хрому в  $\alpha$ -залізі. Для сталі 40Х утворюються фази  $(Cr,Fe)_{23}C_6$  та  $\alpha$ -твердий розчин хрому в залізі з включеннями  $Cr_2Ti$ , легованими титаном.

Ключові слова: шихта, хром, титан, покриття, пресова оснащення, саморозповсюджувальний високотемпературний синтез, виробли.

**Манідіна Євгенія Анатоліївна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, manidina\_ZGIA@ukr.net, ORCID: 0000-0003-4090-9991

**Грідяєв Володимир Васильович**, старший викладач, доктор філософії, Запорізький національний університет, vladimir493@ukr.net, ORCID: 0000-0001-7767-4490

**Бєлоконь Каріна Володимирівна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, kv.belokon@gmail.com, ORCID: 0000-0003-2000-4052

**Голубєв Борис Сергійович**, здобувач кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки, Запорізький національний університет, golubev.boris2012@gmail.com

## ОЦІНКА ПРОФЕСІЙНИХ РИЗИКІВ ПРИ ПРОЄКТУВАННІ ЗАХОДІВ З ЕЛЕКТРОБЕЗПЕКИ НА ВИРОБНИЦТВІ

В роботі проаналізовані причини та визначенні основні чинники виникнення нещасних випадків зв'язаних з ураженням робітників електричним струмом на виробництві. Запропоновано для зменшення рівня електротравматизму на виробництві використовувати ризик-орієнтований підхід управління системою охорони праці, а саме, методику Hazard Identification Studies.

Наведена характеристика основних приміщень електричної підстанцій. Проаналізовані існуючі небезпеки та шкідливості при використанні електрообладнання, що розташовано в приміщеннях електричної підстанції при розподілі електричної енергії напругою 6 кВ. Надані критерії оцінювання імовірності та серйозності/тяжкості виникнення небезпек, які можуть виникати в приміщенні підстанції.

Розроблена карта ідентифікації небезпек та ризиків для різних видів робіт, що виконують електромонтери під час ремонту та обслуговуванню електрообладнання, яке розміщено в приміщенні електричної підстанції. Встановлено, що найбільш небезпечним процесом для електромонтерів є капітальний ремонт та обслуговування вимикачів масляних ВМГ-133 ВМГ-10 (електрообладнання напругою вище 1000 В). Запропоновані заходи мінімізації встановленого ризику. Проведена орієнтовна оцінка впливу впровадження запропонованих заходів з охорони праці. Встановлено, що дані заходи в двічі знижують рівень ризику небезпечного інциденту, з 20 до 10 балів.

Підтверджена ефективність заходів з охорони праці для мінімізації рівнів ризиків всіх основних технологічних процесів під час ремонту електроустаткування на електричних підстанціях при розподілі електричної енергії напругою 6 кВ.

Ключові слова: небезпечні фактори, травматизм, електробезпека, підстанція, ризики.

*Вступ.* Оцінюючи рівень травматизму на підприємствах України за 2018-2022 роки було встановлено, що ураження електричним струмом входить до п'ятірки подій, що призводять до виникнення нещасного випадку зі смертельними наслідками на виробництві (пов'язані з виробництвом) [1].

Основними причинами нещасних випадків пов'язаних з електричним струмом є [2]:

1) Випадкове торкання до струмоведучих частин, які знаходяться під напругою.

Може статися:

– в результаті помилкових дій при виконанні робіт поблизу, або безпосередньо на частинах електричного обладнання, яке знаходиться під напругою;

– несправності захисних засобів, безпосередньо якими потерпілий торкався до струмоведучих частинам;

– втрати орієнтировки потерпілим, який помилково прийняв частини електричного обладнання, які знаходяться під напругою за відключені.

2) Поява напруги на металевих конструктивних частинах електрообладнання, яке при нормальних умовах не знаходиться під напругою (корпус обладнання, кожух, огороження та ін).

Напруга може з'явитися як результат:

- пошкодження ізоляції струмоведучих частин електрообладнання;
- падіння дротів повітряних ліній електропередачі, які знаходяться під напругою на конструктивні частини електрообладнання;
- замикання фази електромережі на землю.

3) Поява напруги на відключених струмоведучих частинах, на яких проводиться робота.

Може відбутися в результаті:

- помилкових включення відключеної електроустановки під напругу; замикання між вимкненими та увімкненими струмоведучими частинами;
- розряду блискавки безпосередньо на електроустановку, або поблизу неї;
- наведення напруги від впливу сусідніх електроустановок, які працюють.

Аналіз випадків ураження електричним струмом показав, що основними чинниками електротравм є такі: частота (при змінному струмі); сила струму; напруга; вид струму (змінний чи постійний); електроопір тканин тіла людини; тривалість дії струму; шлях проходження струму через тіло людини, локалізація ураження; вологість і температура повітря; стан шкірних покривів (шкірні ураження і хвороби, продукція поту); фізичний стан потерпілого; умови навколишнього середовища [3].

Серед причин настання смерті при електротравмі були виділені такі основні [3]: первинна зупинка кровообігу (серцева форма); первинна зупинка дихання (дихальна форма); одночасна зупинка кровообігу й дихання (змішана форма); електротравматичний шок.

У 2023 році Кабінетом Міністрів України було винесено на обговорення Проект Закону України «Про безпеку та здоров'я працівників на роботі» (далі – проект). Даний Проект розроблено з метою формування нової національної системи запобігання професійним ризикам шляхом впровадження на законодавчому рівні ризико-орієнтованого підходу у сфері організації безпеки та здоров'я працівників та імплементації положень Директиви Ради 89/391/ЄЕС від 12.06.1989 про запровадження заходів, покликаних заохочувати до покращення безпеки та охорони здоров'я працівників на роботі [4].

Як показав світовий досвід, саме ідентифікація та оцінювання роботодавцем ризиків, що можуть виникати на робочому місці, дають можливість досягти високі стандарти з охорони праці на підприємстві та зменшити соціально-економічні наслідки реалізації небажаної події.

Однією з найбільш простою та поширеною методикою для оцінки ризиків є Hazard Identification Studies (HAZID). Дана методика використовує елементи системного аналізу. Методика HAZID дозволяє заздалегідь визначити та охарактеризувати ризики, що можуть виникнути на ранніх стадіях проектування об'єкта та спрямувати на подальший детальний аналіз найбільш вагомих небажаних подій [4–6].

За даною методикою оцінка ризиків відбувається в наступній послідовності: вибір об'єкту дослідження, ідентифікація ризиків, формування реєстру ризиків, визначення пріоритетних заходів.

*Постановка завдання.* Виходячи з вищенаведеного, для зменшення рівня електротравматизму на виробництві необхідно використати ризик-орієнтований підхід управління системою охорони праці [7]. Отже, у даній роботі ставиться завдання визначити основні небезпеки і оцінити ризики, які пов'язані з роботою електроустаткування та під час виконання ремонтних робіт електромонтерами, а також обґрунтувати пріоритетність заходів з охорони праці.

*Результати дослідження.* Відповідно до методу HAZID розділимо технологічний процес та об'єкт на елементи і проаналізуємо всі існуючі небезпеки та шкідливості при використанні електрообладнання на прикладі електричної підстанції в умовах виробництва.

Спочатку надамо характеристику приміщень підстанцій та електроустаткування, яке розташоване в цих приміщеннях, а також розділимо процес ремонту електроустаткування на етапи.

Підстанція призначена для розподілу електричної енергії напругою 6кВ, та складається з наступних приміщень: приміщення чергового персоналу, приміщення

щита ~0,4кВ, приміщення комплектної розподільної установки (КРУ)~6кВ, приміщення трансформатору власних потреб підстанції, приміщення конденсаторних батарей, коридору.

Приміщення щита ~0,4кВ призначене для забезпечення власних потреб підстанції, в ньому розташований закритий розподільчий щит ~0,4кВ.

В приміщенні КРУ~6кВ розташовані три секції шин ~ 6 кВ, до складу яких входять 52 комірки. З них: 43 комірки з масляними вимикачами типу ВМП-10К 600А, 2 комірки з масляними вимикачами типу ВМП-10К 1000А, 2 комірки з вакуумними вимикачами типу КМ/TEL 630А та 2 комірки з вакуумним вимикачем типу КМ/TEL 1000А, 3 комірки з трансформаторами напруги типу НТМИ-6. Комірки КРУ~6кВ розташовані по центру приміщення в два ряди, лицьовими сторонами (дверима відсіків вимикачів) до центрального коридору обслуговування, з залізобетонною підлогою. З тильних сторін комірок наявні північний та південний коридори обслуговування, підлогою в яких слугують металеві перекриття залізобетонних кабельних каналів підстанції. З північної сторони розташовано 26 комірок I та II секцій шин 6кВ, з південної сторони 26 комірок II та III секції шин 6кВ. Приміщення КРУ~6кВ має додатковий аварійний вихід в східній частині будівлі.

В приміщенні трансформатору власних потреб розташований трансформатор ~6/0,4кВ ТМ-100кВА фідеру 2-33, для забезпечення власних потреб підстанції. Вхід до приміщення розташований з вулиці (південна сторона будівлі), являє собою металеві ворота з решітками для природньої вентиляції.

Приміщення конденсаторних батарей призначене для компенсації реактивної потужності в мережі 6кВ. В ньому розташовані 6 шаф з конденсаторами. Приміщення має природнє та штучне освітлення, а також природню вентиляцію, має додатковий аварійний вихід в західній частині будівлі.

Наявність в приміщенні підстанції природнього освітлення – відсутнє.

Наявність в приміщенні підстанції природньої або штучної вентиляції – наявна штучна вентиляція.

Відповідність в приміщенні електричної підстанції параметрів мікроклімату вимогам нормативних документів (п.6.2, 6.21 розділу VI Правил технічної експлуатації електроустановок споживачів (ПТЕЕС)) – приміщення підстанції відповідають вимогам чинних санітарних норм для промислових підприємств.

Для оцінки ризиків, що виникають під час експлуатації та ремонтних робіт пропонується використовувати матрицю, схема якої наведена на рис.1.

Оцінку імовірності та серйозності/тяжкості виникнення інцидентів (небезпек) проводили опираючись на наступні нижченаведені критерії.

Імовірність виникнення небезпек:

– 1 бал – вірогідність інциденту малоімовірна (інцидент може відбутися лише теоретично);

– 2 бали – вірогідність виникнення інциденту низька (інцидент будь-коли траплявся у галузі/підприємстві, не більше ніж 1 раз на 2 роки або може статися в результаті людської помилки);

– 3 бали – вірогідність виникнення інциденту середня (інцидент будь-коли траплявся у галузі/підприємстві, не частіше ніж 1 раз на 12 місяців);

– 4 бали – вірогідність виникнення інциденту висока (інцидент будь-коли траплявся у галузі/підприємстві, але не частіше ніж 2 рази за 12 місяців);

– 5 балів – вірогідність виникнення інциденту дуже висока (інцидент будь-коли траплявся у галузі/підприємстві, частіше ніж 2 рази за 12 місяців).

Серйозність (тяжкість/наслідки) виникнення небезпек:

– 1 бал – мінімальна тяжкість травми, внаслідок якої потрібне надання домедичної допомоги;

– 2 бали – незначна тяжкість травми, внаслідок якої потрібне надання медичної допомоги (без втрати працездатності);

– 3 бали – середня тяжкість травми, внаслідок якої потрібне надання медичної допомоги (оформлення листка непрацездатності / усунення від роботи терміном більше ніж на 24 години);



	5	10	15	20	25
Імовірність	4	8	12	16	20
	3	6	9	12	15
	2	4	6	8	10
	1	2	3	4	5
	<b>Серйозність/тяжкість</b>				

	– високий ризик, 1–4 бали
	– середній ризик, 5–10 балів
	– низький ризик, 11–25 балів

Рисунок 1 – Матриця оцінки ризиків для підстанції при розподілі електричної енергії напругою 6 кВ

– 4 бали – значна тяжкість травми, смертельна травма/ оформлення листка непрацездатності кільком особам;

– 5 балів – груповий нещасних випадок зі смертельними наслідками.

Результати аналізу приміщень, електрообладнання та технологічних процесів, що відбуваються при роботі та ремонті підстанції, були оброблені відповідно до вищенаведеної матриці оцінки ризиків та представлені в табл. 1-3.

За результатами оцінки рівнів ризиків для різних видів робіт, що виконують електромонтери під час ремонту та обслуговуванню електрообладнання також складається їх перелік.

Відповідно до наведеної карти ідентифікації небезпек та ризиків (табл.1-3) було встановлено, що найбільш небезпечними є капітальний ремонт та обслуговування вимикачів масляних ВМГ-133 ВМГ-10 (електрообладнання напругою вище 1000 В). Отже, необхідно першочергово розробити та запровадити заходи з охорони праці, які будуть спрямовані на зниження рівня ризику саме для цього випадку, а саме:

1. Підбір кадрів, навчання з охорони праці, навчання вимогам ПТЕЕС, ПБЕЕС, вимогам пожежній безпеці. Проведення періодичної атестації робітників

2. Забезпечення якісного контролю за виконанням організаційних і технічних заходів згідно вимогам ПТЕЕС та ПБЕЕС.

3. Проведення діагностування електроустановок з метою визначення фактичного технічного стану та можливості їхньої подальшої експлуатації

Орієнтовна оцінка впливу впровадження даних заходів з охорони праці показала можливість зменшити рівень ризику небезпечного інциденту в двічі, тобто знизити його до середнього значення (з 20 до 10 балів). Ефективність впровадження таких заходів для всіх процесів, що відбуваються під час ремонтів електроустаткування, наведена в табл. 1.

Таблиця 1 – Карта ідентифікації небезпек та ризиків для видів робіт, які виконують електромонтери під час ремонту та обслуговуванню електрообладнання (капітальний ремонт та обслуговування вимикачів масляних ВМГ-133 ВМГ-10)

Місце утворення небезпеки	Процес	Класифікація небезпеки	Існуючий ризик (тяжкість × імовірність = ризик)	Заходи з усунення (мінімізації) ризику	Очікуваний ризик
Електрообладнання напругою вище 1000 В	Капітальний ремонт та обслуговування вимикачів масляних ВМГ-133 ВМГ-10	Ураження електричним струмом	$5 \times 4 = 20$ <b>(високий)</b>	1. Підбір кадрів, навчання з охорони праці, навчання вимогам ПТЕЕС, ПБЕЕС, вимогам пожежній безпеці. Проведення періодичної атестації робітників 2. Забезпечення якісного контролю за виконанням організаційних і технічних заходів згідно вимогам ПТЕЕС та ПБЕЕС. 3. Проведення діагностування електроустановок з метою визначення фактичного технічного стану та можливості їхньої подальшої експлуатації	$5 \times 2 = 10$ <b>(середній)</b>
		Падіння з висоти	$3 \times 3 = 9$ <b>(середній)</b>	1. Придбання вишки -тура для проведення робіт на висоті 2. Розробка Порядку складання та застосування вишки- тура. Проведення навчання згідно розробленого Порядку. 3. Придбання лямкових запобіжних поясів 4. Забезпечення якісного контролю застосування засобів захисту від падіння з висоти.	$2 \times 2 = 4$ <b>(низький)</b>
		Пожежа	$3 \times 3 = 9$ <b>(середній)</b>	Обладнання системи пожежної сигналізації приміщення електропідстанції	$2 \times 2 = 4$ <b>(низький)</b>
		Падіння при пересуванні	$2 \times 3 = 6$ <b>(середній)</b>	1. Нанесення на підлозі підстанції попереджувальної розмітки 2. Проведення вимірювань освітленості на підстанції 3. Встановлення, відповідно до результатів вимірювань освітленості, додаткових освітлювальних приладів	$2 \times 2 = 4$ <b>(низький)</b>

Таблиця 2 – Карта ідентифікації небезпек та ризиків для видів робіт, які виконують електромонтери під час ремонту та обслуговуванню електрообладнання (монтаж або заміна сполучної муфти СТП 6 10 кВ)

Місце утворення небезпеки	Процес	Класифікація небезпеки	Існуючий ризик (тяжкість Н)	Заходи з усунення (мінімізації) ризику	Очікуваний ризик
Електрообладнання напругою вище 1000 В	Монтаж або заміна сполучної муфти СТП 6 10 кВ	Ураження електричним струмом	5×4=20 <b>(високий)</b>	1. Підбір кадрів, навчання з охорони праці, навчання вимогам ПТЕЕС, ПБЕЕС, вимогам пожежній безпеці. Проведення періодичної атестації робітників	5×2=10 <b>(середній)</b>
				2. Забезпечення якісного контролю за виконанням організаційних і технічних заходів згідно вимогам ПТЕЕС та ПБЕЕС.	
				3. Проведення діагностування електроустановок з метою визначення фактичного технічного стану та можливості подальшої експлуатації.	
		Пожежа	4×3=12 <b>(високий)</b>	Обладнання системою пожежної сигналізації приміщення електропідстанції	4×2=8 <b>(середній)</b>
		Падіння при пересуванні	2×3=6 <b>(середній)</b>	1. Нанесення на підлозі підстанції попереджувальної розмітки.	2×2=4 <b>(низький)</b>
				2. Проведення вимірювань освітленості на підстанції.	
				3. Встановлення, відповідно до результатів вимірювань освітленості, додаткових освітлювальних приладів	

Таблиця 3 – Карта ідентифікації небезпек та ризиків для видів робіт, які виконують електромонтери під час ремонту та обслуговуванню електрообладнання (заміна елемента акумулятора, ремонт та обслуговування електроустановок до 1000 В)

Місце утворення небезпеки	Процес	Класифікація небезпеки	Існуючий ризик (тяжкість Н)	Заходи з усунення (мінімізації) ризику	Очікуваний ризик
Електрообладнання напругою вище 1000 В	Заміна елемента акумулятора	Ураження електричним струмом	4×4=16 <b>(високий)</b>	1. Підбір кадрів, навчання з охорони праці, навчання вимогам ПТЕЕС, ПБЕЕС, вимогам пожежній безпеці. Проведення періодичної атестації робітників	4×2=8 <b>(середній)</b>
				2. Забезпечення якісного контролю за виконанням організаційних і технічних заходів згідно вимогам ПТЕЕС та ПБЕЕС.	
				3. Проведення діагностування електроустановок з метою визначення фактичного технічного стану та можливості їхньої подальшої експлуатації.	
		Падіння при пересуванні	2×3=6 <b>(середній)</b>	1. Нанесення на підлозі підстанції попереджувальної розмітки.	2×2=4 <b>(низький)</b>
				2. Проведення вимірювань освітленості на підстанції.	
				3. Встановлення, відповідно до результатів вимірювань освітленості, додаткових освітлювальних приладів	

Продовження таблиці 3

Місце утворення небезпеки	Процес	Класифікація небезпеки	Існуючий ризик (тяжкість Н)	Заходи з усунення (мінімізації) ризику	Очікуваний ризик
Електрообладнання до 1000 В	Ремонт та обслуговування електроустановок до 1000 В	Ураження електричним струмом	4×3=12 <b>(високий)</b>	1. Підбір кадрів, навчання з охорони праці, навчання вимогам ПТЕЕС, ПБЕЕС, вимогам пожежної безпеки. Проведення періодичної атестації робітників 2. Забезпечення якісного контролю за виконанням організаційних і технічних заходів згідно вимогам ПТЕЕС та ПБЕЕС.	4×2=8 <b>(середній)</b>

*Висновки.* За результатами теоретичних досліджень було встановлено ефективність використання ризик-орієнтованого підходу управління системою охорони праці на виробництві, а саме для виявлення пріоритетних напрямів поліпшення умов праці, що забезпечують найвищу результативність при найменших витратах.

При оцінці небезпек для різних видів робіт, які виконують електрики під час ремонту та обслуговування електрообладнання, встановлено, що найбільший рівень ризику відповідає процесу капітального ремонту та обслуговуванню вимикачів масляних ВМГ-133 ВМГ-10 (електрообладнання напругою вище 1000 В). Проведена орієнтовна оцінка впливу впровадження запропонованих заходів з охорони праці в виробничий процес дозволила отримати рівень очікуваного ризику даного небезпечного інциденту в двічі меншим за попередньо встановлений.

Таким чином, ідентифікація небезпек та ризиків є ключовими елементами управління безпекою робіт, які виконують електрики під час ремонту та обслуговування електрообладнання.

### Бібліографічний перелік

1. Травматизм на виробництві в Україні. URL: [https://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2007/oz\\_rik/oz\\_u/arch\\_travm\\_na\\_vyrob.htm](https://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2007/oz_rik/oz_u/arch_travm_na_vyrob.htm) (дата звернення 20.05.2024).
2. Які основні причини нещасних випадків пов'язаних з електричним струмом. URL: <https://pd.dsp.gov.ua/news/iaki-osnovni-prychyny-neshchasnykh-vypadkiv-pov-iazanykh-z-elektrychnym-strumom/> (дата звернення 20.05.2024).
3. Emergency Medicine (Ukraine), ISSN 2224-0586 (print), ISSN 2307-1230 (online) Vol. 18. No. 5. 2022/
4. ДСТУ OHSAS 18002:2015 Системи управління гігієною та безпекою праці. Основні принципи виконання вимог OHSAS 18001:2007 (OHSAS 18002:2008, IDT) Чинний від 2011-01-01. Київ : Держспоживстандарт України, 2011. 20 с. (Національні стандарти України).
5. Керування ризиком. Методи загального оцінювання ризику (IEC/ISO 31010:2009, IDT). ДСТУ IEC/ISO 31010:2013. URL: <https://khoda.gov.ua/image/catalog/files/dstu%2031010.pdf> (дата звернення 21.05.2024).
6. Волошин В.С., Елистратова Н.Ю., Бурко В.А. Оценка рисков безопасности труда на металлургическом предприятии. *Вісник приазовського державного технічного університету. Серія: технічні науки*. Вип. 35, 2017. С. 257-263.
7. Управління ризиками – нові підходи до безпеки праці на підприємствах. URL: <https://gnmc.kiev.ua/novini-dp-gnmts/upravlinnya-rizikami-novi-pidhodi-do-bezpeki-pratsi-na-pidpriyemstvah.html> (дата звернення 21.05.2024).
8. Борецька Н.П. Механізми управління ризиками у сфері охорони праці. *Економіка промисловості*, 2007. № 4. С. 164-167.

### References

1. Traumatism at work in Ukraine. . URL: [https://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2007/oz\\_rik/oz\\_u/arch\\_travm\\_na\\_vyrob.htm](https://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2007/oz_rik/oz_u/arch_travm_na_vyrob.htm) (application date 05.20.2024).
2. What are the main causes of accidents related to electric current. URL: <https://pd.dsp.gov.ua/news/iaki-osnovni-prychyny-neshchasnykh-vypadkiv-pov-iazanykh-z-elektrychnym-strumom/> (application date 20.05.2024).

3. Emergency Medicine (Ukraine), ISSN 2224-0586 (print), ISSN 2307-1230 (online) Vol. 18. No. 5. 2022
4. DSTU OHSAS 18002:2015 Occupational health and safety management systems. Basic principles of meeting the requirements of OHSAS 18001:2007 (OHSAS 18002:2008, IDT) Valid from 2011-01-01. Kyiv: Derzhspozhivstandard of Ukraine, 2011. 20 p. (National standards of Ukraine).
5. Risk management. General risk assessment methods (IEC/ISO 31010:2009, IDT). DSTU IEC/ISO 31010:2013. URL: <https://khoda.gov.ua/image/catalog/files/dstu%2031010.pdf> (access date 05.21.2024).
6. Voloshyn V.S., Elistratova N.Yu., Burko V.A. Assessment of labor safety risks at a metallurgical enterprise. Bulletin of the Priazov State Technical University. Series: technical sciences, 2017. Vol. 35. P.257-263.
7. Risk management - new approaches to occupational safety at enterprises. URL: <https://gnmc.kiev.ua/novini-dp-gnmst/upravlinnya-rizikami-novi-pidhodi-do-bezpeki-pratsi-na-pidpriyemstvah.html> (application date 21.05.2024).
8. Boretska N.P. Mechanisms of risk management in the field of labor protection. Economy of industry, 2007. No. 4. P. 164-167.

**Manidina Yevheniia**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University. ORCID: 0000-0003-4090-9991

**Gridiaiev Volodymyr**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University. ORCID: 0000-0001-7767-4490

**Belokon' Karina**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University. ORCID: 0000-0003-2000-4052

**Holubev Boris**, student of the department of metallurgical technologies, ecology and man-made safety, Zaporizhzhia National University

### **ASSESSMENT OF OCCUPATIONAL RISKS WHEN DESIGNING EVENTS FOR ELECTRICAL SAFETY AT WORKPLACE**

This work analyzes the causes and identifies the main factors contributing to accidents related to electric shock for workers in the production environment. A risk-oriented approach to managing the occupational safety system is proposed to reduce the level of electrical trauma in the workplace, specifically through the Hazard Identification Studies methodology.

The characteristics of the main rooms in electrical substations are detailed. Existing hazards and harmful factors associated with the use of electrical equipment located within the electrical substation during the distribution of electrical energy at a voltage of 6 kV are analyzed. Criteria for assessing the probability and severity of potential hazards in the substation premises are presented.

A hazard and risk identification map has been developed for various types of work performed by electricians during the repair and maintenance of electrical equipment located in the substation. It has been determined that the most dangerous processes for electricians involve the overhaul and maintenance of oil circuit breakers VMG-133 and VMG-10 (electrical equipment operating at voltages above 1000 V). Measures to minimize the identified risks are proposed. An approximate assessment of the impact of these occupational safety measures has been conducted, revealing that they reduce the risk level of dangerous incidents by half, from 20 to 10 points.

The effectiveness of occupational safety measures in minimizing risk levels for all major technological processes during the repair of electrical equipment at electrical substations for the distribution of electrical energy at a voltage of 6 kV has been confirmed.

Key words: hazardous factors, trauma, electrical safety, substation, risks.

**Румянцев Владислав Ростиславович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-4404-3454

**Шарапова Тетяна Анатоліївна**, доцент, кандидат фармацевтичних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-9868-5428

**Куріс Юрій Володимирович**, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-7169-9187

**Воляр Роман Миколайович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-7299-0053

## ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПІДВИЩЕННЯ ТЕХНОГЕННОЇ БЕЗПЕКИ КОНВЕРТОРНОГО ВИРОБНИЦТВА

У роботі розглянуті інноваційні технології підвищення техногенної безпеки на прикладі конверторного виробництва. У сучасному конвертерному виробництві стали використовують новітні технології для підвищення ефективності процесу. Переважним варіантом здійснення такої плавки сталі є використання комбінованої продувки, коли кисень подають до конвертера зверху, а інертний газ – знизу (через днище) одночасно, тривалість плавки зменшується до 30–35 хв. Через суттєве підвищення інтенсивності плавки та складність технологічного обладнання управління зазначеним процесом потрібно більше уваги та відповідальності робочого персоналу з метою підвищення рівня техногенної безпеки.

До порушень технологічного процесу, що пов'язані з впливом зовнішніх чинників, слід віднести можливість недотримання технології підготовки металобрухту (підвищена вологість, наявність мастила), нерівномірність подавання кисню, а також перебої постачання енергії. Такі порушення можуть призвести до виплесків металу та шлаку, пошкоджень футерівки, а також небезпечних зупинок процесу плавки. Небезпечним явищем є можливість втрати металу з конверторів і сталерозливних ківшів через порушення їх герметичності. Так, у нижній частині конвертера на його футерівку систематично діють значні динамічні навантаження у період завантаження металобрухту. Зношення футерівки відбувається завдяки реакції її компонентів з оксидом кремнію шлаку, що має кислотні властивості. Порушення цілісності футерівки за певних умов може призвести до виливання металу з нижньої або бічної частини кожуха конвертера.

Для пошуку раціональних засобів захисту працівників розроблено апаратурно-технологічну схему небезпечних зон процесу. Показано, що значну небезпеку представляє наявність вологи у футерівці ківшів під час заливання сталі. До нормованих параметрів безпеки процесу плавки у конвертері слід віднести стан внутрішньої поверхні футерівки конвертера; фізико-хімічні параметри шихтових матеріалів, а також фізичні параметри кисневого струменя. Порушення параметрів безпеки процесу складаються з порушень під час подавання кисню (тривалість 6,4 год.), порушень, пов'язаних з неправильним положенням кисневої фурми (тривалість 14,5 год.), а також порушень хімічного складу металу (13,5 год.)

Ключові слова: техногенна безпека, конвертер, продувка, аварійна ситуація, захист працівників.

*Вступ.* У сучасному конвертерному виробництві стали використовують новітні технології для підвищення ефективності процесу [8, 9]. Переважним варіантом здійснення такої плавки сталі є використання комбінованої продувки, коли кисень подають до конвертера зверху, а інертний газ – знизу (через днище) одночасно, тривалість плавки зменшується до 30–35 хв. [10]. Через суттєве підвищення інтенсивності плавки та складність технологічного обладнання управління зазначеним процесом потрібно

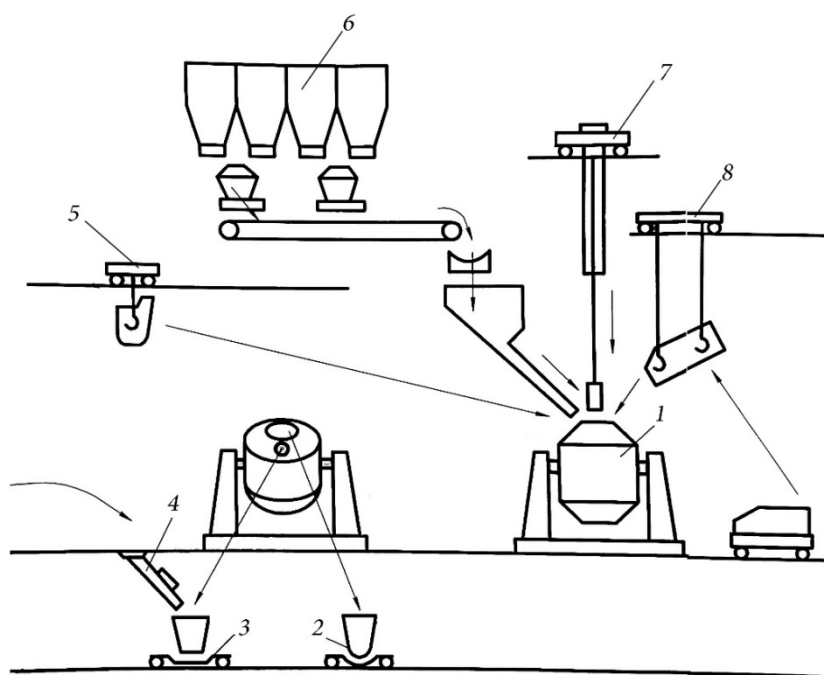
більше уваги та відповідальності робочого персоналу з метою підвищення рівня техногенної безпеки.

*Постановка завдання.* Для пошуку раціональних засобів захисту розроблено апаратурно-технологічну схему небезпечних зон процесу. Місця виникнення шкідливих та небезпечних виробничих чинників у типовому конвертерному цеху подано на рисунку 1 [11].

До порушень технологічного процесу, що пов'язані з впливом зовнішніх чинників, слід віднести можливість недотримання технології підготовки металобрухту (підвищена вологість, наявність мастила), нерівномірність подавання кисню, а також перебої постачання енергії. Такі порушення можуть призвести до виплесків металу та шлаку, пошкоджень футерівки, а також небезпечних зупинок процесу плавки [5].

Подавання кисню та відведення продуктів згоряння здійснюють за допомогою пристроїв, що охолоджуються водою, несправність яких може призвести до екстремальних відхилень процесу під час контакту рідкого металу та шлаку з водою.

Значну небезпеку представляє наявність вологи у футерівці ківшів під час заливання сталі. Знаходячись під рідиною з температурою  $\sim 500^{\circ}\text{C}$ , вологі матеріали охолоджують її прилеглі шари та створюють тверду кірку, під якою здійснюються випаровування та розкладання води з утворенням гримучої суміші. Вибух у цьому разі відбувається наприкінці заповнення ковша сталлю або на початку її розливання по виливницям. Викиди розплавленого металу та шлаку з горловини конвертера під час продування киснем створюють небезпеку травмування робочого персоналу, а також призводять до втрат металу, що може досягати 3 % його маси.



- 1 – конвертер (I, III, IV, V, VI, VII, VIII); 2 – ківш для шлаку (I, III, IV, V, VI); 3 – ківш для сталі (I, III, IV, V, VI); 4 – жолоб подавання розкислювачів (I, II, III, IV); 5 – кран для заливання чавуну (I, III, IV, V, VI, VII, VIII); 6 – бункери сипкої шихти (I, II, III); 7 – візок кисневої фурми (I, III, IV, VI); 8 – кран завантаження металобрухту (I, II, III, IV); I – шум; II – пил; III – вібрація; IV – рухомі механізми; V – газоподібні викиди; VI – теплове виділення; VII – електрична небезпека; VIII – пожежна небезпека

Рисунок 1 – Спрощена апаратурно-технологічна схема конвертерного цеху з позначенням зон виникнення шкідливих і небезпечних виробничих чинників

Суттєвого зменшення аварійних ситуацій у конвертерах досягають використанням випарного охолодження [8, 10], коли невелику масу гарячої води у холодильниках перетворюють на пару.

Небезпечним явищем є можливість втрати металу з конверторів і сталерозливних ківшів через порушення їх герметичності. Так, у нижній частині конвертера на його футерівку систематично діють значні динамічні навантаження у період завантаження металобрухту. Зношення футерівки відбувається завдяки реакції її компонентів з оксидом кремнію шлаку, що має кислотні властивості. Порушення цілісності футерівки за певних умов може призвести до виливання металу з нижньої або бічної частини кожуха конвертера.

Наявність у конвертерному цеху численних киснево провідів потребує специфічної організації робіт та значної площини для їх прокладання. Інтенсивність вантажних потоків є значно вищою, ніж в інших сталеплавильних виробництвах, що потребує більшої ретельності дотримання умов безпеки та наявності кваліфікованих спеціалістів.

До нормованих параметрів безпеки процесу плавки у конвертері слід віднести стан внутрішньої поверхні футерівки конвертера; фізико-хімічні параметри шихтових матеріалів, а також фізичні параметри кисневого струменя.

З урахуванням усіх видів порушень виконують розрахунки щодо визначення рівня безпеки конвертерного процесу [11].

Визначають термін безперервної роботи конвертера без зупинок на ремонт, тобто, частку часу  $U_6$ , коли технологічний процес відбувається без порушень норм безпеки:

$$U_6 = \frac{\sum \tau_{п.б} + \sum \tau_{е.в} + \sum \tau_{з.ф}}{\tau_{заг.}}, \quad (1)$$

де  $\sum \tau_{п.б} + \sum \tau_{е.в} + \sum \tau_{з.ф}$  – відповідно загальна тривалість часу порушень параметрів безпеки, загальна тривалість часу екстремального відключення виробництва та загальна тривалість часу порушення процесу під впливом зовнішніх факторів, год.

Для аналізу рівня безпеки використовують дані, що наведено у дефектних відомостях експлуатації конверторів.

Вихідні дані для розрахунків: місткість конвертера – 130 т, тривалість плавки – 45 хв.; загальна тривалість робочого часу конвертера без зупинки на ремонт  $\tau_{заг.} = 420$  год.

Порушення параметрів безпеки процесу ( $\sum \tau_{п.б}$ ) складаються з порушень під час подавання кисню (тривалість 6,4 год.) порушень, пов'язаних з неправильним положенням кисневої фурми (тривалість 14,5 год.), а також порушень хімічного складу металу (13,5 год.), тобто їх тривалість складає  $\sum \tau_{п.б} = 34,5$  год.

Порушення, що спричиняють екстремальне відключення процесу ( $\sum \tau_{е.в}$ ), вміщують порушення, які пов'язані з різким виділенням струменів гарячих і шкідливих газів через відкриту горловину конвертера під час продування киснем (13,0 год.); порушення щодо охолодження головки кисневої фурми та значних викидів пари (8,0 год.), а також порушення, пов'язаних з бурхливим протіканням процесу, що супроводжуються виплесками та викидами рідкої сталі та шлаку (8,9 год.), тобто  $\sum \tau_{е.в} = 29,9$  год.

Порушення параметрів за рахунок зовнішніх факторів ( $\sum \tau_{з.ф}$ ) складаються з порушень щодо низької якості металобрухту (13,6 год.); нерівномірності подавання кисню (15,2 год.), а також нестабільного постачання енергії (8,0 год.), тобто  $\sum \tau_{з.ф} = 36,8$  год.

Таким чином, рівень безпеки становить  $U_6 = 76$  %, що за міжнародними вимогами є середнім і прийнятним для експлуатації.

Під час використання сучасної енергозберігаючої технології процесу з герметичним укріттям горловини конвертера (з використанням фізичної теплоти газів, що відходять, як вторинних енергоресурсів) суттєво підвищується рівень безпеки.

Так, автоматична установка фурми у спеціальному отворі укріття, що розташовано на вертикальній осі конвертера, дозволяє скоротити порушення параметрів безпеки процесу з 14,5 до 1,3 год., тобто  $\sum \tau_{п.б} = 21,1$  год.

Тривалість порушень, які спричинено виділенням струменів гарячих і шкідливих газів через відкриту горловину конвертера під час продування киснем скорочуються з 13,0 до 6,5 год., а тривалість порушень, пов'язаних з цілісністю системи охолодження головки кисневої фурми та значними викидами пари – з 8,0 до 2,8 год., порушення через незначні вибухоподібні удари скоротилися з 8,9 до 2,4 год., тобто  $\sum \tau_{е.в} = 12,7$  год. У такому разі рівень безпеки складає  $U_6 = 83$  % і його можна віднести до високого.



Переробка значних обсягів рідкого металу є причиною підвищеної температури в цеху на робочих місцях і призводить до значного рівня теплового опромінення робочого персоналу цеху.

В таблиці 1 наведено допустиму тривалість знаходження працівника в небезпечній зоні залежно від потужності випромінювання .

Таблиця 1 – Допустима тривалість перебування працівника у зоні дії випромінювання

Потужність випромінювання, Вт/м <sup>2</sup>	Допустима тривалість перебування в небезпечній зоні, хв.	Тривалість перерви, не менше, хв.	Припустимий час праці у зоні протягом робочого дня, %
≤ 350	без обмежень	-	100
500	20	5	70
700	15	5	50
1200	10	5	50
2000	5	5	50
2100	4,5	10	30
2800	заборонена робота без спеціальних засобів індивідуального захисту		

Визначають відстань від центра випромінювання (осі конвертера або розливного ковша) до безпечної зони  $L_i$  за формулою:

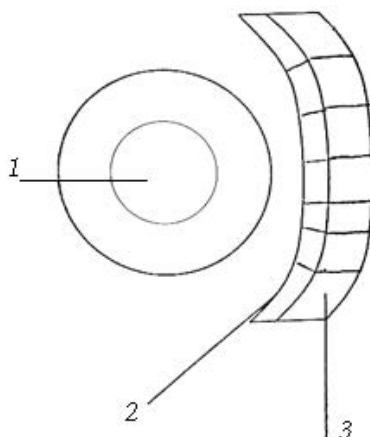
$$L_i = 0,78 \frac{S_d^{0,5}}{Q_H} \left[ \left( \frac{T_d}{100} \right)^4 - 110 \right], \quad (2)$$

де  $S_d$ ,  $T_d$  – площа поверхні джерела, що випромінює, та його температура, м<sup>2</sup> ( $S_d = 1,0$  м<sup>2</sup>), К, відповідно;  $Q_H$  – оптимальна норма інтенсивності тепловиділення.  $Q_H = 140$  Вт/м<sup>2</sup>. Отримують  $L_i = 2,5$  м.

Встановлено, що радіус небезпечної зони перевищує припустиме значення 2,0 м, тобто необхідно використовувати захисні екрани.

Згідно з результатами розрахунків, для захисту персоналу на відстані 1,0 м від джерела теплового випромінювання, достатньо встановити екрани з алюмінієвої фольги товщиною  $\delta = 0,02$  м.

Оскільки температура джерела є досить високою (1023К), захисний екран слід футерувати теплоізоляційною цеглою (рис. 2).



- 1 – джерело випромінювання; 2 – відбивний матеріал (алюмінієва фольга);  
3 – теплопоглинаючий матеріал (термостійка цегла)

Рисунок 2 – Схема розташування стаціонарних теплозахисних екранів

Термічний опір, який потрібно отримати за допомогою шару зазначеної цегли обчислюють як:

$$R=(T_{Ц} - T_e)/q_0 \quad (3)$$

де  $T_{Ц}$  – температура термостійкої цегли, К;  $T_e$  – допустима температура зовнішньої стінки екрану, К;  $q_0$  – теплові втрати, що затримує захисний екран, Вт. Їх значення обчислюють за відомою методикою [11].

Тоді необхідну товщину теплоізоляційної цегли визначають за формулою

$$\delta=R \cdot \lambda, \quad (4)$$

де  $\lambda$  – теплопровідність теплоізоляційної цегли, Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Обчислюють кількість екранів за наступними вихідними даними:  $T_d = 1023$  К,  $T_e = 523$  К, температура навколишнього повітря  $T_B = 300$  К. Ступінь екранізації становить  $\mu = T_d / T_e = 1,4$ .

Кількість екранів визначають як:

$$n = \frac{1 - \left(\frac{T_{НП}}{T_d}\right)^4}{\frac{1}{\mu^4} \cdot \left(\frac{T_{НП}}{T_d}\right)^4} \cdot \frac{E_d}{E_{НП}} - 1, \quad (5)$$

де  $T_d$  – температура джерела випромінювання перед екраном К;  $T_{НП}$  – температура навколишнього повітря;  $E_d, E_{НП}$  – наведена ступінь чорноти джерела та екрану й екрану та джерела і повітря, відповідно.

Одержано  $n = 1,0$ .

Площу небезпечної зони  $S_{НЗ}$  обчислюємо, як:

$$S_{НЗ} = S_d + S_B + S_E, \quad (6)$$

де  $S_d$  – площа поверхні джерела, що випромінює, м<sup>2</sup>;  $S_B$  – площа впливу джерела, м<sup>2</sup>;  $S_E = 9,81$  м<sup>2</sup>;  $S_E$  – площа зони, яку захищають, м<sup>2</sup>;  $S_E = 3,53$  м<sup>2</sup>.

Тоді  $S_{НЗ} = 7,28$  м<sup>2</sup>.

**Висновки.** В роботи проаналізовано вплив шкідливих та небезпечних факторів конвертерного виробництва на стан безпеки праці працівників. Представлено розрахунок рівня безпеки праці для конвертера місткістю 130 т, при тривалості плавки – 45 хв. та загальній тривалості робочого часу конвертера без зупинки на ремонт 420 год. Виконано розрахунок тепло захисного екрану для захисту працівників від інфрачервоного випромінювання при конверторній плавці.

### Бібліографічний перелік

1. Тарасов В. К., Румянцев В. Р., Мосейко Ю. В., Потапенков А. П. Пошук шляхів підвищення експлуатаційної надійності прокатних станів. *Технічний аудит та резерви виробництва*, 2018. Харків : Технологічний центр. Том 6, № 1(44). С. 4-8.
2. Коваль М. В., Тарасов В. К., Пилипенко С. С., Власов А.О. Про підвищення надійності роботи електродів дугових печей. *Металургія : наук. пр. ЗДІА*. Запоріжжя, 2016. Вип. 1 (35). С. 58-63.
3. Воденников С.А., Тарасов В.К., Воденникова О.С.. Аналіз проблем підвищення якості графітових електродів дугових електропечей. Системи технічного надзору в технології гірничо-металургійного виробництва. Академічний вісник, 2007. Дніпро. № 19. С. 17-19.
4. Тарасов В. К., Воденников О. С., Воденникова Л. В. Дослідження раціональних засобів техногенної безпеки киснево-конвертерного процесу. Міжнародна науково-технічна конференція «Розвиток промисловості та суспільства» : матеріали конференції, 2021. Кривий Ріг : КНУ. С. 13.
5. Тарасов В. К., Румянцев В. Р., Новокщонаова О. В., Ткаліч І. О. Розробка заходів покращення умов праці при виробництві чавуну. Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія : Економічні науки, 2018. № 2. С. 82-90. - Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/vkntuden\\_2018\\_2\\_10](http://nbuv.gov.ua/UJRN/vkntuden_2018_2_10).
6. Гичёв Ю. А. Вторичные энергоресурсы промышленных предприятий. Ч. 1: конспект лекций : Днепропетровск : НМетАУ, 2012. 54 с.

7. Сушенко А. В. Ресурсозбереження і екологія конвертерного виробництва сталі. *Вісник Приазовського державного технічного університету*, 2004. Маріуполь : ПДТУ. Вип. 14. С. 341-346.

8. Тарасов В. К., Румянцев В. Р., Новокщона О. В. Дослідження і розробка заходів зменшення викидів дугових електропечей. Міжнародна науково-технічна конференція «Розвиток промисловості та суспільства»: матеріали конференції, 2021. Кривий Ріг : КНУ. С. 148.

### References

1. Tarasov V. K., Rummyantsev V. R., Moseiko Yu. V., Potapenkov A. P. Search for ways to increase operational reliability of rolling mills. Technical audit and production reserves, 2018. Kharkiv: Technological Center. Volume 6. №1(44). P. 4-8.

2. Koval M. V., Tarasov V. K., Pylypenko S. S., Vlasov A. O. On improving the reliability of the electrodes of arc furnaces. *Metallurgy: Science. Ave. ZDIA Zaporizhzhia*, 2016. Issue 1 (35). WITH. 58-63.

3. Vodennikov S. A., Tarasov V. K., Vodennikova O. S.. Analysis of the problems of improving the quality of graphite electrodes of electric arc furnaces. *Systems of technical supervision in the technology of mining and metallurgical production. Academic Bulletin*, 2007. Dnipro. No. 19. S. 17-19.

4. Tarasov V. K., Vodennikov O. S., Vodennikova L. V. Research of rational means of man-made safety of the oxygen-converter process. *International Scientific and Technical Conference "Development of Industry and Society": conference materials*, 2021. Kryvyi Rih: KNU. P. 13.

5. Tarasov V. K., Rummyantsev V. R., Novokshchonova O. V., Tkalic I. O. Development of measures to improve working conditions in the production of cast iron. *Bulletin of the Kyiv National University of Technology and Design. Series: Economic Sciences*, 2018. No. 2. P. 82-90. - Access mode: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/vknutden\\_2018\\_2\\_10](http://nbuv.gov.ua/UJRN/vknutden_2018_2_10)

6. Gichev Yu. A. Secondary energy resources of industrial enterprises. Part 1: lecture notes: Dnipropetrovsk: NMetAU, 2012. 54 p.

7. Sushenko A. V. Resource conservation and ecology of converter steel production. *Bulletin of the Azov State Technical University*, 2004. Mariupol: PDTU. Vol. 14. P. 341-346.

8. Tarasov V. K., Rummyantsev V. R., Novokshchonova O. V. Research and development of measures to reduce emissions of electric arc furnaces. *International Scientific and Technical Conference "Development of Industry and Society": conference materials*, 2021. Kryvyi Rih: KNU. P. 148.

**Rummyantsev Vladislav**, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-4404-3454

**Sharapova Tatiana**, Associate Professor, Candidate of Pharmaceutical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-9868-5428

**Kuris Yurii**, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0001-7169-9187

**Volyar Roman**, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-7299-0053

### INNOVATIVE TECHNOLOGIES FOR INCREASING THE TECHNOLOGICAL SAFETY OF CONVERTER PRODUCTION

The work considers innovative technologies for increasing man-made safety on the example of converter production. In the modern converter production of steel, the latest technologies are used to increase the efficiency of the process. The preferred option for such steel melting is the use of combined purging, when oxygen is supplied to the converter from above and inert gas from below (through the bottom) at the same time, the duration of melting is reduced to 30-35 minutes. Due to the significant increase in the intensity of melting and the complexity of the technological equipment, management of the specified process requires more attention and responsibility of the working personnel in order to increase the level of man-made safety.

Violations of the technological process, which are related to the influence of external factors, include the possibility of non-compliance with the scrap metal preparation technology (increased humidity, presence of lubricant), uneven supply of oxygen, as well as interruptions in energy supply. Such violations can lead to splashes of metal and slag, damage to the

lining, as well as dangerous stops in the melting process. A dangerous phenomenon is the possibility of metal loss from converters and steel pouring ladles due to a violation of their tightness. Thus, in the lower part of the converter, its lining is systematically subjected to significant dynamic loads during the loading of scrap metal. Wear of the lining occurs due to the reaction of its components with the silicon oxide of the slag, which has acidic properties. Violation of the integrity of the lining under certain conditions can lead to the pouring of metal from the bottom or side of the converter casing.

In order to find rational means of protecting workers, a hardware and technological diagram of dangerous process zones has been developed. It is shown that the presence of moisture in the lining of buckets during the pouring of steel poses a significant danger. The condition of the inner surface of the lining of the converter should be included among the standardized safety parameters of the melting process in the converter; physicochemical parameters of charge materials, as well as physical parameters of the oxygen jet. Violations of the safety parameters of the process consist of violations during the supply of oxygen (duration 6.4 hours), violations related to the incorrect position of the oxygen nozzle (duration 14.5 hours), as well as violations of the chemical composition of the metal (13.5 hours).

Key words: man-made safety, converter, slowdown, emergency situation, worker protection.

УДК 621.315.615:532.73

<https://doi.org/10.26661/2071-3789-2024-1-2-08>

**Ільїн Сергій Віталійович**, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет

**Волков Єгор Володимирович**, аспірант, Запорізький національний університет  
ORCID: 0009-0002-8659-4964

**Погребна Юлія Сергіївна**, аспірант, Запорізький національний університет.  
ORCID: 0009-0003-0976-8964

## **АНАЛІЗ СТАНУ ВІДПРАЦЬОВАНОГО ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА В ПЕРЕМИКАЧАХ СИСТЕМ ЕНЕРГОПОСТАЧАННЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПІДПРИЄМСТВ**

У світовій практиці електроапаратобудування питанню експлуатаційної працездатності приділяється особлива увага. Для компенсації втрат кінетичної енергії, що витрачається на процеси комутації, провідні фірми «Poertech Corporation» США, «Hundai» (Республіка Корея), Індія, Китай, «Рейнгаузен», «АЕГ» (Німеччина), «Ферранті» (Італія), «АСЕА» (Швеція), «ВІТ» (Україна) застосовують періодичне чи постійно діюче очищення трансформаторного масла або використовують матеріали, що не утворюють при згорянні побічних продуктів у вигляді часток різної дисперсності [5, 6, 8, 9, 12, 22, 24].

Прагнення підвищити ресурс роботи перемикачів призводить до перерозподілу ролі механічного та електричного впливу на елементи конструкції. Тому вивчення механічних пошкоджень деталей, умов їх виникнення та закономірності розвитку набуває важливого значення при розробці концепції управління процесами, характерними для експлуатації досліджуваного обладнання.

Різноманітність видів часток забруднення робочого середовища, умов їх виникнення та розвитку, регламентується факторами зовнішньо-механічної дії в зоні комутації. До основних особливостей факторів, що визначають характер, якість і швидкість комутації при протіканні механо-фізико-хімічних процесів при високих температурах у перемикачах, відносять: використання різнорідних матеріалів, умови, вид і характер механічної взаємодії, наявність струму високої щільності і т. ін.

У процесі експлуатації високовольтних перемикачів геометрія поверхонь контактних вузлів зазнає значних змін. Кінематичний розрахунок комутаційних контакт-деталей ведеться, як правило, на стадії проектування для поверхонь з ідеальною геометрією, без урахування наступних експлуатаційних змін [14].

У багатьох роботах зазначається, що пошкодження поверхневого шару є структурно-чутливою характеристикою матеріалів. Саме цим обумовлений металознавчий підхід до дослідження контактних процесів поверхонь металів.

Ключові слова: технологія перемикання, трансформаторне масло, кінематичні характеристики, частка забруднення, експлуатація, регулювання під напругою, енергосистема.

*Вступ.* Сучасний стан електротехнічного обладнання високовольтних розподільчих мереж електротехнічних комплексів потребує проведення реконструкції з метою максимального використання робочого ресурсу, оптимального залучення трудових ресурсів обслуговуючого та ремонтного персоналу. Основними технічними засобами регулювання напруги є силові трансформатори з пристроями регулювання під напругою (РПН), що мають обмежений ресурс експлуатації [1].

Серед фахівців, які внесли і вносять вагомий внесок у вирішення проблеми регулювання й оптимізації функціонування енергосистем треба відмітити таких науковців, як Ананьєв К.А., Баркан Я.Д., Веніков В.А., Веселов А.Д., Герман Л.А., Говоров П.П., Гончар М.І., Ідельчик В.І., Клімаш В.С., Лежнюк П.Д., Мельніков М.А., Мокін Б.І., Рогальський Б.С. та інші [2].

До цього часу вичерпних уявлень про природу утворення поверхневого пошкодження не існує [8, 9, 23]. Автори акцентують увагу на великому впливі температури та температурних градієнтів на процес пошкодження трансформаторного масла.

За даними Акціонерного товариства «Український науково-дослідний проектно-конструкторський та технологічний інститут трансформаторобудування» (АТ ВІТ), температура нагрівання трансформаторного масла істотно впливає на характеристики роботи перемикачів. Зі зростанням температури збільшуються сили опору зрушення, що негативно впливають на кінематику рухомих деталей електромеханічних вузлів [4, 6, 7, 9, 10, 19].

Питання термостійкості матеріалів продовжує зберігати свою актуальність, оскільки безпосередньо впливає на вибір і прийняття конструкторських рішень та розвиток технології комутаційних процесів в електроенергетиці.

Таким чином, температурний фактор є одним із домінуючих і вимагає більшої конкретизації при визначенні концепції, що пояснює експлуатаційну працездатність маслонаповнених електричних перемикачів високої напруги.

Трансформатори з повздовжнім регулюванням напруги під навантаженням, тобто з вбудованим вузлом РПН мають спеціальний пристрій перемикача зі значною кількістю ступенів регульованих відгалужень [6].

Трансформаторне масло найчастіше є робочим середовищем, що слугує одночасно тепло- і електроізоляцією в конструкціях перемикачів [6]. Якість сировини (сира нафта), з якої виготовляється трансформаторне масло відрізняється за своїм хімічним складом залежно від родовища, табл 1.

Основною складовою трансформаторного масла є нафтові вуглеводні. Нафтені – хороші діелектрики, мають низький та стабільний тангенс кута діелектричних втрат [11, 17, 21].

Таблиця 1 – Характеристика нафт різних родовищ [5, 18]

Місце знаходження	Щільність, віднос. од.	В'язкість при 50°C	Парафіни, %	Вміст, %		
			Т плавл., °C	сірка	смола	асфальтени
1. Башкортостан:						
Туймазинське	0,852	4,46	5,9/50	1,47	10,9	3,9
Арланське	0,893	10,90	4,7/49	2,84	20,3	5,2
2. Татарстан:						
Ромашкінське	0,867	6,54	4,87/50	1,62	11,6	4,16
3. Азербайджан:						
Сураханське	0,896	11,0	0,96	0,23	–	–

За змащувальними властивостями вуглеводні розташовуються в такий ряд: ароматичні, ізопарафінові, нафтові, Н-парафінові. Нафтові вуглеводні активно реагують з киснем повітря, особливо в присутності металів під час нагрівання під впливом електричної дуги та електричного поля. Під час роботи маслонаповненого обладнання високої напруги трансформаторне масло піддається впливу електричного поля, при цьому швидкість окисних реакцій зростає. На думку авторів [18] за наявності електричного поля в маслі утворюється в 4–5 разів більше води, ніж за тих самих умов але без електричного поля, забруднюючі частинки осаду мають більші розміри.

Цікавими є результати аналізів поведінки включень, що неминуче присутні в трансформаторному маслі. У [8, 16] вказується, що локальні електричні поля, що виникають між перемикачами, напруженість яких достатня для того, щоб елементарні об'єми масла підпадали під короткочасний неглибокий крекінг-процес. «Повторний крекінг» викликає прискорене самоперетворення масла, зокрема, в низькомолекулярні продукти: водень  $H_2$  і метан  $CH_4$ . Осад, що утворюється при цьому, накопичується в зоні максимальної напруженості електричного поля [11, 13], що погіршує процес тепловіддачі із зони комутації.

Вода  $H_2O$  в трансформаторному маслі може бути у вигляді розчину, емульсії (крапель діаметром  $\sim 10$  мкм), відстою на дні резервуара перемикача. Домішки води в кількості до 0,01% знижують електричну міцність масла настільки, що роблять її непридатною для роботи в маслонаповнених перемикачах високої напруги.

Як правило, під впливом сил електричного поля краплі води набувають подовженої форми в напрямі силових ліній поля і переміщуються до країв електроконтактів і є осередками розвитку електричного пробою та крекінгу масла з утворенням кисню  $O_2$ , водню  $H_2$ , метану  $CH_4$  [15].

Вміст сірки в маслах різних родовищ може відрізнятись у 10 разів. Найбільш активними із сірчаних сполук є меркаптени. Дані про їх вплив на контактне робоче та критичне навантаження при механічному контакті суперечливі і мають описовий характер.

Сполуки смолистої консистенції поділяються на метанольні та оцтово-кислі. Вони здатні зменшувати механічне руйнування контактних поверхонь і збільшувати критичне навантаження, проте їх кількість у маслах, що застосовуються у високовольтних електричних перемикачах, обмежується високими вимогами до діелектричних показників.

Дослідження впливу неуглеводних компонентів на експлуатаційні властивості масел показали, що більшість сірчаних і азотистих сполук мають корозійні властивості.

Підвищена робоча температура трансформаторного масла сприяє процесам окислення та корозії. Сталь, нікель, хром, кадмій, титан мало руйнуються у середовищі трансформаторного масла. Найбільш інтенсивно протікає корозія міді та сплавів на її основі. Швидкість реакції залежить від кількості міді. Чим більший вміст основного металу, тим швидше здійснюється окислення [9, 16, 19]. У утворенні оксидів металів може брати участь розчинений у маслі молекулярний кисень, перекиси та кислоти. Роль перекисів зводиться до окислення металів, а кислоти взаємодіють з оксидами металів, утворюючи мила, розчинні в маслі або такі, що випадають у осад. При відсутності перекисних сполук та кисню корозія міді, інших металів не відбувається, що підтверджується дослідженнями в герметичних ємностях без доступу повітря [17, 19, 20].

Відомо, що наявність у маслі вагових 0,001% міді та заліза (у вигляді органічних солей) збільшує глибину окислення в 10-20 разів у порівнянні з дією чистих металів. За силою каталізуючих властивостей у трансформаторному маслі метали розташовуються таким чином: (температура масла  $120^\circ C$ ): мідь, покрита оксидами; мідь чиста; луджена мідь.

*Постановка завдання.* У даній роботі ставиться завдання проведення поглиблених розрахунків параметрів потоку трансформаторного масла в перемикачі за його кінематичними характеристиками в умовах необхідної періодичної заміни забрудненого масла на чисте, необхідно визначитись інтегральним характеристичним показником чутливим до зміни стану потоку, ступеня забруднення, величини нерівномірності руху та температури, роботи переміщення твердих фракцій у потоці масла. Такою величиною, на нашу думку, може бути зміна тиску у потоці трансформаторного масла забрудненого різнорідними фракціями, тобто фактично двофазного потоку, що рухається під певним кутом до горизонтальної площини – днища масляного баку РПН.

*Результати дослідження.* Нисхідний потік у масляному бакові РПН виникає на першій стадії очищення від гранично допустимого забрудненого масла для уникнення осідання часток забруднення на елементах конструкції та короткого замикання або заклинювання вузлів при комутації, тобто виникнення аварійної ситуації.

Керуючись припущеннями і висновками при розгляді моделі руху двофазного потоку трансформаторного масла, скористаємось формулами розрахунку втрат тиску при переміщенні моделі забруднюючих часток, приведених до однакового розміру та коефіцієнта парусності  $X_n = \text{const}$ .

Розрахункова схема сил діючих у низхідному потоці та план швидкостей показані на рис. 1.

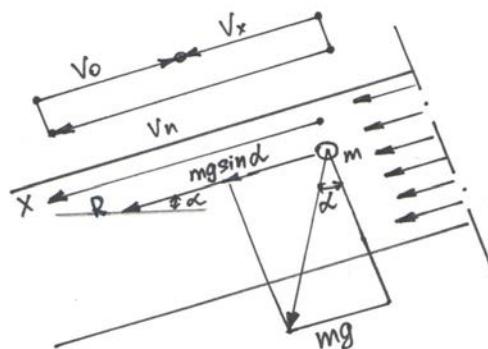


Рисунок 1 – Розрахункова схема сил потоку трансформаторного масла

Вважаємо, що  $V_x < V_n$ , де швидкість потоку  $V_n = \text{const}$ , а  $V_x = V_n - V_0$ .  
Рівняння руху для нашого випадку запишемо:

$$-m \frac{dV_0}{dt} = R + mg \sin \alpha,$$

де  $R$  – сила дії потоку на частку забруднення.

Відомо [4, 5], що

$$R = C \frac{\gamma F}{2g} V_0^2, \text{ а } K_n = C \frac{\gamma F}{2mg}.$$

Величина  $C$  є математичною константою, яка віддзеркалює постійну частину тиску у потоці трансформаторного масла, оскільки предметом дослідження є теоретичне визначення зміни тиску  $\pm \Delta H$ , як характеристики, що вказує на наявність турбулентності.

Необхідно зазначити, що фізична константа як математична величина визначається незалежно від будь-яких фізичних вимірювань і є не важливою незалежно від того, що може мати певне фізичне значення. Отже,  $C$  є постійною інтегрування, тобто довільним дійсним числом у деякій множині дійсних чисел. Константи  $C$  виникають у рішеннях диференціальних рівнянь, у яких не є заданими початкові або граничні умови як у нашому випадку [3].

Прийmemo до уваги, що

$$\sigma = V_k \sqrt{\sin \alpha},$$

де  $V_k$  – критична швидкість, що відповідає положенню частки у стані зависання та отримаємо:

$$-\frac{dV_0}{V_0^2 + \sigma^2} = K_n dt.$$

Після інтегрування

$$-\frac{1}{\sigma} \arctg \frac{V_0}{\sigma} + C_1 = K_n t.$$

При  $t = 0$   $V_0 = V_{0_1}$  –  $C_1 = \frac{1}{\sigma} \arctg \frac{V_{0_1}}{\sigma}$ .

Після підстановки отримаємо:

$$V_0 = \sigma \operatorname{tg}(\varphi_1 - \sigma K_n t), \quad (1)$$

де  $\varphi_1 = \arctg \frac{V_{0_1}}{\sigma}$ .

Абсолютна швидкість становить

$$V_x = V_n - \sigma \operatorname{tg}(\varphi_1 - \sigma K_n t). \quad (2)$$

Поточне значення переміщення частки забруднення розраховується за формулою:

$$= V_n t - \frac{1}{K_n} \ln \frac{\cos(\varphi_1 - \sigma K_n t)}{\cos \varphi_1}. \quad (3)$$

При зміні кута  $\alpha$  до 0,  $\alpha \rightarrow 0$  відносна швидкість змінюється до величини:

$$V_0 \rightarrow \left( \frac{V_{0_1}}{1 + V_{0_1} K_n t} \right).$$

При вертикальному потоці при  $\alpha = \frac{\pi}{2}$ ,  $\sigma = V_k$  матимемо переміщення частки забруднення

$$x = V_n t - \frac{1}{K_n} \ln \frac{\cos(\varphi_1 - V_k K_n t)}{\cos \varphi_1}, \quad (4)$$

$$V_x = V_n - V_k \operatorname{tg}(\varphi_1 - V_k K_n t), \text{ а} \quad (5)$$

$$V_0 = V_k \operatorname{tg}(\varphi_1 - V_k K_n t). \quad (6)$$



Отримані формули мають певні межі використання і є справедливими для умов, коли  $V_k < V_n$ , оскільки при  $V_x > V_n$  сила  $R$  змінює знак на протилежний і диференціальне рівняння матиме інший вид. Тому, спочатку необхідно знайти час  $t_p$ , за який частки, що переміщуються під дією потоку масла і силою ваги (або її складової), набудуть швидкості потоку.

Такий підхід дозволяє визначити граничне переміщення моделей часток забруднення в масляній ванні (середовищі) і встановити межі використання знайдених рівнянь.

Для часу  $t_p$  вирівнювання швидкостей часток і потоку за умови  $V_0 = 0$  із формули (1) матимемо:

$$t_p = \frac{\varphi_1}{\sigma K_n}. \quad (7)$$

Координати точки вирівнювання швидкостей  $x_p$  із формули (3) будуть:

$$x_p = V_n \frac{\varphi_1}{\sigma K_n} + \frac{1}{K_n} \ln \cos \varphi_1. \quad (8)$$

*Висновки.* Таким чином проведені розрахунки вказують на зміну кінематичних характеристик двофазного потоку, а саме забруднюючих часток та трансформаторного масла у перемикачах РПН під час комутації та витікання забрудненого масла при його заміні.

Схожість математичного апарату, що використаний для розрахунків висхідного та низхідного потоків вказують на загальну ідентичність процесів у режимі турбулентності.

В межах поставленої задачі досліджень достатньо обмежитись якісними характеристиками масляного потоку, отриманими на теоретичному рівні для підтвердження режиму турбулентності на першій стадії очистки РПН.

Аналіз отриманих формул (1–8) підтверджує гіпотезу, що і у нисхідному як і у висхідному потоках масла перемикачів РПН має місце зміна кінематичних характеристик під дією режиму турбулентності. На цій підставі справедливо припустити, що має місце або підвищення тиску низхідного потоку або його пониження при транспортуванні часток забруднення масою  $m$ . За допомогою заданого коефіцієнта парусності  $K_n$  можливо знайти час  $t$  їх руху на заданому відрізку руху  $x$ , можливо підтвердити наближене значення тиску  $H$  та його складових  $+\Delta H$ .

### Бібліографічний перелік

1. Карпов Ю.О., Лежнюк П.Д., Рубаненко О.Є., Пиріжок М.І. Прогнозування якості функціонування пристроїв регулювання під напругою трансформаторів в умовах нечітких результатів випробувань. Вісник ВПІ, 2007. №2. С.61-65.

2. Грабко В.В. Система автоматичного керування трансформаторами з повздовжньо-поперечним регулюванням напруги під навантаженням: монографія. / В.В. Грабко, С.М. Левицький. Вінниця: ВНТУ, 2010. 119 с.

3. Charles M. Grinstead, J. Laurie Snell. Introduction to probability theory (Wikipedia <http://uk.m.wikipedia.org/wiki>)

4. Андреева Н. А. Разработка технологии внутреннего окисления сплавов системы Cu - Zn : Автореферат дис... канд. техн. наук : Ленинград., 1981. 11 с.

5. Боцар Т., Фрац П., Змерзлий Д. Аналіз оптичного спектра світла, що випускається електричними розрядами в масляній ізоляції / Т. Боцар, // *Фізика і хімія твердого тіла*, 2003. № 4. С. 729-735.

6. Грабко В. В. Моделі та системи технічної діагностики високовольтних вимикачів : монографія / В. В. Грабко, Б. І. Мокін. – Вінниця : УНІВЕРСУМ-Вінниця, 1999. – 74 с.

7. ГОСТ 6581-75. Материалы электроизоляционные жидкие. Методы электрических испытаний. М. : Стандартинформ, 2008. 18 с.

8. Джасім Д. М. Удосконалення методу контролю вологості масла та ізоляції трансформаторів по її електричній добротності : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.11.13 : захищ. 15.11.12 / Джасім Джамед Джасім.–Луганськ. 2012. – 20 с.

9. Дмитренко А. И. Влияние деформирования контактов и марок масел на скорость роста посторонних пленок // Электрические контакты, пути повышения качества и надежности. Киев. : 1983. С. 30–34.

10. Залесский А. М. Электрическая дуга отключения. М. – Л. : ГЭИ, 1983. 266 с.

11. Иванов-Смоленский А. В. Электромагнитные поля и процессы в электрических машинах и их физическое моделирование : монография / В. Иванов-Смоленский. – М.: Энергия. – 1969. – 304 с.

12. Ильин С. В. Влияние ультразвука на тепловые процессы в обмотках масляных трансформаторов / С. В. Ильин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. № 2/5(56). – С. 7-8.
13. Козлов В. В. Проблеми моделювання теплових режимів у силових трансформаторах // Електротехніка та електроенергетика. Запоріжжя : ЗНТУ. 2002. №1. – С. 47–48.
14. Костерев Н. В. Нечеткое моделирование электрооборудования для оценки и принятия решений о стратегии дальнейшей эксплуатации Н. В. Костерев, Б. И. Бардик // Технічна електродинаміка. Темат. вип. «Проблеми сучасної електротехніки». 2006. Ч. 3. С. 39–43.
15. Круковский П. Г., Яцевский В. А. Гидродинамические особенности течения и теплообмена во взаимосвязанных каналах силовых масляных трансформаторов. *Доповіді Національної академії наук України*. 2012. № 9. С.72 –78.
16. Куцова В. З., Коваленко К. И. Влияние магнитной обработки на свойства литейных сплавов // Неметаллические включения и газы в литейных сплавах. – Запорожье. 1991. – С. 164.
17. Лазарев В. Б., Соболев В. В., Шаплыгин И. С. Химические и физические свойства простых окислов металлов. М. : Наука, 1983. 239 с.
18. Остроумов Г. А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М. : Наука, 1979. 319 с.
19. Сахно О.А. Система безперервного контролю та прогнозу залишкового ресурсу високовольних трансформаторів струму : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.14.02. Львів, 2012. 20 с.
20. Теодорович О.К. Материалы для электрических контактов высоковольтных выключателей // Сильноточные электрические контакты и электроды. Киев. : Наукова думка. 1972. – С. 221–228.
21. Україна, МКИ Н 02 J 3/12. Спосіб регулювання напруги електричної підстанції : Пат. 4222А Україна, МКИ Н 02 J 3/12 / П.П. Говоров (Україна); Харківська академія міського господарства. – 2000116702; Заявл. 27. 11. 2000; Опубл. 15. 10. 2001.
22. Abu-Siada, A., Islam, S. A new approach to identify power transformer criticality and asset management decision based on dissolved gas-in-oil analysis. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2012, 19, 1007-1012. [Google Scholar] [CrossRef]
23. Degeratu S., Rotaru P., Rizescu S., Danoiu S., Bizdoaca N. G., Alboteanu L. I., Manolea H. O. Condition monitoring of transformer oil using thermal analysis and other techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. Vol. 119. №. 3. pp. 1679-1692. doi: <https://www.doi.org/10.1007/s10973-014-4276-3>.
24. Reddy BK. Latest Trends in Use of Transformer Oils. *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*, 67(7), 37-39, 2019.

### References

1. Karpov Y.O., Lezhnyuk P.D., Rubanenko O.E., Pyrizhok M.I., Visnyk VPI Forecasting the quality of functioning of transformer voltage regulation devices in conditions of unclear test results – 2007.-№2. P.61-65.
2. Hrabko V.V. System of automatic control of transformers with longitudinal-transverse regulation of voltage under load: monograph./V.V. Hrabko, S.M. Levitskyi. – Vinnytsia: VNTU, 2010.-119 p.
3. Charles M. Grinstead, J. Laurie Snell. Introduction to probability theory (Wikipedia <http://uk.m.wikipedia.org/wiki>)
4. Botsar T. Analysis of the optical spectrum of light emitted by electric discharges in oil insulation / T. Botsar, P. Frats, D. Zmerzly // Physics and chemistry of solids. – 2003. –4, No. 4. P. 729-735.
5. Golovan G. D. Influence of steel, brass and titanium alloys on the oxidation of oil transformers // EP. High voltage devices. 1973. No. 3/23. P. 16–17.
6. Grabko V.V. Models and systems of technical diagnostics of high-voltage circuit breakers: monograph / VV Grabko, B. I. Mokin. – Vinnytsia: UNIVERSUM- Vinnytsia, 1999. – 74 p.
7. GOST 6581-75. Liquid electrical insulation materials. Methods of electrical testing. M.: Standartinform, 2008. 18 p.
8. Jasim D. M. Improvement of the method of controlling the humidity of oil and insulation of transformers according to its electrical quality: autoref. thesis Ph.D. technical Sciences: 05.11.13: defense. 15.11.12 / Jasim Jasim Mohamed Jasim.–Luhansk. 2012. – 20 p.
9. Dmytrenko A. I. The influence of deformation of contacts and oil brands on the growth rate of extraneous films // Electric contacts, ways of improving quality and reliability. Kyiv. : 1983. P. 30–34.
10. Zalesskii A.M. Electric arc tripping. Moscow – L.: GEI, 1983. 266 p.
11. Ivanov-Smolensky A. V. Electromagnetic fields and processes in electric machines and their physical modeling: monograph / V. Ivanov-Smolensky. – M.: Energy. – 1969. – 304 p.
12. Ilyin S. V. Influence of ultrasound on thermal processes in the windings of oil transformers / S. V. Ilyin // Vostochno-Evropeyskii zhurnal peredovykh tehnologii. – 2012. – No. 2/5(56). – P. 7-8.
13. Kozlov, V.V. Problems of modeling thermal regimes in power transformers // Electrical engineering and power engineering. Zaporizhzhia: ZNTU. 2002. No. 1. – pp. 47–48.
14. Kosterev N. V., Fuzzy modeling of electrical equipment for evaluation and decision-making about the strategy of further exploitation N. V. Kosterev, B. I. Bardyk // Technical electro-dynamics. Subject. issue "Problems of modern electrical engineering". 2006. Part 3. P. 39–43.
15. Krukovsky P. G., Yatsevsky V. A. Hydrodynamic features of flow and heat exchange in interconnected channels of power oil transformers. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. 2012. No. 9. P.72-78.

16. Kutsova V. Z., Kovalenko K. I. Influence of magnetic treatment on the properties of casting silumenes // Nonmetallic inclusions and gases in casting alloys. – Zaporozhye. 1991. – P. 164.
17. Lazarev V. B., Sobolev V. V., Shaplygin I. S. Chemical and physical properties of simple metal oxides. Moscow: Nauka, 1983. 239 p.
18. Ostroumov G. A Interaction of electric and hydrodynamic fields. M.: Nauka, 1979. 319 p.
19. Sakhno O.A. The system of continuous monitoring and forecasting of the residual resource of high-voltage current transformers: autoref. thesis ... candidate technical Sciences: 05.14.02. Lviv, 2012. 20 p.
20. Teodorovych O.K. Materials for electrical contacts of high-voltage switches // High-voltage electrical contacts and electrodes. Kyiv. : Scientific opinion. 1972. – P. 221–228.
21. Ukraine, MKY N 02 J 3/12. The method of regulating the voltage of an electric substation: Pat. 4222A Ukraine, MKY N 02 J 3/12 / P.P. Govorov (Ukraine); Kharkiv Academy of Urban Economy. – 2000116702; Application 27. 11. 2000; Publ. 15. 10. 2001.
22. Abu-Siada, A., Islam, S. A new approach to identify power transformer criticality and asset management decision based on dissolved gas-in-oil analysis. IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2012, 19, 1007-1012. [Google Scholar] [CrossRef]
23. Degeratu S., Rotaru P., Rizescu S., Danoiu S., Bizdoaca N. G., Alboteanu L. I., Manolea H. O. Condition monitoring of transformer oil using thermal analysis and other techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. Vol. 119. №. 3. pp. 1679-1692. doi: <https://www.doi.org/10.1007/s10973-014-4276-3>.
24. Reddy BK. Latest Trends in Use of Transformer Oils. *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*, 67(7), 37-39, 2019.

**Ilyin Serhii**, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University

**Volkov Egor**, graduate student, Zaporizhzhia National University,  
ORCID: 0009-0002-8659-4964

**Pogrebna Yuliya**, graduate student, Zaporizhzhia National University,  
ORCID: 0009-0003-0976-8964

#### **ANALYSIS OF THE CONDITION OF USED TRANSFORMER OIL IN SWITCHES OF ENERGY SUPPLY SYSTEMS OF METALLURGICAL ENTERPRISES**

In the global practice of electrical apparatus construction, special attention is paid to the issue of operational efficiency. To compensate for the loss of kinetic energy spent on switching processes, the leading companies "Poertech Corporation" USA, "Hundai" (Republic of Korea), India, China, "Reinghausen", "AEG" (Germany), "Ferranti" (Italy), "ACEA" (Sweden), "VIT" (Ukraine) use periodic or continuous purification of transformer oil or use materials that do not form by-products during combustion in the form of particles of different dispersion.

The desire to increase the service life of switches leads to a redistribution of the role of mechanical and electrical influence on structural elements. Therefore, the study of mechanical damage to parts, the conditions of their occurrence and the regularity of their development acquires an important importance in the development of the concept of management of processes characteristic for the operation of the investigated equipment.

The variety of types of particles of contamination of the working environment, the conditions of their occurrence and development, are regulated by factors of external mechanical action in the commutation zone. The main features of the factors that determine the nature, quality and speed of commutation when mechanical, physical and chemical processes occur at high temperatures in switches include: the use of dissimilar materials, conditions, the type and nature of mechanical interaction, the presence of a high density current, etc.

In the process of operation of high-voltage switches, the geometry of the surfaces of the contact nodes undergoes significant changes. Kinematic calculation of switching contact details is usually carried out at the design stage for surfaces with ideal geometry, without taking into account subsequent operational changes.

In many works, it is noted that damage to the surface layer is a structurally sensitive characteristic of materials. This is what determines the metallurgical approach to the study of contact processes of metal surfaces

Key words: switching technology, transformer oil, kinematic characteristics, contamination rate, operation, regulation under voltage, power system.

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

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

**Курінний Максим Сергійович**, аспірант, Запорізький національний університет, ORCID: 0009-0004-5752-8954

**Гнатишак Андрій Русланович**, аспірант, Запорізький національний університет, ORCID: 0009-0007-3248-1733

## ВПЛИВ КОМПОНЕНТІВ ЛІГАТУР НА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАЛЬЦІЄВИХ БАБІТІВ

Робота присвячена процесам створення високоякісного бабітового шару підшипників за рахунок використання в шихті великої кількості первинного бабіту. Утворення великої кількості відходів у виробництві бронзо-бабітових вкладишів знижує техніко-економічні показники, погіршує екологічну ситуацію на підприємстві та в регіоні. У зв'язку з цим потрібно створення технології, в якій використовується більша кількість відходів кальцієвого бабіту.

Бронзо-бабітові вкладиші є найпоширенішою конструкцією підшипників колінчастих валів дизелів тепловозів. Традиційна технологія виробництва бронзо-бабітових вкладишів підшипників ковзання передбачає заливку в бронзовий каркас сплаву на основі кальцієвого бабіту. Зазвичай заливка здійснюється відцентровим способом, а шихта розплавляється в тиглі електричної печі.

Основне завдання дослідження спрямоване на комплексне дослідження функціональних властивостей кальцієвих бабітів та оцінки впливу кожного компонента бабітів на кількісні характеристики якісних показників, включно з процесами старіння, зносу, формування твердості, механічної міцності та дефектів структури.

Основні експлуатаційні характеристики бронзо-бабітових вкладишів підшипників ковзання (твердість, ударна в'язкість, межа міцності на розтягнення, інтенсивність зносу) залежать від цілого набору структурних параметрів, технологічних особливостей отримання та хімічного складу. При цьому вплив кожного окремого фактора має суттєво нелінійний характер.

Вивчення твердості зразків бабіту при старінні до одного року дало змогу встановити, що добавка магнію сприяє підвищенню цієї характеристики. Так, за рахунок добавки магнію через 80 діб витримки твердість зразків зростає в 1,5 рази, досягаючи НВ=25.

Математичним опрацюванням отриманих даних встановлено, що вплив легуючих елементів і тривалості витримки на твердість бабіту оцінюється регресійним рівнянням у вигляді кубічних сплайнів. За результатами комплексного дослідження впливу хімічних елементів на механічні характеристики бабіту БК2 методом регресійного аналізу побудовано апроксимацію квадратичними сплайнами за кожним легувальним елементом.

Ключові слова: кальцієвий бабіт, підшипник ковзання, твердість, межа міцності, в'язкість, механічна міцність.

*Вступ.* Виробництво бронзо-бабітових вкладишів підшипників ковзання колінчастих валів дизельних двигунів (багатотоннажних автомобілів, тепловозів) є високозатратним. Це зумовлено необхідністю створення високоякісного бабітового шару підшипників за рахунок використання в шихті великої кількості первинного бабіту.

Утворення великої кількості відходів у виробництві бронзо-бабітових вкладишів знижує техніко-економічні показники, погіршує екологічну ситуацію на підприємстві та в регіоні. У зв'язку з цим потрібне створення такої технології, в якій використовується більша кількість відходів кальцієвого бабіту.

Можливість підвищення частки повернення кальцієвого бабіту в шихті для виплавки вкладок обмежується зміною хімічного складу розплаву внаслідок чаду кальцію і натрію. Зі зменшенням вмісту цих компонентів знижується твердість бабіту, яка є однією з основних характеристик його якості.

Бронзо-бабітові вкладиші виготовляють методом відцентрової заливки бабіту в бронзовий корпус із подальшою механічною обробкою [1].

Якість бабіту, що визначається хімічним складом, є основним чинником, що підвищує працездатність вкладиша. До антифрикційних сплавів для тонкошарових підшипників висувають такі вимоги [2]:

– бабіт не повинен мати різко вираженої неоднорідної структури, а тим більше великих, нерівномірно розподілених кристалів твердої складової;

– робота підшипників здебільшого протікає в умовах рідинного тертя, тому підвищені антифрикційні властивості бабіту не мають вирішального значення, а більш важливим для збільшення працездатності фрикційного шару є здатність сплаву чинити опір втомному руйнуванню;

– антифрикційний сплав застосовується з твердістю 17...23 НВ, що є оптимальним з погляду забезпечення гарного припрацьовування сплаву і досягнення необхідного опору зминання в тонкому шарі вкладиша;

– для забезпечення кращої працездатності істотне значення має міцність з'єднання бабіту з корпусом і, зокрема, здатність шару полуди чинити опір втомному руйнуванню циклічних навантажень.

Застосований нині кальцієвий бабіт марки БК2 (ГОСТ ДСТУ 1209-90) відповідає наведеним вимогам тільки за умови ретельного дотримання технології заливки у зв'язку зі схильністю в процесі плавки до вибіркового окислення [3]. Передусім окислюються натрій і кальцій, а це призводить до зниження твердості залитого шару. Для захисту від чаду застосовується комплекс заходів – введення магнію в розплав, використання деревного вугілля, обмеження часу заливки.

Відомо, що сплави свинцю, які містять кальцій, натрій і магній, здатні до природного старіння, що зовні виражається в підвищенні твердості з плином часу [4]. Для кальцієвого бабіту цей процес проходить фактично протягом перших трьох днів після заливки. Металографічні дослідження показують, що одразу ж після заливки сплав складається з легованої матриці та первинних кристалів  $\text{CaPb}_3$  [4]. Матричний склад нестійкий та розпадається за спіноїдальним механізмом старіння, утворюючи зміцнювальну структуру неоднорідного твердого розчину [5].

Для дотримання всіх вимог щодо якості литого антифрикційного бабітового шару в удосконаленій технології досліджували вплив легувальних і домішкових елементів на структуру і властивості сплаву, а також дефектоутворення в бабітах.

*Аналіз досліджень і публікацій.* Нині бронзо-бабітові вкладиші є найпоширенішою конструкцією підшипників колінчастих валів дизелів тепловозів. Традиційна технологія виробництва бронзо-бабітових вкладишів підшипників ковзання передбачає заливку в бронзовий каркас сплаву на основі кальцієвого бабіту [6]. Зазвичай заливка здійснюється відцентровим способом, а шихта розплавляється в тиглі електричної печі.

Першими бабітами, що набули широкого поширення в практиці поряд з високооолов'янистими сплавами, стали сплави на свинцевистій основі [7]. Склади цих бабітів були такими, (%): олова до 16, сурми 16, свинцю 65-84, міді – до 3.

Для залізничної техніки було запропоновано марки бабітів із таким хімічним складом (%): марка 1К – 16 Sn, 16 Sb, 3 Cu, 65 Pb; марка 2К – 12 Sn, 15 Sb, 3 Cu, 70 Pb; марка 3К – 17 Sb, 83 Pb.

До складу шихти входять чушковий бабіт БК2 або БК2Ш і переплав бабітової стружки. На готовому вкладиші після механічного оброблення залишається не більше 10% залитого сплаву, решта переходить у стружку, яку надалі окремо переплавляють, розплав відливають у чушки, і використовують як вторинний матеріал.

Відомо [2], що під час розплавлення кальцієвого бабіту відбувається інтенсивне окислення легувальних елементів – кальцію, натрію, магнію, внаслідок чого знижується твердість залитого антифрикційного шару. Це знижує експлуатаційні характери-

стики вкладишів, а також є основним обмежувальним фактором під час використання переплаву стружки, в якому легувальні елементи вже вигоріли під час попереднього дворазового розплавлення. Якість бабіту, що визначається його хімічним складом, є основним фактором, що впливає на працездатність вкладиша. У зв'язку з цим, частка переплаву в складі шихти при заливці вкладишів не перевищує 50%. При серійному виробництві вкладишів постійне накопичення переплаву досягає багатьох тонн щомісяця, а ціни, за якими металургійні заводи закупають його як відходи виробництва, на порядок нижчі за ціну на бабіт БК2. Утворення відходів виробництва у великих кількостях знижує техніко-економічні показники процесу виробництва вкладишів.

Більшість подальших робіт з дослідження і розроблення нових марок бабітів проводили в напрямку зниження використання дорогого олова. З малоолов'янистих бабітів для подальшої модифікації обрано бабіт марки Б10. Однак цей бабіт не був рівноцінним заміником високоолов'янистих бабітів. Бабіт Б10 мав невисокі антифрикційні властивості, знижені ливарні якості і порівняно погано працював у підшипниках, що сприймають ударні навантаження [8].

У роботах [9,10] встановлено, що невеликі добавки миш'яку (As) і кадмію (Cd) підвищують твердість малоолов'янистих бабітів типу Б10 як при підвищеній, так і при нормальній температурі, подрібнюють структуру та збільшують рідинну текучість сплавів. На підставі проведених досліджень було запропоновано три миш'яково-кадмієві бабіти. Це бабіти такого хімічного складу (%): 11 – 12 Sn, 11 – 11,5 Sb, 1,2 – 1,7 As, 1,5 – 2,0 Cu, 1,3 – 1,8 Cd, решта – Pb. Подальші роботи були спрямовані шляхом використання інших облагороджувальних присадок до бабіту Б10. Зокрема, були проведені дослідження зі встановлення впливу телуру та нікелю [5]. Невеликі добавки телуру (від 0,05 до 0,15 %) показали, що цей елемент діє як модифікатор, подрібнюючи структуру сплавів. Механічні властивості литих сплавів від введення телуру змінюються в бік збільшення пластичності. Значне збільшення пластичності з введенням телуру спостерігається після відпалу цих бабітів за температури 220-230<sup>0</sup> С. Після відпалу подовження збільшується від 3 до 12 %, а також майже в 2 рази збільшується ударна в'язкість.

На залізничному транспорті олов'яні та свинцево-олов'яні бабіти застосовуються в порівняно невеликій кількості. Найпоширеніший на залізничному транспорті бабіт кальцієвий, до складу якого входять лужні та лужноземельні метали [11]. Нині цим бабітом заливають усі вагонні та більшість паровозних підшипників. Кальцієвий бабіт замінив у 1931р. свинцево-сурм'янистий бабіт марки БС.

Уперше науковий виклад питання про кальцієві бабіти та їх дослідження опубліковано в роботах [6,12]. За результатами розроблення бабіту БК2 легувальні елементи забезпечували досягнення наступних цілей: кальцій – створення дрібнодисперсної твердої фази; натрій – зміцнення матриці; магній – зміцнення матриці та подрібнення мікроструктури; олово – поліпшення розкислення [6, 7, 13].

У роботах [9,14] встановлено, що невеликі добавки лужних і лужноземельних металів істотно підвищують твердість свинцю. При цьому подрібнюється зерно сплаву й істотно поліпшуються інші механічні характеристики. Твердість свинцевого сплаву, що містить 0,73% Са, 0,58% Na, 0,04% Li, становить 340 МПа.

Антифрикційні сплави, що застосовуються в підшипниках ковзання, працюють у різних умовах: у закритих об'єктах із примусовою циркуляцією змащення, у нещільно закритих об'єктах із самопливною подачею змащення [15,16]. Однак, незважаючи на ці відмінності, вимоги, що висуваються до антифрикційних бабітів, мають загальний характер [10, 11, 24]. Найповніше відповідають цим загальним вимогам бабіти марок БКА, БК2 і БК2Ш [17, 18,19].

*Постановка завдання дослідження.* Основне завдання дослідження спрямоване на комплексне дослідження функціональних властивостей кальцієвих бабітів та оцінки впливу кожного компонента бабітів на кількісні характеристики якісних показників, включно з процесами старіння, зносу, формування твердості, механічної міцності та дефектів структури.

*Методи та засоби дослідження.*

*Визначення твердості бабіту.* Для оцінки властивостей матриці та ідентифікації продуктів, одержуваних під час спиноїдального розпаду бабітів, твердість досліджу-

вали із застосуванням мікротвердоміра ПМТ-3.

Твердість бабіту визначали на пробах, форма і габарити яких відповідали розмірам 10x50x15 мм. Твердість перевіряли за ДСТУ ISO 6506-1:2007, ДСТУ ISO 6506-4:2008 при навантаженні  $P=2,5$  кН з використанням кульки діаметром 10 мм. Необхідному інтервалу твердості НВ 12-23 відповідають діаметри відбитків 4,2-3,7 мм, контроль твердості проводять не раніше, ніж через 3 години після виливки зразків. Подібні зразки використовувалися для визначення вмісту в бабіті хімічних елементів методом спектрального і рентген флуоресцентного аналізу.

Для деяких плавок бабіту твердість вимірювали на приладі ХП0250 (фірма «Карл Цейс», НДР) кулькою діаметром 2,5 мм за навантаження 153 Н.

*Визначення ударної в'язкості.* Ударну в'язкість визначали відповідно до ГОСТ 9012-59 (ISO 410-82, ISO 6506-81) на зразках без надрізу на маятниковому копрі (0,3 кН). Ця характеристика є структурно чутливою для бабітів і багато в чому залежить від хімічного складу. Випробування на розтягнення проводили на циліндричних зразках за ГОСТ 1497-84 (ISO 6892-84) на машині типу «Амслер».

*Випробування на зношування.* Найважливішим параметром, що оцінює експлуатаційні характеристики бронзо-бабітових вкладишів, є інтенсивність зношування. Випробування на зношування здійснювали на машині тертя 2070 СМТ-1.

З кожної партії бабітів, що відрізняються хімічним складом, виготовляли зразки з розмірами 10×11×16 (мм×мм×мм).

Випробування на знос проводилися за схемою колодка-диск. Перед випробуваннями зразки піддавалися попередньому припрацюванню по контртілу, виконаному у вигляді диска діаметром 50 мм із сірого чавуну.

Випробування проводилися за питомого тиску 1,0 і 1,5 МПа в умовах сухого тертя. Швидкість відносного ковзання становила 4-5 м/хв.

Масовий знос визначали за формулою:

$$I_m = \frac{m_0 - m}{V \cdot \tau \cdot S} \quad (1)$$

де  $m_0, m$  – початкова та кінцева маса зразка, г;  $V$  – швидкість відносного ковзання, м/хв;  $\tau$  – час випробувань, хв;  $S$  – площа зносу, м<sup>2</sup>.

Визначення маси зразків проводили на аналітичних вагах WA-51 з точністю  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  г.

Лінійний знос розраховували:

$$I_L = \frac{h_0 - h}{V \cdot \tau} \quad (2)$$

де  $h_0, h$  – висота зразка до і після випробувань, яку визначали прямим вимірюванням з точністю  $\pm 1 \cdot 10^{-3}$  мм.

Інтенсивність зносу визначали середнім значенням за 3...5 паралельними випробуваннями в межах кожної відібраної проби.

*Метод регресійного аналізу.* Основні експлуатаційні характеристики бронзо-бабітових вкладишів підшипників ковзання (твердість, ударна в'язкість, межа міцності на розтягнення, інтенсивність зносу) залежать від цілого набору структурних параметрів, технологічних особливостей отримання та хімічного складу. При цьому вплив кожного окремого фактора має суттєво нелінійний характер.

З огляду на те, що кількісні значення чинників, які враховуються, мають детермінований вигляд, а оцінювані характеристики вкладок набувають випадкових значень, лінію регресії можна представити у вигляді квадратичних сплайнів за кожним фактором

$$\theta = \sum_{i=1}^N (\alpha_i + \beta_i \chi_i + \delta_i \chi_i^2) \quad (3)$$

де  $\theta$  – характеристика вкладиша (твердість, ударна в'язкість тощо);  $\chi_i$  –  $i$ -й враховуваний фактор;  $\alpha_i, \beta_i, \delta_i$  – визначувані випадкові параметри;  $N$  – кількість факторів, що враховуються.

У рівнянні (3)  $\theta$  і параметри  $\alpha_i, \beta_i, \delta_i$  мають випадковий характер. Їхня ідентифікація передбачає завдання оцінки математичного очікування і другого центрального моменту

розподілу – дисперсії.

Усереднюючи співвідношення (3) отримаємо:

$$\bar{\theta} = \sum_{i=1}^N (a_i + b_i \cdot \chi_i + d_i \cdot \chi_i^2), \quad (4)$$

де  $\bar{\theta}$ ,  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $d_i$  – оцінки математичних очікувань  $\bar{\theta}$ ,  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $d_i$  відповідно.

Для обчислення оцінок математичних очікувань параметрів  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $d_i$  потрібне виконання мінімізації функціонала суми квадратів відхилень обчислених значень характеристик за формулою (4) від їхніх експериментальних значень:

$$\Phi = \sum_{k=1}^m \left( F_k - \sum_{i=1}^N (a_i + b_i \chi_{ki} + d_i \chi_{ki}^2) \right)^2 \rightarrow \min \quad (5)$$

де  $F_k$  – дослідне середнє значення характеристики  $\theta^0$  у  $k$ -тому досліді;  $\chi_{ki}$  – значення фактора з номером  $i$ , у  $k$ -тому досліді;  $m$  – загальна кількість проведених експериментів.

Виконання вимоги умови (5) призводить до системи

$$\frac{\partial \Phi}{\partial a_p} = 0; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial b_p} = 0; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial d_p} = 0. \quad (6)$$

Обчислюючи похідні (6) і здійснивши перетворення, отримаємо систему рівнянь:

де:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N A_{api} a_i - B_{api} b_i + D_{api} d_i &= C_{ap} \\ \sum_{i=1}^N (A_{bpi} a_i + B_{bpi} b_i + D_{bpi} d_i) &= C_{bp} \\ \sum_{i=1}^N (A_{dpi} a_i + B_{dpi} b_i + D_{dpi} d_i) &= C_{dp} \end{aligned} \quad (7)$$

де:

$$\begin{aligned} A_{api} &= \sum_{k=1}^m 1_k; \quad B_{api} = \sum_{k=1}^m 1_{ki} i; \quad D_{api} = \sum_{k=1}^m \chi_{ki}^2 i; \\ A_{bpi} &= \sum_{k=1}^m \chi_{pk}; \quad B_{bpi} = \sum_{k=1}^m \chi_{ki} \chi_{kp}; \quad D_{bpi} = \sum_{k=1}^m \chi_{ki}^2 \chi_{pk}; \\ A_{dpi} &= \sum_{k=1}^m \chi_{pk}^2; \quad B_{dpi} = \sum_{k=1}^m \chi_{ki} \chi_{kp}^2; \quad D_{dpi} = \sum_{k=1}^m \chi_{ki}^2 \chi_{pk}^2; \\ C_{ap} &= \sum_{k=1}^m F_k; \quad C_{bp} = \sum_{k=1}^m F_k \chi_{pk}; \quad C_{dp} = \sum_{k=1}^m F_k \chi_{kp}^2; \end{aligned}$$

У системі (7) параметр  $p$  набуває значень від 1 до  $N$ . Система (7) містить  $3 \times N$  рівнянь для  $3 \times N$  невідомих, лінійно залежить від невідомих  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $d_i$  і може бути розв'язана будь-яким відомим способом. Найкращим є метод Гауса з вибором головного елемента.

Адекватність моделі (4) оцінюється за виконанням умови

$$F_p < F_T \quad (8)$$

де  $F_p$  і  $F_T$  – розрахункове і табличне значення критерію Фішера.

Розрахункове значення критерію Фішера визначається за формулою:

$$F_p = S_{aq}^2 / S^2 \quad (9)$$

Дисперсії коефіцієнтів рівняння регресії (3) визначаються співвідношенням:

$$S_{(\alpha, \beta, \delta)}^2 = \frac{S^2}{m} \quad (10)$$

Межі довірчого інтервалу для лінії регресії (4) задаються співвідношеннями:



$$G_H = \bar{\theta} - t_{\frac{\alpha}{2}} \cdot \sigma_{\theta}$$

$$G_B = \bar{\theta} + t_{\frac{\alpha}{2}} \cdot \sigma_{\theta} \quad (11)$$

де  $G_H$  і  $G_B$  – нижня і верхня оцінки довірчого інтервалу;  $t_{\frac{\alpha}{2}}$  – критерій Стюдента, для довірчої ймовірності  $\alpha$  і ступеня свободи  $f=N-1$ ;  $\sigma_{\theta}$  – середнє квадратичне відхилення  $\theta$ .

Основна розрахунково-експериментальна частина.

*Старіння кальцієвих бабітів.* Під старінням розуміють зміну механічних властивостей сплаву з часом. Вона відбувається за рахунок виділення в матричному розчині частинок другої фази [20].

Сплави, що старіють, є пересиченими твердими розчинами, які є нестійкими при даній температурі і мають максимальну вільну енергію. Відповідно до термодинаміки, у будь-якій стійкій системі, що перебуває за постійної температури і тиску, вільна енергія прагне до мінімуму. За цих умов сплав прагне до зменшення вільної енергії шляхом виділення з пересиченого розчину атомів у самостійну фазу, яка є стабільною за цієї температури і має меншу енергію. Розпад пересиченого твердого розчину може протікати трьома способами [5, 20, 21]:

Перший спосіб – пряме перетворення менш стабільних фаз на більш стабільні зі зміною типу решітки в межах об'єму виділення без участі матриці. Цей шлях може реалізуватися тільки за невеликої різниці в структурі нових утворень і тому зустрічається рідко.

Другий спосіб полягає в зародженні  $\beta^1$ -фази на зонах Гінґе-Престона та зростанні виділень  $\beta^1$ -фази в матриці із зародженням  $\beta$ -фази на виділеннях  $\beta^1$ -фази та зростанні частинок  $\beta$ -фази в матриці.

Третій спосіб базується на незалежному зародженні більш стабільної фази в матриці подалі від виділень менш стабільної фази, не зачіпаючи зони Гінґе-Престона.

Кальцієві бабіти є сплавами, що структурно старіють. Однак вимоги до корінних і шатунних вкладишів дизельних двигунів внутрішнього згоряння передбачають умову збереження – забезпечення вимог працездатності протягом терміну зберігання.

У таблиці 1 наведено результати вимірювання твердості зразків сплаву БК2 при старінні протягом 1 року. Ці зразки були виплавлені без застосування магнію.

Таблиця 1 – Твердість зразків дослідних плавок залежно від часу старіння

Номер плавки	Час взяття проби (від початку заливки)	Масова частка, %		Зміна твердості зразків (НВ) протягом старіння							
		Ca	Na	1 година	2 діб	4 діб	7 діб	9 діб	11 діб	150 діб	1 рік
1	початок	0,17	0,21	9,46	15,6	16,5	-	19,9	21,7	20,8	19,5
	1 година	0,17	0,21	8,76	12,2	16,8	-	19,5	19,5	21,7	20,8
	2 години	0,13	0,22	9,86	13,3	17,9	-	19,1	21,7	22,8	20,3
	3 години	0,12	0,18	7,96	8,26	9,1	9,4	9,4	9,4	15,0	18,3
2	початок	0,29	0,25	9,46	16,8	18,7	-	20,8	19,1	21,7	20,8
	1 година	0,25	0,23	10,1	13,9	16,8	-	17,9	17,6	23,7	20,3
	2 години	0,19	0,22	7,96	9,27	13,9	-	15,6	16,5	19,9	19,1
3	початок	0,26	0,25	11,8	16,0	19,1	-	20,8	23,0	23,2	21,7
	1 година	0,20	0,24	8,76	12,2	15,0	-	17,6	19,5	22,7	21,3
	2 години	0,16	0,22	8,84	9,66	11,5	13,6	13,6	16,2	24,3	19,1
	3 години	-	-	8,11	8,93	12,8	12,6	13,0	13,1	-	-

Продовження таблиці 1

Номер плавки	Час взяття проби (від початку заливки)	Масова частка, %		Зміна твердості зразків (НВ) протягом старіння							
		Ca	Na	1 година	2 діб	4 діб	7 діб	9 діб	11 діб	150 діб	1 рік
4	початок	0,26	0,24	10,1	13,9	14,5	-	19,1	20,3	21,7	23,7
	1 година	0,17	0,24	9,46	9,66	10,8	12,5	12,8	14,8	19,1	20,3
	2 години	0,10	0,18	7,96	7,96	9,3	9,1	9,9	9,9	10,1	11,9
	3 години	0,04	0,19	7,96	8,26	9,9	9,9	8,6	9,2	17,6	18,3
5	початок	0,23	0,22	9,66	14,5	19,5	-	19,9	20,3	21,7	21,9
	1 година	0,17	0,22	9,46	14,2	19,1	-	19,5	19,9	21,7	22,2
	2 години	0,14	0,22	10,3	11,2	14,2	-	17,3	18,7	21,7	22,2
	3 години	0,07	0,19	9,1	9,1	9,9	-	10,9	11,7	18,7	18,3

Математичним опрацюванням даних таблиці 1 отримано регресійне рівняння, що описує вплив часу старіння бабіту на твердість сплаву:

$$HB = 16,3944 + 0,1460t + 0,0138t^2 + 0,0021t^3, \quad (12)$$

де НВ – твердість сплаву БК2, отриманого без добавок магнію; t – час зберігання, доба.

У таблиці 2 наведено зміну твердості сплаву БК2, отриманого з додаванням у вторинний сплав магнію. Регресійне рівняння, що описує зміну твердості зразків бабіту, отриманих з добавкою магнію, під час зберігання записується у вигляді:

$$HB^M = 13,9010 + 3,5789t - 0,3456t^2 + 0,0115t^3, \quad (13)$$

де  $HB^M$  – твердість бабіту, отриманого з додаванням магнію; t – час зберігання, доба.

Таблиця 2 – Твердість зразків дослідних плавок із застосуванням магнію залежно від часу старіння

Номер плавки	Час взяття проби	Масова частка, %			Зміна твердості зразків (НВ) протягом старіння						
		Ca	Na	Mg	1 годину	1 доба	5 діб	7 діб	15 діб	35 доби	108 доби
1	0	0,19	0,25	0,013	9,27	11,4	17,3	18,7	21,2	23,7	23,7
	1 година	0,15	0,23	0,013	7,98	11,4	15,3	18,7	20,3	22,3	23,7
	2 години	0,18	0,25	0,012	11,9	14,2	15,0	19,9	20,8	21,2	23,7
	3 години	0,14	0,22	0,005	9,27	10,1	16,5	18,3	19,9	21,7	22,7
	4 години	0,16	0,23	0,016	9,27	10,9	16,6	18,3	19,9	20,3	22,2
	5 годин	0,20	0,23	0,012	11,9	13,0	15,3	17,9	19,5	20,3	23,2
2	0	0,21	0,24	0,009	9,2	11,9	19,1	19,1	19,5	20,3	21,2
	1 година	0,19	0,23	0,019	10,5	11,9	17,9	18,3	19,9	20,8	22,2
	2 години	0,11	0,21	0,005	8,93	8,59	11,5	12,8	14,5	16,8	18,7
	3 години	0,14	0,21	0,007	8,59	9,66	14,5	15,9	19,5	21,7	22,2
	4 години	0,11	0,17	0,001	7,96	7,98	11,1	10,9	11,3	12,5	16,2
						11,3	11,5	10,6	11,9	15,9	

## Продовження таблиці 2

Номер плавки	Час взяття проби	Масова частка, %			Зміна твердості зразків (НВ) протягом старіння						
		Ca	Na	Mg	1 годину	1 доба	5 діб	7 діб	15 діб	35 доби	108 доби
3	0	0,22	0,25	0,016	9,68	10,5	16,8	17,3	18,1	18,7	19,9
	1 година	0,19	0,23	0,029	10,5	8,93	15,6	17,3	19,5	19,9	20,8
	2 години	0,15	0,22	0,007	9,27	10,9	15,6	16,2	20,8	20,3	21,7
	3 години	0,14	0,21	0,011	7,98	8,28	14,5	16,2	18,7	20,8	22,2
	4 години	0,15	0,21	0,010	8,59	10,1	15,6	17,9	18,7	20,8	22,7

У рівнянні (12) значення критерію Фішера:  $F_p=1,22 < F_r=1,70$ . У рівнянні (13) значення критерію Фішера:  $F_p=3,09 < F_r=3,10$ . Критерій Стьюдента  $t_{\alpha 2} = 2,04$ ; середнє квадратичне відхилення  $\sigma_0 = 0,97$ .

Зміну твердості бабіту БК2 залежно від часу старіння наведено на рисунку 1 для зразків, отриманих без добавок магнію, рівняння (12) і з добавками, рівняння (13).

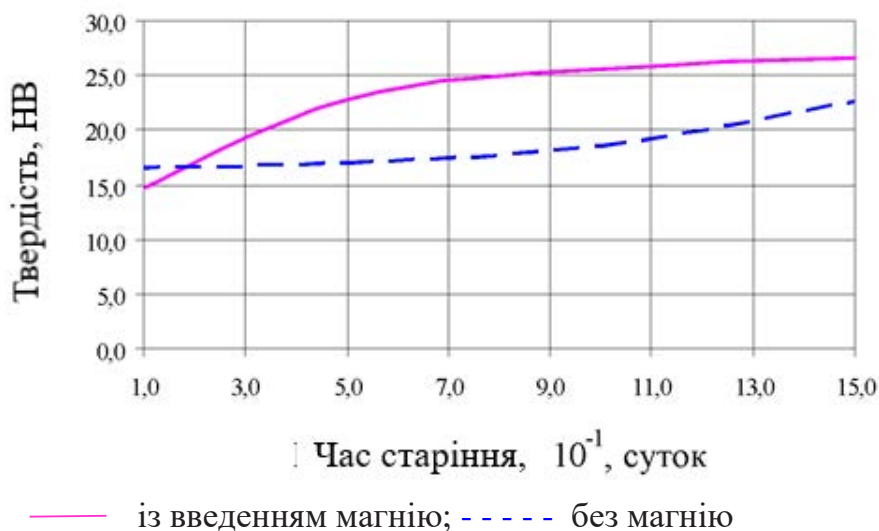


Рисунок 1 – Залежність твердості бабіту БК2 від часу старіння

Як видно з рисунку 1, твердість сплавів, отриманих без добавки магнію, монотонно зростає протягом наведених на графіку 150 діб зберігання, досягаючи приблизно НВ=23. Введення магнію призводить до досягнення твердості НВ=23 через 45 діб зберігання, а через 150 діб твердість збільшується до НВ=27.

Вивчення твердості зразків бабіту при старінні до одного року дало змогу встановити, що добавка магнію сприяє підвищенню цієї характеристики. Так, за рахунок добавки магнію через 80 діб витримки твердість зразків зростає в 1,5 рази, досягаючи НВ=25.

*Вплив хімічного складу на твердість бабіту.* Однією з найважливіших характеристик кальцієвих бабітів слугує твердість, яка залежить від кількості та виду легуючих елементів, а також їхньої можливості утворювати хімічні сполуки. Проведено дослідження сімнадцяти сплавів з різним вмістом легуючих елементів. Твердість зразків визначали в процесі витримки не більше 720 годин.

Хімічний склад сплавів, підданих дослідженню, а також твердість, визначена після витримки протягом заданого проміжку часу, наведено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Хімічний склад і твердість сплавів після витримки

Номер сплаву	Масова частка легуючих елементів, %	Твердість (НВ), після витримки, год				
		0,5	1,0	3,0	24,0	720,0
1	2	3	4	5	6	7
1	Ca – 0,15	9,6	9,6	9,7	9,7	11,9
2	Ca – 0,90	10,7	10,8	10,9	11,0	12,0
3	Na – 0,75	9,0	9,5	9,5	10,0	23,0
4	Mg – 0,26	9,1	9,3	9,9	10,2	12,6
5	Ca – 0,15; Sn – 1,80	7,1	10,2	10,6	10,6	13,3
6	Ca – 0,15; Mg – 0,25	10,9	11,1	11,4	11,8	15,9
7	Ca – 0,90; Na – 0,75	26,1	29,3	32,9	35,4	38,0
8	Na – 0,25; Sn – 1,80	8,0	8,4	8,4	8,4	8,1
9	Mg – 0,01; Sn – 1,80	6,9	6,9	7,0	7,8	7,8
10	Mg – 0,05; Sn – 1,80	8,9	8,9	9,2	9,8	13,9
11	Mg – 0,01; Na – 0,25	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
12	Mg – 0,05; Na – 0,25	6,6	6,8	6,9	6,9	6,9
13	Ca – 0,15; Mg – 0,01	10,0	10,3	10,5	10,5	11,0
14	Ca – 0,15; Mg – 0,05	8,2	8,4	8,6	8,8	10,9
15	Ca – 0,25; Na – 0,23 Mg – 0,05; Sn – 1,80	17,7	17,8	18,4	24,2	28,0
16	Ca – 0,02; Na – 0,27 Mg – 0,06; Sn – 1,80	6,9	6,9	7,2	7,7	14,8
17	Ca – 0,13; Na – 0,27 Mg – 0,06; Sn – 1,80	20,2	20,8	21,0	29,0	28,0

Математичним опрацюванням даних таблиці 3 встановлено, що вплив легуючих елементів і тривалості витримки на твердість бабіту оцінюється регресійним рівнянням у вигляді кубічних сплайнів.

$$HB = \sum_{i=1}^N (c_i^0 + c_i^1 \cdot x_1 + c_i^2 \cdot x_1^2), \quad (14)$$

де  $N$  – кількість легуючих елементів і час витримки,  $N=5$ ;  $x_1 [i \in (1,4)]$  – масова доля лігатури ( $i=1$  для Ca;  $i=2$  для Na;  $i=3$  для Sn;  $i=4$  для Mg);  $x_5$  – час витримки до визначення твердості;  $c_i^e$  – коефіцієнти рівняння регресії (таблиця 4).

Таблиця 4 – Значення коефіцієнтів рівняння регресії (14) для хімічних елементів бабіту

Найменування елементів	№ параметра	$c_i^0$	$c_i^1$	$c_i^2$
Кальцій	1	-5,615	17,865	-1,819
Натрій	2	-1,327	14,233	1,357
Олово	3	0,435	-0,117	0,201
Магній	4	0,314	6,892	1,374
Час витримки, годин	5	1,748	3,390	2,429

Для рівняння (14) розрахункове значення критерію Фішера сягає  $F_p=14,2$ . Табличне значення цього критерію для рівня значущості  $\alpha=0,05$ , ступеня свободи  $f_1=84$  і  $f_2=69$

становить  $F_t=1,48$ . Отже, рівняння (14) адекватно описує експериментальні значення (таблиця 4).

Результати розрахунків за рівнянням (14) для кожного з параметрів подано на рисунку 2.

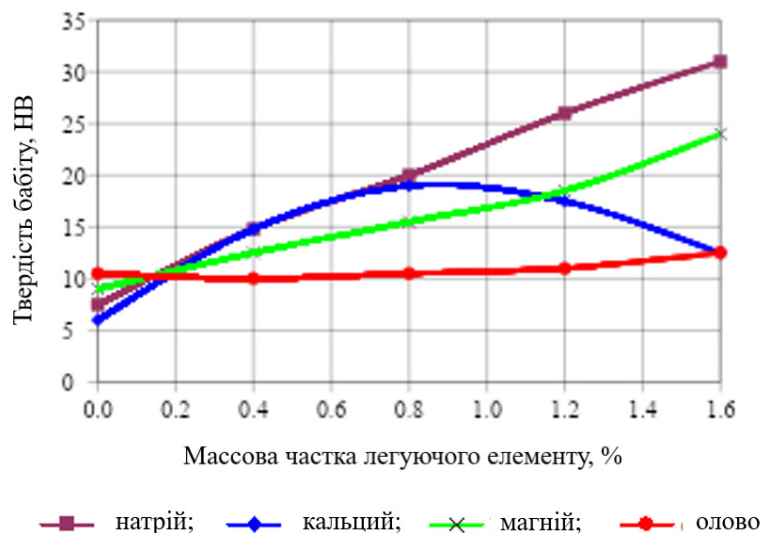


Рисунок 2 – Залежність твердості бабіту від вмісту легувальних елементів

Як видно з рисунку 2, зі збільшенням масової частки натрію і магнію від 0 до 1,6 % твердість зразків зростає у 2,5 – 3,0 рази. Зростання масової частки олова майже не впливає на цей показник. Вплив кальцію характеризується наявністю екстремуму в діапазоні 0,8-1,2%. При цьому твердість зростає в 1,8 раза.

Вплив *хімічного складу на механічні властивості бабіту*. Зі збільшенням частки повернення під час виплавки бабіту відбувається поступове накопичення в сплаві металевих домішок. З метою оцінки впливу цих домішок на якість бабіту проведено комплекс досліджень.

Основним шляхом збільшення міцності властивостей бабіту є його легування. У більшості свинцевих сплавів основним зміцнювачем є сурма, яка утворює велику кількість центрів кристалізації і є модифікатором 1-го роду.

Для оцінки впливу сурми на властивості бабіту БК2 було відлито 5 сплавів. Шихтування сплавів проводилося з розрахунку отримання оптимального складу бабіту БК2, легуваного сурмою в діапазоні 0,1-0,5%. Результати досліджень цих сплавів наведено в таблиці 5.

Таблиця 5 – Хімічний склад і твердість бабіту БК 2 з добавкою сурми

Номер сплаву	Хімічний склад сплаву, %					Значення твердості HV
	Ca	Na	Mg	Sn	Sb	
1	0,10	0,20	0,04	1,9	0,1	5,9
2	0,10	0,20	0,04	1,9	0,2	5,8
3	0,10	0,20	0,04	1,9	0,3	5,8
4	0,10	0,20	0,04	1,9	0,4	5,5
5	0,10	0,20	0,04	1,9	0,5	5,2

З даних таблиці 5 випливає, що введення сурми в сплав призводить до негативних результатів – твердість сплавів у діапазоні 7,2-6,6 HV неприпустима за умовами експлуатації. Зниження твердості пов'язане із взаємодією сурми з лужними металами з утворенням вторинних фаз, які завдяки великій різниці у відносній густині між цими фазами та свинцем спливали в шлак і збіднювали сплав легуючими елементами.

За даними [4], нікель краще за всі інші елементи перешкоджає ліквідації легуючих елементів у свинцевих сплавах. Результати дослідження серії сплавів на основі бабіту БК2 з добавками 0,2 % сурми і 0,01-0,20 % нікелю представлені в таблиці 6.

Таблиця 6 – Хімічний склад і твердість бабіту БК 2 з добавкою сурми та нікелю

Номер сплаву	Хімічний склад сплаву, %						Твердість, НВ
	Ca	Na	Mg	Sn	Sb	Ni	
1	0,10	0,20	0,04	1,9	0,2	0,01	6,9
2	0,10	0,20	0,04	1,9	0,2	0,05	6,9
3	0,10	0,20	0,04	1,9	0,2	0,10	7,0
4	0,10	0,20	0,04	1,9	0,2	0,20	7,2

Аналіз отриманих результатів показує, що в діапазоні 0,05-0,18% нікель має слабкий вплив на ліквідацію легувальних елементів. При цьому візуально відзначено зниження рідинної текучості сплаву в умовах підвищення масової частки нікелю.

У роботі [4] показано, що нікель зумовлює в решітці свинцю підвищення напружень стиснення, які більш зміцнюють твердий розчин, ніж напруження розтягування. З метою перевірки цього твердження проведено дослідження впливу нікелю на властивості бабіту БК2 в умовах відсутності сурми (таблиця 7).

Таблиця 7 – Хімічний склад і властивості бабіту БК2 з добавкою нікелю

Номер сплаву	Хімічний склад, %					Твердість, НВ	Межа міцності на розтягнення, МПа	Ударна в'язкість, МДж/м <sup>2</sup>
	Ca	Na	Mg	Sn	Ni			
1	0,10	0,20	0,04	1,9	0,01	22,3	43,7	0,22
2	0,08	0,18	0,04	2,0	0,05	22,0	45,3	0,30
3	0,11	0,21	0,03	2,0	0,11	23,0	46,4	0,25
4	0,08	0,18	0,03	1,9	0,21	22,5	45,0	0,28

Отримані дані показують, що добавки нікелю в діапазоні 0,01-0,21 % не мають помітного впливу на властивості бабіту БК2.

Мідь у свинцевих сплавах є модифікатором як I-го, так і II-го роду, крім того, вона підвищує напруження стиснення в решітці свинцю. Результати проведених досліджень (таблиця 8) показали, що невеликі добавки міді викликають підвищення міцності бабіту. Однак подальше підвищення масової частки міді понад 0,26% знижує міцність і, особливо, ударну в'язкість.

Таблиця 8 – Хімічний склад і властивості бабіту БК2 з добавкою міді

Номер сплаву	Хімічний склад, %					Твердість, НВ	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Ударна в'язкість, МДж/м <sup>2</sup>
	Ca	Na	Mg	Sn	Cu			
1	0,13	0,19	0,01	1,9	0,0015	20,0	45,0	0,34
2	0,13	0,20	0,01	1,9	0,0240	22,2	61,7	0,42
3	0,14	0,22	0,01	1,9	0,0700	18,2	68,5	0,20
4	0,13	0,37	0,02	1,9	0,2600	20,0	63,0	0,21
5	0,09	0,23	0,04	1,7	0,3700	13,9	53,0	0,20
6	0,11	0,29	0,01	1,8	0,3900	18,0	47,0	-

Як було показано в роботі [4], найбільший вплив на властивості міцності бабіту БК2 чинить магній, який є негативним модифікатором II-го роду. Найбільш близькі властивості до магнію за впливом на свинцеві сплави має цинк, який стабілізує структуру і виключає процеси спучування. Дані за дослідними плавками бабіту БК2 з добавкою цинку наведено в таблиці 9.

Таблиця 9 – Хімічний склад і властивості бабіту БК2 з добавкою цинку

Номер сплаву	Хімічний склад, %					Твердість, НВ	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Ударна в'язкість, МДж/м <sup>2</sup>
	Ca	Na	Mg	Sn	Zn			
1	0,10	0,22	0,006	1,8	0,14	26,0	56,0	0,39
2	0,13	0,29	0,020	1,8	0,19	23,2	74,0	0,31
3	0,12	0,23	Сліди	1,8	0,23	20,3	64,5	0,25
4	0,11	0,32	Сліди	1,8	0,47	17,0	51,0	0,20

За результатами комплексного дослідження впливу хімічних елементів на механічні характеристики бабіту БК2 методом регресійного аналізу побудовано апроксимацію квадратичними сплайнами за кожним легувальним елементом у вигляді [22]:

$$\theta = \sum_{i=1}^N [ a_i + b_i \cdot x_i + c_i \cdot x_i^2 ], \quad (15)$$

де  $N$  – кількість хімічних елементів, що легують бабіт БК2;  $x_i$  – масова частка легуючого елемента з номером  $i$ ;  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  – коефіцієнти сплайну для  $i$ -того легувального елемента;  $\theta$  – характеристика бабіту БК2 (межа міцності, твердість, питома в'язкість).

У таблицях 10-13 подано чисельні значення коефіцієнтів сплайнів у залежності (15) для концентрацій легувальних елементів ( $x_i$ ,  $i$  від 1 до 5).

Таблиця 10 – Значення коефіцієнтів у залежності (15) для легуючих хімічних елементів

Легуючий елемент сплаву		Твердість, НВ			Межа міцності на розтягнення, МПа			Ударна в'язкість, МДж/м <sup>2</sup>		
хімічний елемент	позначення	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$a_i - 10^2$	$b_i - 10^2$	$c_i - 10^2$
[Ca]	$x_1$	0,057	0,119	0,008	0,147	0,223	0,015	0,032	0,081	0,002
[Na]	$x_2$	0,057	0,119	0,034	0,102	0,223	0,069	0,030	0,081	0,398
[Mg]	$x_3$	0,023	0,049	0,002	0,031	0,084	0,002	0,004	0,010	0,001
[Sn]	$x_4$	1,236	2,594	4,096	2,356	5,148	8,289	1,128	2,834	5,043
[Ni]	$x_5$	0,210	0,449	0,121	0,465	1,040	0,269	0,386	0,946	0,218

Таблиця 11 – Значення коефіцієнтів у залежності (15) для легуючих хімічних елементів

Легуючий елемент сплаву		Твердість, НВ			Межа міцності на розтягнення, МПа			Ударна в'язкість, МДж/м <sup>2</sup>		
хімічний елемент	позначення	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$a_i - 10^2$	$b_i$	$c_i - 10^2$
[Ca]	$x_1$	0,050	0,250	0,053	0,214	0,371	0,036	-0,015	0,527	0,129
[Na]	$x_2$	0,049	0,250	-0,175	0,243	0,371	0,510	-0,015	0,525	-1,103
[Mg]	$x_3$	0,035	-0,103	-0,005	0,105	0,120	0,004	-0,012	-0,323	-0,015
[Sn]	$x_4$	0,151	1,587	4,637	2,254	6,662	11,556	-0,214	1,656	7,889
[Cu]	$x_5$	0,056	-2,166	-0,874	1,023	2,223	0,795	-0,356	-7,915	-3,056

Таблиця 12 – Значення коефіцієнтів у залежності (15)  
для легуючих хімічних елементів

Легуючі елементи сплаву		Твердість, НВ			Межа міцності на розтягнення, МПа			Ударна в'язкість, МДж/м <sup>2</sup>		
хімічний елемент	позначення	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$a_i - 10^2$	$b_i - 10^2$	$c_i - 10^2$
[Ca]	$x_1$	0,2171	0,2129	0,0316	0,4823	0,6014	0,0866	0,5411	0,3066	0,085
[Na]	$x_2$	0,3124	0,2131	-0,7389	0,4103	0,6015	-0,9816	0,4109	0,3065	-1,5358
[Mg]	$x_3$	0,1735	0,2034	0,0030	0,3452	0,3578	0,0057	0,3851	0,3943	0,0059
[Sn]	$x_4$	0,6541	2,8811	5,1860	1,7441	7,8746	14,174	0,4671	3,9949	7,1909
[Zn]	$x_5$	0,2435	-5,7003	-3,7316	2,3574	-8,4898	-5,7454	0,4152	-11,533	-7,4645

Таблиця 13 – Значення коефіцієнтів у залежності (15)  
для легуючих хімічних елементів

Легуючий елемент сплаву		Твердість, НВ			Межа міцності на розтягнення, МПа			Ударна в'язкість, МДж/м <sup>2</sup>		
хімічний елемент	позначення	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$a_i - 10^2$	$b_i - 10^2$	$c_i - 10^2$
[Ca]	$x_1$	0,2087	0,1303	0,0125	0,1850	0,8187	0,1359	0,2615	0,2998	0,0377
[Na]	$x_2$	0,1145	0,1302	0,0463	0,0245	0,8191	0,5873	0,1214	0,2997	0,1752
[Cu]	$x_3$	0,2140	-0,1726	-0,0199	0,8114	1,7117	0,2169	0,0943	-0,0743	0,0045
[Sn]	$x_4$	0,7431	2,4792	4,4104	1,3123	6,7402	12,806	0,8413	3,9135	7,4357
[Ni]	$x_5$	0,0245	0,0847	0,0253	1,2143	-6,2338	-1,9795	0,7413	-2,7952	-0,8199

Зіставлення отриманих результатів дає можливість зробити висновок, що основне зміцнення можна отримати за рахунок легування цинком. Максимальна міцність сплаву з масовою часткою цинку 0,20 %, не залежить ні від наявності міді, ні від наявності магнію. Однак це справедливо для сплавів із масовою часткою міді не більше 0,05 %, оскільки за більшої масової частки міді і міцність, і ударна в'язкість починають різко знижуватися. Тому доцільно знизити допустиму масову частку вмісту міді від 0,20 до 0,05 %.

Зіставлення значень лінійного і масового зносу бабіту, визначених в експериментах, показало хорошу збіжність отриманих результатів.

Таблиця 14 – Лінійний і масовий знос кальцієвих бабітів

№ сплаву	Хімічний склад, %								Тиск МПа	Знос	
	Ca	Na	Mg	Sn	Sb	Ni	Cu	Zn		Лінійний, мкм/км	Масовий г/мм <sup>2</sup> км
1	0,1	0,2	0,04	1,9	0,1	-	-	-	1,0	0,272	0,027
									1,5	0,492	0,048
2	0,1	0,2	0,04	1,9	0,2	0,01	-	-	1,0	0,240	0,025
									1,5	0,403	0,040
3	0,1	0,2	0,04	1,9	-	0,01	-	-	1,0	0,149	0,020
									1,5	0,284	0,030
4	0,1	0,23	-	1,9	-	-	0,02	0,003	1,0	0,158	0,017
									1,5	0,164	0,027



Як впливає з таблиці 14, найменшого зносу досягнуто для сплаву номер 1, що містить цинк і має найбільшу твердість. Максимальне зношування мають сплави, леговані сурмою і сурмою з нікелем.

З аналізу даних таблиці 14 випливає, що найменший знос встановлений у сплаві номер 4, що містить цинк і має найбільшу твердість. Максимальний знос відповідає сплавам, легованим сурмою і сурмою з нікелем.

### Бібліографічний перелік

1. Хрущов М.М. Классификация условий и видов изнашивания деталей машин. *Трение и износ в машинах*, 1953. Вып. VIII. С. 5 – 17.
2. Буше Н.А. Подшипниковые сплавы для подвижного состава Москва : Транспорт, 1967. 222 с.
3. Буше Н.А. Цветные металлы и сплавы для железнодорожного транспорта. *Труды ВНИИЖТ. Транспжелдориздат*, 1969. Вып. 277. С. 7-12.
4. Seitz F. L'Etat solide, *Jugt Intern Phys Solvay R. Stoops*, 1952. P. 401.
5. Захарова М.И. Атомно-кристаллическая структура и свойства металлов и сплавов. Москва : Наука, 1972. 216 с.
6. Буше Н.А. Замена высокооловянных баббитов сплавом на свинцовой основе для заливки тонкостенных подшипников. *Экономия и заливка цветных металлов*, 1953. С.18-24.
7. Бочвар А.М. Металловедение. Москва : Metallurgizdat, 1956. 495 с.
8. Зайцев А.К. Основы учения о трении, износе и смазке машин. Москва : Машгиз, 1948. 280 с.
9. Славинский М.П. Физико-химические свойства элементов. Москва : Metallurgizdat, 1952. 763 с.
10. Вайнер К. Термодинамика сплавов. Москва : Metallurgizdat, 1957. 179 с.
11. ДСТУ 1209-90. Баббиты кальциевые в чушках. Технические условия.
12. Буше Н.А. Антифрикционные сплавы для подшипников скольжения. *Вестник машиностроения*, 1981, № 12. С. 7 – 10.
13. Буше Н.А. Исследование антифрикционных сплавов подшипников подвижного состава. *Труды ВНИИ железнодорожного транспорта*, 1956. Транспжелдориздат. Вып. 112. С. 2-13.
14. Вол А.Е., Коган И.К. Строение и свойства двойных металлургических систем. Москва : Наука, 1979. Т.4. 578 с.
15. Беленький А.Ф., Буше Н.А. Работа подшипников коленчатого вала при обводнении дизельного масла. *Труды ЦНИИ МПС. Транспорт*, 1968. Вып. 359. С. 146 – 151.
16. Яцыно А.Т., Цуркан И.Г. Некоторые результаты оценки характера режима трения вагонных подшипников скольжения. *Труды ЦНИИ МПС, Способы улучшения смазок железнодорожного транспорта*, 1970. Транспорт. Вып. 400. С. 136-141.
17. Захаров С.М., Загорянский Ю.А. Влияние разрушений антифрикционного слоя на гидродинамические характеристики подшипников дизеля. *Труды ЦНИИ МПС*, 1972. Транспорт. Вып. 473. С. 15 – 17.
18. Захаров С.М., Загорянский Ю.А. Эффективность применения безканавочных вкладышей подшипников на дизелях типа. *Вестник ЦНИИ МПС*, 1967. № 4. С. 38.
19. Рудницкий Н.М. Выносливость материалов для подшипников скольжения автомобильных двигателей. Москва : Машгиз, 1955. 56 с.
20. Тяпкин Ю.Д., Гаврилов А.В. Старение сплавов. *Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка металлов*, 1974. Т.8. С. 64.
21. Schneider A. Darstellung und Erklärungsansätze des Investitionsverhaltens industrieller Unternehmen., Erlangen – Nürnberg, 1976. P.200.
22. Иванова В.С., Гуревич С.Е., Коньев И.М. Усталость и хрупкость металлических материалов. Наука, 1968. 215 с.
23. Фільченков О.С., Грицай В.П., Скачков В.О., Иванов В.І. Моделювання процесу зношення підшипників ковзання на основі бабіту. *Вісник ЧДТУ*, 2008. № 3. С.152.

### References

1. Khrushchev M.M. Classification of conditions and types of wear of machine parts. Friction and wear in machines, 1953. Issue VIII. Pp. 5–17.
2. Bushe N.A. Bearing alloys for rolling stock Moscow: Transport, 1967. 222 p.
3. Bushe N.A. Non-ferrous metals and alloys for railway transport. Proceedings of the All-Russian Research Institute of Railway Transport. Transpzheldorizdat, 1969. Issue 277. Pp. 7-12.
4. Seitz F. L'Etat solide, *Jugt Intern Phys Solvay R. Stoops*, 1952. P. 401.
5. Zakharova M.I. Atomic-crystalline structure and properties of metals and alloys. Moscow: Nauka, 1972. 216 p.

6. Bushe N.A. Replacement of high-tin babbitts with a lead-based alloy for filling thin-walled bearings. Saving and filling of non-ferrous metals, 1953. Pp.18-24.
7. Bochvar A.M. Metallurgy. Maskva: Metallurgizdat, 1956. 495 p.
8. Zaitsev A.K. Fundamentals of the theory of friction, wear and lubrication of machines. Moscow: Mashgiz, 1948. 280 p.
9. Slavinsky M.P. Physical and chemical properties of elements. Moscow: Metallurgizdat, 1952. 763 p.
10. Weiner K. Thermodynamics of alloys. Moscow: Metallurgizdat, 1957. 179 p.
11. DSTU 1209-90. Calcium babbitts in ingots. Technical conditions.
12. Bushe N.A. Antifriction alloys for plain bearings. Bulletin of mechanical engineering, 1981, No. 12. P. 7 – 10.
13. Bushe N.A. Study of antifriction alloys of rolling stock bearings. Proceedings of the All-Russian Research Institute of Railway Transport, 1956. Transzheldorizdat. Issue 112. Pp. 2-13.
14. Vol A.E., Kogan I.K. Structure and properties of binary metallurgical systems. Moscow: Nauka, 1979. Vol.4. 578 p.
15. Belenkiy A.F., Bushe N.A. Operation of crankshaft bearings with water contamination of diesel oil. Proceedings of the Central Research Institute of the Ministry of Railways. Transport, 1968. Issue 359. Pp. 146-151.
16. Yatsino A.T., Tsurkan I.G. Some results of the evaluation of the nature of the friction mode of wagon plain bearings. Proceedings of the Central Research Institute of the Ministry of Railways, Methods for Improving Lubricants of Railway Transport, 1970. Transport. Issue 400. Pp. 136-141.
17. Zakharov S.M., Zagoryansky Yu.A. Effect of destruction of antifriction layer on hydrodynamic characteristics of diesel bearings. Proceedings of the Central Research Institute of the Ministry of Railways, 1972. Transport. Issue 473. Pp. 15–17.
18. Zakharov S.M., Zagoryansky Yu.A. Efficiency of using grooveless bearing liners on diesel engines of the type. Bulletin of the Central Research Institute of the MPS, 1967. No. 4. P. 38.
19. Rudnitsky N.M. Endurance of materials for plain bearings of automobile engines. Moscow: Mashgiz, 1955. 56 p.
20. Tyapkin Yu.D., Gavrillov A.V. Aging of alloys. Results of science and technology. Metal science and heat treatment of metals, 1974. V.8. P. 64.
21. Schneider A. Darstellung und Erklärungsansätze des Investitionsverhaltens industrieller Unternehmern., Erlangen – Nürnberg, 1976. P.200.
22. Ivanova V.S., Gurevich S.E., Konyev I.M. Fatigue and fragility of metallic materials. Science, 1968. 215 p.
23. Filchenkov O.S., Gritsai V.P., Skachkov V.O., Ivanov V.I. Modeling the wear process of forged bearings based on babbitt. Bulletin of ChDTU, 2008. No. 3. P. 152.

**Skachkov Viktor**, professor, doctor of technical sciences, Zaporizhia national university, ORCID: 0000-0002-4447-4641

**Karpenko Hanna**, candidate of technical sciences, associate professor of the department, Zaporizhia national university, ORCID: 0000-0003-3504-0283

**Kuriny Maksym**, PhD student, Zaporizhia national university, ORCID: 0009-0004-5752-8954

**Hnatyshak Andrii**, PhD student, Zaporizhia national university, ORCID: 0009-0007-3248-1733

### **INFLUENCE OF COMPONENTS OF LIGATURES ON THE FUNCTIONAL CHARACTERISTICS OF CALCIUM BABBIT**

The work is devoted to the processes of creating a high-quality babbitt layer of bearings due to the use of a large amount of primary babbitt in the charge. The formation of a large amount of waste in the production of bronze-babbitt liners reduces technical and economic indicators, worsens the environmental situation at the enterprise and in the region. In this regard, it is necessary to create a technology that uses a larger amount of calcium babbitt waste.

Bronze Babbitt liners are the most common design of crankshaft bearings of diesel locomotives. The traditional production technology of bronze-babbitt liners of sliding bearings involves casting an alloy based on calcium babbitt into the bronze frame. Usually, pouring is carried out centrifugally, and the charge is melted in the crucible of an electric furnace.

---

The main task of the research is aimed at a comprehensive study of the functional properties of calcium babbitts and the assessment of the influence of each babbitt component on the quantitative characteristics of quality indicators, including the processes of aging, wear, formation of hardness, mechanical strength and structural defects.

The main operational characteristics of bronze-babbitt liners of sliding bearings (hardness, impact toughness, tensile strength, wear intensity) depend on a whole set of structural parameters, technological features of production and chemical composition. At the same time, the influence of each individual factor is significantly non-linear.

The study of the hardness of babbitt samples after aging up to one year made it possible to establish that the addition of magnesium helps to increase this characteristic. Thus, due to the addition of magnesium, after 80 days of exposure, the hardness of the samples increases by 1.5 times, reaching HB=25.

Mathematical processing of the obtained data established that the influence of alloying elements and duration of exposure on the hardness of babbitt is estimated by a regression equation in the form of cubic splines. Based on the results of a comprehensive study of the influence of chemical elements on the mechanical characteristics of BK2 babbitt, an approximation by quadratic splines for each alloying element was constructed using the regression analysis method.

Key words: calcium babbitt, sliding bearing, hardness, yield strength, viscosity, mechanical strength.

**Манідіна Євгенія Анатоліївна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, manidina\_ZGIA@ukr.net, ORCID: 0000-0003-4090-9991

**Карпій Сергій Євгенович**, здобувач PhD, Запорізький національний університет, karpiyS@gmail.com, ORCID: 0009-0007-4167-7252

**Бєлоконь Каріна Володимирівна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, kv.belokon@gmail.com, ORCID: 0000-0003-2000-4052

**Шарапова Тетяна Анатоліївна**, доцент, кандидат фармацевтичних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-9868-5428

## ПЕРЕРОБКА СОЛЯНОКИСЛИХ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ З МЕТОЮ ОДЕРЖАННЯ ТОВАРНОГО ПРОДУКТУ

В роботі проведено аналіз динаміки утворення та поводження з відходами в регіоні за 2014–2021 роки. Визначено, що основна частина відходів у Запорізькій області припадає на металургійну галузь. Особливості технологічних процесів, зокрема використання травільних розчинів у виробництві сталі, спричиняють утворення значних обсягів відпрацьованих травільних розчинів, які містять розбавлену соляну кислоту та хлориди заліза. Відсутність ефективних методів утилізації цих розчинів призводить до екологічних і економічних втрат.

У статті запропоновано технологічний ефективний спосіб переробки ВТР з використанням озонатора, який забезпечує окиснення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду з отриманням коагулянту. Експериментальні дослідження підтвердили ефективність застосування озону для скорочення часу переробки порівняно з використанням кисню повітря. Так, встановлено, що при витраті повітряної суміші, що містить озон, 0,5 л/хв повне окиснення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду настає через 36 хв від початку обробки, а при витраті озонмісної суміші 1,5 л/хв повне окиснення відбувається через 18 хв. Експериментально визначено, що окиснення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду киснем повітря відбувається в 1,3–1,5 рази повільніше ніж озонмісною сумішшю

Результати досліджень дозволили розробити рекомендації щодо параметрів переробки ВТР для промислових підприємств, що включають оптимізацію температури, часу процесу та умов кристалізації коагулянтів. Отриманий продукт продемонстрував високу ефективність у процесах коагуляції стічних вод, що підтверджує доцільність впровадження запропонованої технології на металургійних підприємствах. Запровадження таких рішень сприятиме зменшенню негативного впливу промислових відходів на довкілля та зниженню витрат на їх утилізацію.

Ключові слова: чорна металургія, відходи, прокатне виробництво, відпрацьовані травільні розчини, переробка.

*Вступ.* Запорізька область сьогодні є регіоном із значним виробничим потенціалом та одним із основних центрів промисловості в Україні. Основними галузями промисловості регіону є чорна металургія, енергетика, машинобудування, металообробка та кольорова металургія. Однак, висока концентрація промисловості тісно пов'язана зі зростанням обсягів утворення відходів у регіоні.

Згідно з інформацією Головного управління статистики у Запорізькій області, розміщеною в розділі «Статистична інформація – Навколишнє середовище», у період 2014–2021 років спостерігається тенденція до збільшення обсягів утворення відходів у регіоні. Варто зауважити, що в 2016 році показники знизилися, що пов'язано з низкою соціально-економічних факторів, зокрема загостренням військового конфлікту на сході України та змінами у державних замовленнях на продукцію промислових підприємств. Деталізовані дані щодо ситуації з утворенням відходів за 2014–2021 роки наведено в табл. 1 [1].

Аналіз даних щодо утилізації відходів вказує на їхню нестабільність і неоднозначний характер (табл. 1 та рис. 1). Зміна показників у різні роки відбувається нерівномірно та з різною інтенсивністю, що свідчить про наявність відкритої нестабільної системи із синергичними зв'язками, яка перебуває на стадії переходу до циркулярної економіки у цій галузі.

Таблиця 1 – Утворення та поводження з відходами в Запорізькій області, тис тонн

Період, рік	Утворено <sup>1</sup>	Відновлено (Утилізовано)	Видалення (Спалено)	Видалення (Видалено) <sup>2</sup>	Захоронення (Накопичено) <sup>3</sup>
2014	5155,6	1623,0	91,6	2035,0	156351,9
#	16,6	6,6	0,0	11,0	7686,6
2015	5463,3	2623,1	116,1	1941,9	160034,8
#	19,0	7,6	0,0	13,1	7613,8
2016	5040,8	2887,8	79,2	1790,9	162288,7
#	16,0	8,4	0,0	10,0	7623,8
2017	5129,4	2705,5	57,2	1946,6	165347,9
#	17,5	9,6	0,8	10,9	7631,3
2018	5294,4	3325,8	52,4	1568,1	164839,9
#	18,3	8,2	1,0	10,4	7641,7
2019	5403,3	3788,4	48,4	1299,6	175089,5
#	16,4	11,8	0,7	10,9	7652,6
2020	5531,0	3485,7	50,6	1430,2	271345,9
#	15,9	9,5	0,7	6,3	7659,0
2021 <sup>4</sup>	5599,0	3172,1	51,47	1663,7	к
#	14,88	8,2	0,664	7,16	к

# – у тому числі відходи I–III класів небезпеки.

<sup>1</sup> З 2010 року – з урахуванням відходів, утворених у домогосподарствах.

<sup>2</sup> Видалено у спеціально відведених місцях чи об'єктах.

<sup>3</sup> Загальний обсяг відходів, накопичених протягом експлуатації, у спеціально відведених місцях чи об'єктах (місцях видалення відходів).

<sup>4</sup> Дані можуть бути уточнені

К – дані не оприлюднюються з метою забезпечення виконання вимог Закону України «Про державну статистику» щодо конфіденційності статистичної інформації.

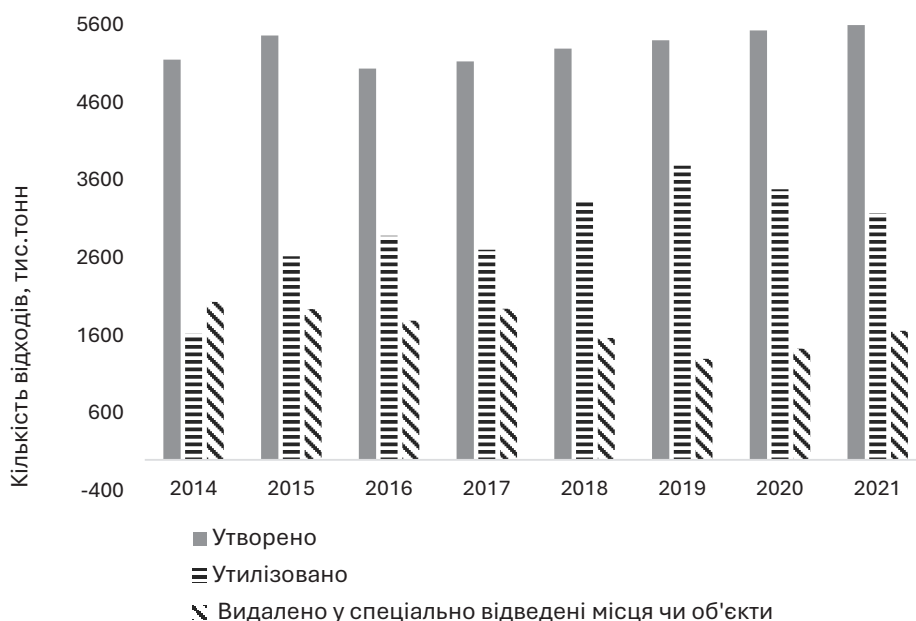


Рисунок 1 – Аналіз показників утилізації відходів

Металургійна галузь посідає провідне місце у структурі виробництва, забезпечуючи понад половину загального обсягу промислової продукції. Металургійний сектор регіону представлений підприємствами, які займаються випуском сталі, чавуну, феросплавів, дроту, алюмінію, міді та інших кольорових металів [1].

Чорна металургія включає видобуток і збагачення залізної руди, агломерацію, виробництво коксу і вогнетривких матеріалів, виплавку чавуну і сталі, а також виробництво прокату і продукції подальшої обробки.

Металургійні підприємства займають провідні позиції за обсягами утворення відходів серед усіх галузей економічної діяльності. Так, у 2020 р. кількість відходів, що утворили підприємства металургійного виробництва, виробництва готових металевих виробів, крім машин і устаткування, становить 3439774,6 т [1]. Це зумовлено особливостями виробничих процесів, які потребують переробки значних обсягів сировини та генерують велику кількість побічних продуктів, таких як шлаки, пил, відпрацьовані оливи та інші промислові відходи.

Один із металургійних процесів, що використовується для очищення гарячекатаних стрічок із вуглецевої сталі, включає травлення в розчинах соляної кислоти. Зазвичай для видалення іржі та окалини зі сталевих поверхонь застосовуються розчини соляної кислоти концентрацією 15–20 %, нагріті до 30–40°C. У разі обробки чавунних деталей можливе використання нерозведеної кислоти.

Під час обробки легованих сталей концентрованою соляною кислотою відбувається кілька хімічних реакцій. Основні з них включають розчинення ферум оксидів (таких як ферум(II) оксид, ферум(III) оксид та магнетит) із утворенням різних хлоридів заліза та води. Окрім цього, можливе окислення та взаємодія між хлоридами заліза різної валентності. В процесі також розчиняється сам метал, супроводжуючись виділенням водню. Ці реакції сприяють видаленню окалини та очищенню поверхні сталі, проте супроводжуються певними втратами металу та кислот.

Прискорення розчинення металу й утворення водню під час травлення в розчинах сірчаної або соляної кислоти має ряд негативних наслідків. Зокрема, це включає втрати металу на рівні 2–4 %, витрати кислоти та окрихчування сталі через проникнення виділеного водню.

Травлення в розчинах соляної кислоти здійснюється за знижених температур через високу летучість її парів, які негативно впливають на здоров'я людини та спричиняють корозію обладнання. Процес завершується, коли концентрація кислоти у розчині знижується до 5–7% [2, 3].

Відпрацьовані травильні розчини (ВТР) містять у своєму складі розбавлений розчин соляної кислоти та хлорид заліза, утворення якого відбувається відповідно до реакцій (1)–(6). Залежно від параметрів процесу травлення, вміст HCl у розчині може варіюватися від 0,5% до 10% за масою, а концентрація FeCl<sub>2</sub> – від 10% до 26% за масою. Скидання таких відпрацьованих розчинів у водойми категорично заборонене, оскільки це не лише завдає серйозної шкоди довкіллю, але й спричиняє економічні втрати через втрату цінних сполук.

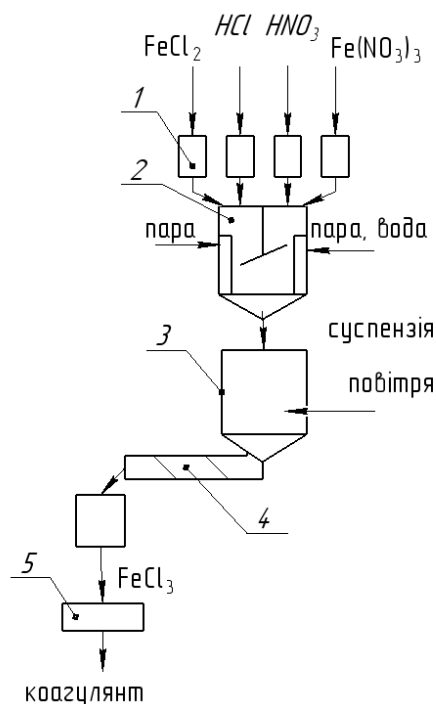
Отже, впровадження сучасних технологій очищення, утилізації та переробки відпрацьованих травильних розчинів з отриманням товарних продуктів дозволить мінімізувати їхній негативний вплив і оптимізувати виробничі витрати.

*Постановка завдання.* З огляду на викладене, для зменшення обсягів відходів, що утворюються під час травлення металу в прокатному виробництві, необхідно провести аналіз існуючих методів їх переробки, обрати найбільш ефективний підхід і експериментально дослідити можливість отримання товарного продукту в результаті переробки відпрацьованих травильних розчинів.

*Результати дослідження.*

Найбільш раціональним підходом до вирішення проблеми знешкодження ВТР є їх регенерація. Існуючі методи регенерації травильних розчинів можна умовно розділити на нейтралізаційні, термічні, іонообмінні та екстракційні. Аналіз сучасних технологій очищення ВТР показав, що найбільш поширеними є нейтралізаційні та термічні методи [4–6]. Окрім того, особливу перспективу мають технології, які дозволяють переробляти ВТР з отриманням цінних продуктів, таких як залізний пігмент, коагулянт, або з поверненням соляної кислоти у виробничий цикл.

Найпростіша з технічної точки зору схема, яка забезпечує отримання коагулянту – хлориду заліза (III), представлена на рис. 1.

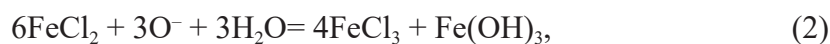


1 – мірники; 2 – реактор; 3 – сушилка, що розпилює; 4 – шнек; 5 – склад  
Рисунок 1 – Переробка відпрацьованих солянокислих розчинів з отриманням коагулянту

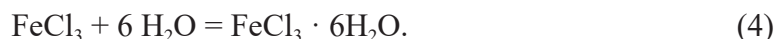
В роботі [7] зазначено, що у разі наявності на підприємстві відпрацьованих азотнокислих травильних розчинів більш економічно застосовувати окислення хлористого заліза розчином азотної кислоти.

У разі наявності на підприємстві відпрацьованих азотнокислих травильних розчинів доцільніше використовувати для окислення хлористого заліза пароповітряну суміш азотнокислих ВТР за запропонованою нижче технологією.

Відпрацьовані азотнокислі травильні розчини в своєму складі містять до 200 г/л нітрату заліза і 30-40 г/л азотної кислоти. При обробці розчину пароповітряної сумішшю нітрат заліза розпадається (1) з утворенням атомарного кисню. Далі за реакціями (2) та (3) відбувається окислення ферум (II) хлориду до ферум (III) хлориду атомарним киснем та киснем повітря:



При охолодженні суспензії утворюються кристалічний коагулянт:

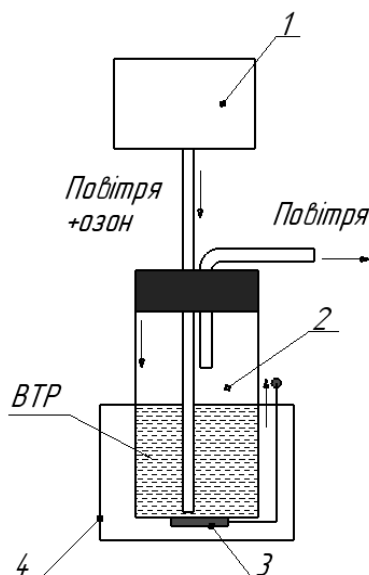


Процес отримання коагулянту можна проводити на металургійних виробництвах в реакторах станції нейтралізації кислих стоків з використанням при необхідності іншого обладнання (кристализаторів або розпилювальних сушарок).

Відповідно до розглянутої схеми переробки відпрацьованих солянокислих розчинів (рис. 1), додавання у розчин азотної кислоти необхідно для утворення атомарного кисню, який окислює ферум (II) хлориду до хлориду заліза (III). Але використання такої схеми є доцільним лише при наявності на виробництві азотнокислих ВТР, а в іншому випадку використання даного методу є неприйнятним.

Для насичення розчину атомарним киснем пропонується використовувати озонатор, що суттєво знизить вартість переробки солянокислих ВТР та відкриє можливість отримання коагулянту  $\text{FeCl}_3$ .

Для експериментального дослідження процесу переробки солянокислих ВТР використовується лабораторна установка (рис.2), що в своєму складі містить: озонатор-компресор, парову баню, підігрівач та реактор.



1 – компресор-озонатор; 2 – реактор; 3 – підігрівач; 4 – парова баня

Рисунок 2 – Лабораторна дослідна установка переробки ВТР

У якості відпрацьованого травильного розчину використовували модельний розчин, що містив 60-80 г/л соляної кислоти й ферум(II) хлориду концентрацією 200-240 г/л. У реактор заливають 150 мл приготовлених солянокислих ВТР (модельний розчин). У парову баню встановлюють реактор, і підключають озонатор, який подає у розчин повітря, насичене озоном. Витрата повітря через модельний розчин підтримувалась в межах 0,5–1,5 л/хв. Парова баня підтримує температуру від 40-100 °С. Для підвищення температури розчину до 250 °С, використовуємо підігрівач (тен), який розміщується на зовнішній стороні реактору.

При проведенні експериментів за допомогою компресора проводиться продувка ВТР киснем повітря або озоном (при попередній обробці повітря в озонаторі).

Концентрацію загального феруму та ферум(II, III) іонів у ВТР визначають фотокolorиметричним методом із сульфосаліциловою кислотою (КНД 211.1.4.040-95). Фотометрування проб проводять при довжині хвилі 410-440 нм для загального феруму та при довжині хвилі 490–520 нм для ферум(III) іонів. Оптичну щільність розчинів визначали на концентраційному фотоелектричному колориметрі КФК-3-01 (похибка приладу 0,5 %) [8].

Вимір величини водневого показника проводили з використанням рН-метра типу рН-150 та приладу EZDO-7200-PH-TDS-SALT (погрішність приладів 0,05–2 %).

Час процесу окиснення  $\text{FeCl}_2$  до  $\text{FeCl}_3$  змінювався від 2 хв до 50 хв. Охолодження розчину коагулянту з метою його кристалізації становив до 2 годин (температура процесу кристалізації до 5°C). Після отримання осаду його фільтрували та висушували.

На рис.3 та рис. 5 наведені результати проведених досліджень по визначенню оптимального часу процесу окиснення озоном ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду. Процес проводився при температурі 20°C. Оцінювання проводилось по зміні кількості ферум(III) іонів в перерахунку на ферум(III) хлориду в кінцевому розчині. Точково проводили визначення концентрації ферум(II) іонів.



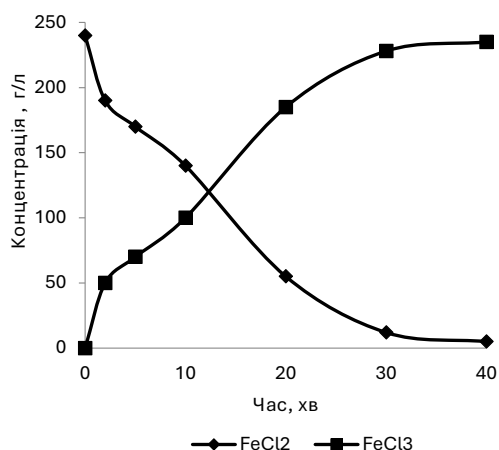


Рисунок 3 – Вплив часу барботування озonom розчину на концентрацію FeCl<sub>3</sub>: температура процесу 20°C, витрата повітря 0,5 л/хв

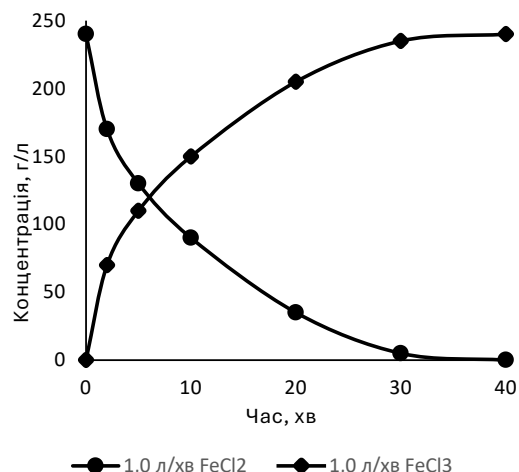


Рисунок 4 – Вплив часу барботування озonom розчину на концентрацію FeCl<sub>3</sub>: температура процесу 20°C, витрата повітря 1,0 л/хв

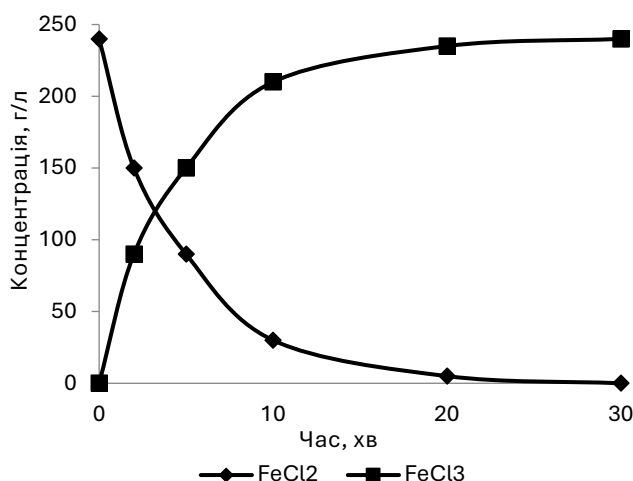


Рисунок 5 – Вплив часу барботування озonom розчину на концентрацію FeCl<sub>3</sub>: температура процесу 20°C, витрата повітря 1,5 л/хв

За результатами досліджень встановлено, що при витраті повітряної суміші, що містить озон 0,5 л/хв повне окислення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду наступає через 36 хв від початку обробки.

Повне окислення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду наступає через 18 хв від початку обробки, при витраті повітряної суміші, що містить озон 1,5 л/хв (рис.4).

Для підтвердження ефективності окислення ферум(II) хлориду озonom проводилось встановлення ефективності окислення ферум(II) хлориду киснем повітря (рис.6).

За результатами досліджень встановлено, що повне окислення хлориду заліза(II) до хлориду заліза(III) озonom відбувається в 1,3–1,5 рази швидше ніж киснем (рис. 5 та рис. 6).

Час ведення процесу переробки солянокислих ВТР буде залежати від висоти шару ВТР, площі поверхні нагріву та температури процесу. Дані параметри можуть бути рекомендовані для кожного підприємства в залежності від вихідних даних в технічному завданні.

Якість отриманого коагулянту оцінювалася за ефективністю процесу коагуляції. Ефективність очищення стічних вод залежить від низки чинників, зокрема: природи та дози коагулянту, іонного складу води, її рН, а також температури [9]. При оптимальній дозі коагулянту досягаються максимальне видалення з води забруднюючих речовин і

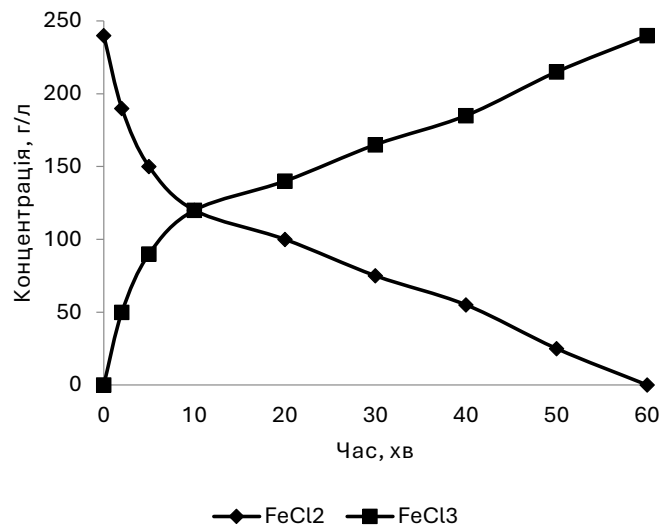


Рисунок 6 – Вплив часу барботування киснем повітря розчину на концентрацію  $\text{FeCl}_3$ : температура процесу  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , витрата повітря  $0,5\text{ л/хв}$

мінімальні залишкові концентрації заліза у воді. За оптимальну дозу в даних дослідженнях прийнята мінімальна доза коагулянту, яка забезпечує прозорість очищеної води  $30\text{ см}$  «за штифтом», ДСанПіН 2.2.4-171-10.

Для проведення експериментальних досліджень щодо визначення оптимальної дози коагулянту проводили приготування робочого  $2\%$  розчину коагулянту. Дослідження проводилися в циліндрах, по  $1000\text{ см}^3$ , в яких знаходилися розчини з відомою каламутністю. Використовувалися модельний розчин, що містить коричневий залізний пігмент. У циліндри додавався коагулянт у наступних дозах,  $\text{мг/дм}^3$ :  $10, 25, 50, 100, 150, 200, 250$ . За результатами експериментальних даних, оптимальна доза коагулянту для осадження коричневого залізного пігменту становить  $65\text{ мг/л}$ . При збільшенні дози коагулянтів більш ніж оптимальне значення спостерігалось повторне забруднення води, що визначалось збільшенням каламутності.

**Висновки.** В результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано спосіб переробки солянокислих відпрацьованих травильних розчинів з отриманням товарного продукту та встановлено, що:

- при витраті повітряної суміші, що містить озон,  $0,5\text{--}1,5\text{ л/хв}$  повне окиснення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду настає через  $36\text{--}18\text{ хв}$  від початку обробки.
- окиснення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду киснем повітря відбувається в  $1,3\text{--}1,5$  рази повільніше ніж озоновмісною сумішшю;
- ефективна доза коагулянту  $\text{FeCl}_3$  для осадження коричневого залізного пігменту в розчині становить  $65\text{ мг/л}$ ;

Для розробки апаратурно-технологічної схеми дослідженого способу переробки ВТР необхідно додатково експериментально встановити вплив температури процесу та концентрації озону в газовій суміші на швидкість окиснення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду.

### Бібліографічний перелік

1. Багатогалузева статистична інформація. URL: <http://surl.li/ptujxf>.
2. Кондратенко П.В., Петренко С.О. Хімічні методи обробки металів. Київ: Техніка, 2020. 256 с.
3. Самченко, Д., Кочетов, Г., Васильєв, О., Дереча, Д., Скирта, Ю., & Ластівка, О. (2022). Енергоощадна технологія переробки відпрацьованих травильних розчинів з одержанням феромагнітних сполук. *Екологічна безпека та природокористування*, 43(3), 2022. С. 22–34.
4. Поляков К. К., Манідіна Є. А., Воденнікова О. С. Утилізація відпрацьованих солянокислих травильних розчинів – поліпшення стану водних об'єктів України. Еко Форум – 2021 : збірка тез доповідей V спеціалізованого міжнародного Запорізького екологічного форуму

(м. Запоріжжя, 14 – 16 вересня 2021 р.). Запоріжжя: Запорізька торгово-промислова палата, 2021. С. 213–215.

5. Манідіна Є. А., Поляков К.К. Утилізація солянокислих відпрацьованих травильних розчинів. Збірник наукових праць студентів, аспірантів, докторантів і молодих вчених «Молода наука-2021» Запоріжжя: ЗНУ, 2021. Т. 5 С. 259-260.

6. Манідіна Є. А., Белоконь К. В., Воденнікова О. С., Рижков В. Г., Троїцька О. О. Утилізація солянокислих відпрацьованих травильних розчинів прокатного виробництва. *Вісник Криворізького національного університету : збірник наукових праць*. 2021. № 52. С. 35-39.

7. Перспективні напрямки переробки відпрацьованих травильних розчинів на основі соляної кислоти з отриманням бішофіту, пігментів і коагулянтів. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14242>.

8. Методика фотометричного визначення заліза (III) та заліза (II) з сульфосаліциловою кислотою в стічних водах : КНД 211. 1.4.040-95. – [Чинний від 01.07.95].- К. : Мінекобезпеки України, 1995. 12 с. – Керівний нормативний документ.

9. Ефективність коагуляційного очищення водних стоків керамічного виробництва : веб-сайт. URL: <http://surl.li/jzudgj>.

### References

1. Multi-sectoral statistical information. URL: <http://surl.li/pmujxf>.
2. Kondratenko P.V., Petrenko S.O. Chemical methods of processing metals. Kyiv: Technika, 2020. 256 p.
3. Samchenko, D., Kochetov, G., Vasiliev, O., Derecha, D., Skirta, Yu., & Lastivka, O. (2022). Energy-saving technology of processing spent pickling solutions to obtain ferromagnetic compounds. *Ecological safety and nature management*, 43(3), 2022. P. 22–34.
4. Polyakov K. K., Manidina E. A., Vodennikova O. WITH. Utilization of spent hydrochloric acid pickling solutions – improvement of the state of water bodies of Ukraine. *Eco Forum – 2021: a collection of abstracts of reports of the 5th specialized international Zaporizhzhia Ecological Forum (Zaporizhzhia, September 14-16, 2021)*. Zaporizhzhia: Zaporizhzhia Chamber of Commerce and Industry, 2021. P. 213–215.
5. Manidina E. A., Polyakov K.K. Disposal of spent hydrochloric acid pickling solutions. *Collection of scientific works of students, postgraduates, doctoral students and young scientists "Young science-2021"* Zaporizhzhya: ZNU, 2021. Vol. 5. P. 259-260.
6. Manidina E. A., Belokon K. V., Vodennikova O. S., Ryzhkov V. G., Troitska O. AT. Utilization of hydrochloric acid spent pickling solutions of rolling production. *Bulletin of the Kryvyi Rih National University: a collection of scientific papers*. 2021. No. 52. P. 35-39.
7. Promising directions of processing spent pickling solutions based on hydrochloric acid to obtain bischofite, pigments and coagulants. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14242>.
8. Method of photometric determination of iron (III) and iron (II) with sulfosalicylic acid in wastewater: KND 211. 1.4.040-95. – [Effective from 01.07.95]. – К. : Ministry of Security of Ukraine, 1995. 12 p. – Governing regulatory document.
9. Effectiveness of coagulation treatment of water effluents of ceramic production: website. URL: <http://surl.li/jzudgj>.

**Manidina Yevheniia**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-4090-9991

**Karpiy Serhii**, PhD candidate, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0009-0007-4167-7252

**Belokon' Karina**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-2000-4052

**Sharapova Tetyana**, associate professor, candidate of pharmaceutical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-9868-5428

### PROCESSING OF HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS WITH THE PURPOSE OF OBTAINING A COMMODITY PRODUCT

The study analyzes the dynamics of waste generation and management in the region from 2014 to 2021. It was determined that the majority of waste in the Zaporizhzhia region comes from the metallurgical industry. The specific features of technological processes, particularly

the use of pickling solutions in steel production, result in the formation of large volumes of spent pickling solutions containing diluted hydrochloric acid and iron chlorides. The lack of effective methods for recycling these solutions leads to environmental and economic losses.

The article proposes a technologically efficient method for processing spent pickling solutions using an ozonator, which ensures the oxidation of ferrous chloride ( $\text{FeCl}_2$ ) to ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ), producing a coagulant. Experimental studies confirmed the effectiveness of ozone in reducing processing time compared to using air oxygen. It was established that with an air mixture containing ozone at a flow rate of 0.5 L/min, complete oxidation of ferrous chloride to ferric chloride occurs within 36 minutes from the start of treatment, whereas with an ozone-enriched mixture at a flow rate of 1.5 L/min, complete oxidation is achieved in 18 minutes. Experimentally, it was determined that oxidation of ferrous chloride to ferric chloride with air oxygen is 1.3-1.5 times slower than with an ozone-containing mixture.

The research results led to the development of recommendations for processing spent pickling solutions for industrial enterprises, including optimization of temperature, process duration, and conditions for coagulate crystallization. The resulting product demonstrated high efficiency in wastewater coagulation processes, confirming the feasibility of implementing the proposed technology in metallurgical plants. The introduction of such solutions will help reduce the negative environmental impact of industrial waste and lower waste disposal costs.

Key words: ferrous metallurgy, waste, rolling production, spent pickling solutions, recycling.

**Григор'єв Станіслав Михайлович**, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-3875-8880

**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

**Крутьєв Микола Іванович**, здобувач PhD, Запорізький національний університет

## **МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ВИРОБНИЦТВА НІКЕЛЬ-МОЛІБДЕНОВОЇ ЛІГАТУРИ**

В роботі виконано розробка та оптимізація багатофункціональної системи залежностей техніко-економічних показників виробництва нікель-молібденової лігатури і використання її при виплавці прецизійного сплаву з використанням техногенних відходів різних джерел утворення. Знайдені та досліджені оптимальні значення техніко-економічних показників і видаткових коефіцієнтів, в результаті чого встановлено підвищення якості нікель-молібденової лігатури з найбільш вигідним вмістом легувальних і розкислювальних елементів в ній та зниження собівартості виплавки прецизійного сплаву з її використанням.

З метою досягнення оптимальних властивостей цільової Ni-Mo лігатури прецизійних сплавів з урахуванням комплексного впливу складу шихти на зниження собівартості переділу її виплавки, підвищення ступеня використання техногенних відходів, зниження витратних коефіцієнтів нікелю і молібдену використовували регресійний аналіз.

Узагальнюючим методом найменших квадратів на основі показників промислових випробувань розроблена математична модель залежностей підвищення ступеня використання техногенних відходів різних джерел утворення і зниження витратних коефіцієнтів нікелю і молібдену при виплавці прецизійних сплавів від вмісту 10 складових в шихті для її виплавки. Встановлена висока техніко-економічна ефективність виробництва і використання нового легуючого і розкислюючого матеріалу.

Ключові слова: нікель-молібденова лігатура, прецизійні сплави, техногенні відходи, ресурсозбереження, економічна ефективність, оптимізація, математичне моделювання.

*Вступ.* Україна має обмежені можливості використання власної мінерально-сировинної бази для виробництва легувальних матеріалів на основі рідкісних і тугоплавких елементів.

Потреба в них задовольняється імпортними постачаннями з за кордону. Особливо ця проблема загострена в останній період у зв'язку зі стрімким зростанням цін на світовому ринку споживання. Тому розробка вітчизняних ресурсозберігаючих методів виробництва сплавів і лігатур, тим більше, з паралельною утилізацією відходів, які містять ці елементи, являє собою практичний промисловий та науковий інтереси.

Дефіцит фінансових коштів для технологічного розвитку і організації виробництва на більшості металургійних підприємств ускладнює впровадження технологій, що сприяють скороченню техногенних відходів і викидів шкідливих речовин [1].

Орієнтація на переважно екстенсивне використання природних ресурсів економічно виправдане недалекому минулому, в сучасних умовах не тільки недоцільна, але й неможлива. Доступність та порівняна дешевизна природних ресурсів, що мала місце в період екстенсивного економічного зростання не стимулювала формування прогресивної з сучасних позицій технологічної структури металургії, комплексне використання сировини та матеріалів, що призвело до надмірної енерго- та матеріалоємності кінцевого продукту. Ці тенденції проявляються в металургії рідкісних металів та легувальних матеріалів на їх основі. В нинішній період ця проблема посилюється відсут-

ністю сировинних джерел для виробництва тугоплавких легувальних матеріалів, а її дефіцит поповнюється імпортованими поставками.

Ситуація, яка склалась з утворюваними відходами та їх переробкою, характеризується низьким ступенем використання коштовних дефіцитних рідкісних та тугоплавких елементів, а також відсутністю на практиці надійних технологій їх утилізації з техногенних відходів. Це, в свою чергу, знижує ефективність виробництва металопродукції [1, 2].

Одним з найбільш перспективних напрямків підвищення ефективності підприємства металургійної продукції є утилізація заліза та легувальних елементів. Існує певний досвід з добування цінних компонентів та легувальних елементів. Він підтверджує високу економічну ефективність переробки техногенних відходів, отриманих при обробці металів та накопичень в очисних спорудах. У цьому аспекті величезними потенційними можливостями зі створення мало та безвідходних процесів й утилізації легувальних елементів володіє порошкова металургія [1–3].

Аналіз формування безвідходних технологій виробництва нових легувальних матеріалів із рудних концентратів та утилізації цінних елементів з техногенних відходів у вітчизняній та зарубіжній практиці свідчать про їх високу ефективність [4].

*Аналіз джерел інформації і постановка проблеми.* Сучасне становище металургійного виробництва характеризується утворенням великої кількості техногенних відходів, які накопичуються у відвалах і займають площі можливих оброблювальних земель, забруднюючи прилеглі території [1–4].

Особливо шкідливим для навколишнього середовища є присутність у відходах важких металів до яких відносяться хром, нікель, молібден, вольфрам та інші, які забруднюють землі і підземні води [5, 6].

У разі використання рідкодисперсних оксидних відходів, не забруднених супутніми домішками сірки та фосфору, економічно доцільна металізація в гетерогенній системі без появи рідких фаз [1, 7].

У випадку використання забруднених супутніми шкідливими домішками відходів, як правило, здійснюється рафінувальна плавка, як наприклад, утилізація коштовних елементів та заліза з техногенних відходів (окалина, пилю, шламу так ін.) у рамках проекту ZEWA [8] та виробництво лігатур і сплавів на основі різних технологічних відходів та забрудненої сировини методом відновлення оксидів металів з залізовуглецевому розплаві [1].

Основним способом одержання та використання забрудненої вторинної сировини з відходів рідких джерел утворення є рафінувальна плавка в системі рідковажних реакцій з застосування шлакоутворювачів, інертних газів, вакууму та їх поєднання. Однак такі способи утилізації легувальних елементів не забезпечують очікуваної на практиці ефективності, що обумовило вирішення проблем вилучення ефективності ресурсо- та енергозбереження з техногенних відходів та покращення їх якості [1, 9].

*Мета і завдання дослідження.* Мета цієї частини напрямку – кількісне виявлення факторів, які набули розвитку і вимагають на ефективність утилізації тугоплавких елементів при температурах рідкофазних реакцій при виробництві нікель-молібден-вмісних прецензійних сплавів, розробленими передовими засобами. Одним із завдань є побудова багатофункціональної моделі системи залежностей техніко-економічних показників виробництва Ni-Mo лігатури для виплавки прецензійних сплавів [10]. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

– для зниження безповоротних втрат нікелю і молібдену у вигляді сублімації вищих оксидних з'єднань провести аналіз хімічних, фазових і рентгеноструктурних перетворень при виплавці лігатур в системі рідкофазних реакцій;

– розробити і оптимізувати математичну модель техніко-економічних показників виробництва Ni-Mo лігатури для виплавки прецензійних сплавів.

Хімічний склад вихідних компонентів лігатур для виплавки Ni-Mo прецензійних сплавів наведено в таблиці 1а та 1б.

*Методика проведення досліджень.* В промислових умовах проведено активний експеримент зі зміною технологічних (склад шихтових матеріалів наведений в таблиці 2) параметрів в межах, мас. %: окалина сплаву 79НМ 6,4–23,3; стружка силового шліфування металопродукції сплаву 79НМ 5,5–44,5; концентрат молібденовий марки КМо-2 1,0–8,8;

технічний закис нікелю 10,5–18,3; циклонний пил кремнію і/або відсів кристалічного кремнію 4,1–5,5; металевий марганець 1,1–6,0; деревне вугілля 9,3–12,5; алюмінієвий дрос 2,1–5,1; смола СПП 7,7–15,1; м'яке залізо типу «АрМКО» за ТУ 101139 – решта. Виплавку лігатури Ni-Mo проводили в електропечі ДСП-5 з основною футеровкою.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз зразків, проводили на дифрактометрі «ДРОН-8». Мікроаналіз зразків отримані на растровому мікроскопі «РЕН-106И». Мікроскоп виконаний з системою рентгенівського мікроаналізу з визначенням хімічного синтезу окремих ділянок поверхні зразків.

Таблиця 1а – Хімічний склад компонентів, які використовувались у промислових випробуваннях способу виплавки лігатури для нікель-молібденових прецизійних сплавів

Компоненти шихти	Вміст компонентів, мас %					
	C	Si	Mn	S	P	Ni
Окалина сплаву 79НМ	≤0,10	0,25-0,55	0,44	0,017	0,015	6,35
Стружка силового шліфування металопродукції сплаву 79НМ	0,02-0,09	0,39-0,45	0,53-0,79	≤0,37	0,21-0,23	72,6-76,5
Концентрат молібденовий марки КМо-2		0,35 (SiO <sub>2</sub> )		0,21	0,01	
Технічний закис нікелю						77,3
Циклонний пил кремнію і/або відсів кристалічного кремнію	0,14	98,70				
Металевий марганець	0,110-0,210		95,3-95,7	0,04	0,35	
Деревне вугілля	78,8-81,7					
Алюмінієвий дрос	≤0,01			≤0,01	≤0,01	

Фазовий склад зразків методом рентгеноструктурного аналізу з використанням монохромного випромінювання  $\text{CoK}\alpha$   $\lambda=0,178897\text{Å}$  з Fe фільтром. Вимірювання виконувалося при напрузі на трубці  $U=30\text{Кв}$  і анодному струмі  $I=10\text{Ма}$ . Склад фаз визначався за допомогою комплексу програм PDWin 2,0.

Ділянки дифрактограм досліджуваних зразків свідчать, що вихідна окалина сплаву 79НМ представлена сполуками  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і незначної частини  $\text{FeO}$ . Нікель і молібден присутні у вигляді твердих розчинів, які мають властивість необмеженої розчинності в залізі і утворюють безперервний ряд на основі  $\gamma$ -структур ( $\gamma\text{-Fe}$ ) [1,2].

Цільова Ni-Mo лігатура складається з  $\gamma\text{-Fe}$  і твердих розчинів Ni і Mo в  $\gamma\text{-Fe}$  і  $\text{FeNi}$ . Ці результати при виплавці лігатури Ni-Mo для прецизійних сплавів і утилізації окалини сплаву 79НМ. При утилізації легувальних елементів із техногенних відходів із відходів прецизійних сплавів 79НМ вихідна окалина представлена сполуками  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , фрагментарно  $\text{MoO}_3$  і твердим розчином NiO в оксидах заліза. У сплавах Fe-Ni утворюються безперервні розчини на основі заліза  $\gamma$  – структури, кристалічна решітка яких складається з кристалічної решітки Fe, заповненої атомами нікелю.

Цільовий продукт складається з  $\text{FeNi}$ ,  $\gamma\text{-Fe}$  і твердого розчину молібдену в  $\gamma\text{-Fe}$ . Найвний в кінцевому продукті в незначних кількостях  $\text{FeO}$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Проведені дослідження підтвердили відсутність елементів і сполучень, що володіють високою швидкістю сублімації. Це дає змогу для організації промислового виробництва Ni-Mo лігатури не вживати додаткових заходів, що запобігають безповоротним втратам легувальних елементів у вигляді вищих оксидних з'єднань рідкісних металів, які сублімують при відносно невисоких температурах.

Нетрадиційний напрям зниження дефіциту нікелю полягає у використанні високо контрольованих відходів виробництва корозійностійких матеріалів і прецизійних сплавів на нікелевій основі при отриманні нікелевих лігатур, що задовольняють високим вимогам спеціальної металургії. Ці лігатури можуть застосовуватися при виплавці спеціальних сплавів на нікелевій основі, а також як легувальні елементи нікелю в різних сферах його використання.

Таблиця 16 – Хімічний склад компонентів, які використовувались у промислових випробуваннях способу виплавки лігатури для нікель-молібденових прецизійних сплавів

Компоненти шихти	Вміст компонентів, мас %						
	Mo	Ti	Cu	O <sub>2</sub>	Al	Fe	Домішки
Окалина сплаву 79НМ	2,99	≤0,14	≤0,18	21,7		Основа	Fe <sub>n</sub> O <sub>m</sub> SiC
Стружка силового шліфування металопродукції сплаву 79НМ	3,25-3,50	≤0,22	0,11-0,17	0,21-1,21	≤0,28	решта	MoC, SiC, SiO <sub>2</sub>
Концентрат молібденовий марки КМо-2	54,5		0,01	25,7		2,11 Fe <sub>n</sub> O <sub>m</sub>	4,1 WO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, CaO
Технічний закис нікелю			20,15			FeO 0,12	CaO, CoO, CuO
Циклонний пил кремнію і/або відсів кристалічного кремнію							Решта, SiC, MgC
Металевий марганець						решта	+Ca; +Mg; ≤0,25
Деревне вугілля							* решта
Алюмінієвий дрос					17,7-25-5	Fe <sub>n</sub> O <sub>m</sub> 1,1-2,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Al <sub>n</sub> U <sub>m</sub> ; CaO; SiO <sub>2</sub>
Смола СПП							**C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>

Примітка 1: \* – у водневій суміші.

Примітка 2: \*\* – C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> (важкі фракції перегонки нафти)

Таблиця 2 – Досліджувані техніко-економічні показники лігатури для легування і розкислення Ni-Mo прецизійних сплавів (склад шихти)

Номер лігатури	Фактори											
	Окалина сплаву 79НМ	Стружка силового шліфування металопродукції сплаву 79НМ	Концентрат молібденовий марки КМо-2	Технічний закис нікелю	Циклонний пил кремнію і/або відсів кристалічного кремнію	Металевий марганець	Деревне вугілля	Алюмінієвий дрос	Смола СПП	М'яке залізо типу «АрМКО» за ТУ 101139	Доля використання техногенних відходів, %	Доля заміщення Ni, Mo техногенними відходами
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	x <sub>5</sub>	x <sub>6</sub>	x <sub>7</sub>	x <sub>8</sub>	x <sub>9</sub>	x <sub>10</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>
1	7,3	43,5	1,7	11,4	4,7	5,5	9,7	2,3	9,3	15,8	44,4	34
2	9,1	37,9	2,8	11,8	4,8	4,9	9,8	2,5	9,5	6,9	43,0	34
3	9,9	33,3	3,3	12,9	4,9	4,4	9,8	2,6	9,7	9,2	42,7	34
4	12,5	29,5	4,1	13,2	5,0	3,9	9,9	2,7	10,1	9,1	40,9	34
5	14,7	27,7	4,7	13,9	5,1	3,7	10,3	3,1	10,4	6,7	37,0	33
6	15,3	24,5	5,0	14,9	5,1	3,4	10,7	3,4	11,0	6,7	33,3	33
7	17,4	19,4	6,7	15,5	5,2	2,9	11,0	3,7	11,5	6,7	32,8	33
8	19,1	15,9	7,1	16,1	5,3	2,7	11,3	4,0	12,0	6,5	31,7	30
9	21,0	11,7	8,8	16,7	5,3	1,9	11,5	4,3	12,4	6,4	29,3	28
10	22,2	7,7	8,1	17,3	5,4	1,8	11,7	4,5	12,9	8,9	28,4	27
11	23,3	5,5	8,4	18,3	5,5	1,3	11,9	4,7	13,8	7,3	27,9	25



Досліджені і випробувані розробки можуть бути реалізовані на вивільнених плавильних потужностях чорної та кольорової металургії без будь-яких конструкційних доробок, що відкриває перспективи впровадження багатьох технологічних проєктів без використання значних капітальних вкладень. При цьому, повинні враховуватися такі нетипові фактори, як форма придатності у відходах з'єднань, наявність і концентрація супутніх шкідливих домішок, що знижують практичну цінність тугоплавких елементів, тощо.

Завдання комплексного легування з одночасною утилізацією металургійних відходів досягається тим, що шихта включає металевий порошок і матеріал, який містить оксидні з'єднання легувальних елементів (окаліну прецизійних сплавів, рудні концентрати і/або технічно чисті оксиди цільових елементів), вуглецевий відновник, металевий марганець і алюміній у вигляді дроту. З метою досягнення оптимальних властивостей цільової лігатури Ni-Mo прецизійних сплавів з урахуванням комплексного складу шихти на зниження собівартості переділу виплавки лігатури для легування і розкислення сплаву використовувався регресійний аналіз виплавки Ni-Mo вміщуючих прецизійних сплавів та зниження витратних коефіцієнтів нікелю і молібдену, % (у<sub>2</sub>) від вмісту зазначених компонентів шихти для її виплавки, % мас.

Регресивну рівняння задавалось у вигляді:

Регресивну рівняння задавалось у вигляді:

$$y_i = \sum_{j=1}^{10} (C_i^0 + C_i^1 x_j + C_i^2 x_j^2),$$

де  $C_i^0$ ,  $C_i^1$ ,  $C_i^2$  – коефіцієнти регресії, які визначають вільну константу, лінійний та квадратичний вклад факторів (відповідно до таблиці 2);

$y_1$  – доля використання техногенних відходів, % мас;

$y_2$  – доля заміщення Ni, Mo техногенними відходами.

Данні для розрахунку коефіцієнтів  $y_1$  та  $y_2$  в таблиці 3. Аналізуючи наведені данні представлені в таблиці 3 визначено граничні значення вмісту компонентів шихти які представлені в таблиці 4.

Дослідженням встановлено значне підвищення техніко-економічної ефективності використання нового легувального і розкислювального матеріалу – Ni-Mo лігатури при виплавці прецизійних сплавів на нікелевій основі:

– на 2-11 % мас підвищено вихід придатного при виплавці лігатури за рахунок використання більш дешевих рудних концентратів і техногенних відходів власного виробництва, які представлені оксидними сполуками, завдяки відновлюючих та розкислюючих процесів за межі основного сталеплавильного пічного агрегату;

Таблиця 3 – Коефіцієнти регресії для прогнозування долі використання техногенних відходів ( $y_1$ ) та доля заміщення Ni, Mo техногенними відходами  $y_2$

№ з/п	$C_i^0$	$C_i^1$	$C_i^2$	$C_i^0$	$C_i^1$	$C_i^2$
	$y_1$			$y_2$		
1	0,0059	0,8726	0,0198	0,0390	0,413	-0,056
2	0,0104	1,4378	0,0242	0,1019	1,077	-0,055
3	0,0336	4,5555	0,0242	0,3961	4,161	-0,024
4	0,0247	-3,3092	-0,0132	0,2333	-2,452	-0,013
5	0,0014	0,2907	-0,0164	0,0078	-0,082	-0,016
6	0,0037	0,5230	-0,0205	0,0552	-0,585	-0,021
7	0,0002	-0,3502	-0,0256	0,0076	-0,081	-0,026
8	0,0044	-0,6772	-0,0320	0,0225	-0,237	-0,032
9	0,0045	0,6024	-0,0400	0,0705	-0,741	-0,040
10	0,0149	2,0827	-0,0500	0,0609	-0,641	-0,050

– знижено на 3–6 % мас безповоротних втрат нікелю і молібдену за рахунок підвищеного вмісту алюмінію і нікелю в лігатурі;

– за рахунок підвищеного вмісту відносно стехіометричного розкладу вуглецевого відновника, а від так утворення додаткової відновлювальної газової фази CO, скорочено час розчинення Ni і Mo в розплаві лігатури.

Таблиця 4 – Оптимальні області досліджуваних техніко-економічних показників отримання і використання лігатури Ni-Mo для регулювання і розкислення прецизійних сплавів

Межі оптимальних значень факторів	Фактори									
	Окалина сплаву 79НМ, % мас	Стружка силового шліфування металопродукції сплаву 79НМ, % мас	Концентрат молібденовий марки КМо-2, %	Технічний закис нікелю, % мас	Циклонний пил кремнію і/або кристалічного кремнію, % мас.	Марганець металевий, % мас	Деревне вугілля, % мас	Алюмінієвий дрос, % мас	Смола СПШ, % мас	М'яке залізо типу «АрМКО за ТУ 14-101139-79 з вмістом вуглецю не більше 0,03 % мас, молібдену 0,05 % мас, кисню не більше 0,03 % мас
	7,3	5,5	1,7	11,4	4,7	1,3	9,7	2,3	9,3	Решта
	23,3	43,7	2,4	18,3	5,5	5,5	11,9	4,7	13,8	Решта

*Висновки.* Проведена робота з побудови математичної моделі дозволила виявити та дослідити оптимальні області техніко-економічних показників та витратних коефіцієнтів в результаті чого виявлено можливість підвищити якість сплаву для легування та розкислення розплаву з найбільш вигідним вмістом легувальних і розкислювальних елементів в ньому та зниження собівартості виплавки сплаву з його використання. Оптимальний вміст інгредієнтів в складі шихти % мас: окалина сплаву 79НМ-7,3-23,3; стружка силового шліфування металопродукції 79НМ-5,5-43,7; концентрат молібденовий марки КМо-2-1,7-8,4; технічний закис нікелю 11,4-18,3; циклонний пил кремнію і/або відсів кристалічного кремнію 4,7-5,5; металевий марганець 1,3-5,5; деревне вугілля 9,7–11,9; алюмінієвий дрос 2,3-4,7; смола 9,3-13,8; м'яке залізо типу «АрМКО» за ТУ-14-101139.

Дослідження і аналіз техніко-економічних показників виробництва Ni – Mo прецизійних сплавів підтвердило такі переваги в порівнянні з прототипом:

- підвищення ступеня використання техногенних відходів різних джерел утворення з 27,9 до 44,4 %;
- зниження витратних коефіцієнтів нікелю та молібдену з 25 до 34 %;
- зниження часу повного розчинення Ni і Mo із лігатури при виплавці прецизійного сплаву на 5-10%;
- зниження собівартості виплавки Ni і Mo вмісних сплавів на 34-37 %;
- зниження безповоротних витрат Ni і Mo у вигляді сублимації вищих оксидних з'єднань 3-6%;
- підвищення виходу придатного на 2-11%.

### Бібліографічний перелік

1. Григор'єв С.М., Скачков В.О., Бережна О.Р. Порошкова металургія легувальних і композиційних матеріалів : монографія. Запоріжжя : Запорізький національний університет, 2017. 738 с.
2. Григор'єв С.М., Петрищев А.С., Шишкова Г.А. Оптимізація техніко-економічних показників технології виробництва сплаву «СІР». *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*, 2011. №2. С. 72-78.
3. Острик П.М., Гасік М.І., Пирог В.Д. Металургія губчастих і порошкових лігатур. Київ : Техніка, 1992. 128 с.
4. Григор'єв С.М. Економічна стратегія і тактика ресурсо- та енергозбереження в металургії тугоплавких матеріалів. *Металургія*, 1998. №1. С. 17-23.

5. Петрищев А.С. Оптимизация технико-экономических показателей технологии металлизации окислы быстрорежущих сталей. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*, 2012. №1. С. 71-76.
6. Ахметов А.Б., Байсаков С.О., Ахтанова Р.Ш. Восстановление железа из железоуглеродных брикетов при выплавке стали в дуговых электропечах. *Сталь*, 2007. №8. С.39-42.
7. Фляйшандерль А., Женнари У., Борле Ж., Жимене М., Соррантино Ф., Дельбек Ж.-М., Грисвар К., Хоффманн Я., Калоенс И., Кубица К., Рубо Э., Рацлавски М. Zewa — новый металлургический процесс для производства ценных материалов из промышленных отходов. *Черные металлы*, 2005. №6. С. 33-40.
8. Петрищев А.С., Григор'єв С.М. Математична модель оптимізації техніко-економічних показників металізації окислы швидкоріжучих сталей. *Вісник приазовського державного технічного університету*, 2011. №2(23). С. 62-68.
9. Патент 148699 Україна, МПК C21C5/52 C22B5/14. Спосіб виплавки лігатури для нікель-молібденових сплавів. Григор'єв Станіслав Михайлович, Пилипенко Наталія Володимирівна, Гнатюк Євген Володимирович. Дата публікації відомостей про видачу патенту 08.09.2021 р.
10. Григор'єв С.М., Петрищев А.С. Сучасне ресурсозбереження в металургії спеціальних сталей (техніко-економічне обґрунтування) : монографія. Запоріжжя : Запорізький національний університет, 2016. 534 с.
11. Leont'ev L.I., Grigorovich, K.V., Kostina, M.V. The development of new metallurgical materials and technologies. Part 1. *Steel in Translation*, 2016. № 46 (1). P. 6 - 15.

### References

1. Grigoryev S.M., Skachkov V.O., Berezhna O.R. Powder metallurgy of alloying and composite materials: monograph. Zaporizhzhia: Zaporizhzhia National University, 2017. 738 p.
2. Grigoryev S.M., Petrishchev A.S., Shishkova G.A. Optimization of the technical and economic indicators of the "SIR" alloy production technology. *New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering*, 2011. No. 2. WITH. 72-78.
3. Ostryk P.M., Gasik M.I., Pierog V.D. Metallurgy of spongy and powder ligatures. Kyiv: Technika, 1992. 128 p.
4. Grigoriev S.M. Economic strategy and tactics of resource and energy saving in the metallurgy of refractory materials. *Metallurgy*, 1998. No. 1. P. 17-23.
5. Petryshev A.S. Optimization of the technical and economic parameters of the technology of metallization of slag of high-speed steels. *New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering*, 2012. No. 1. P. 71-76.
6. Akhmetov A.B., Baisakov S.O., Akhtanova R.Sh. Recovery of iron from iron-carbon briquettes during steel smelting in electric arc furnaces. *Steel*, 2007. № 8. P. 39-42.
7. Fleischanderl, A., Gennary, U., Borle, J., Zhimene, M., Sorrantino, F., Delbecq, J.-M., Grysvar, K., Hoffmann, J., Kaloens, I., Kubitsa, K., Roubos, E., Ratslavski, M. Zewa is a new metallurgical process for the production of valuable materials from industrial waste. *Black metals*, 2005. №6. P. 33-40.
8. Petrishchev A.S., Grigoriev S.M. Mathematical model of optimization of techno-economic indicators of metallization of slag of high-speed steels. *Bulletin of the Priazov State Technical University*, 2011. № 2(23). P. 62-68.
9. Patent 148699 Ukraine, IPC C21C5/52 C22B5/14. The method of smelting a ligature for nickel-molybdenum alloys. Stanislav Mykhailovych Grigoriev, Nataliya Volodymyrivna Pylypenko, Yevhen Volodymyrovych Hnatyuk. Date of publication of information on the issuance of a patent 09.08.2021.
10. Grigoriev S.M., Petrishchev A.S. Modern resource conservation in the metallurgy of special steels (technical and economic justification): monograph. Zaporizhzhia: Zaporizhzhia National University, 2016. 534 p.
11. Leont'ev L.I., Grigorovich, K.V., Kostina, M.V. The development of new metallurgical materials and technologies. Part 1. *Steel in Translation*, 2016. № 46 (1). P. 6 - 15.

**Hrigoriev Stanislav**, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-3875-8880

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

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

**Krutiev Mykola**, PhD candidate, Zaporizhzhia National University

### **MATHEMATICAL MODELING OF TECHNICAL AND ECONOMIC INDICATORS OF NICKEL-MOLYBDENUM LIGATOR PRODUCTION**

In the work, the development and optimization of a multifunctional system of dependencies of the technical and economic indicators of the production of nickel-molybdenum ligature and its use in the smelting of a precision alloy with the use of man-made waste from various sources of formation was carried out. The optimal values of technical and economic indicators and cost factors were found and investigated, as a result of which the quality improvement of the nickel-molybdenum ligature with the most favorable content of alloying and deoxidizing elements in it and the reduction of the cost of smelting a precision alloy with its use were established.

In order to achieve optimal properties of the target Ni-Mo ligature of precision alloys, taking into account the complex effect of the composition of the charge on reducing the cost of redistribution of its melt, increasing the degree of use of man-made waste, reducing the consumption coefficients of nickel and molybdenum, regression analysis was used.

Using the generalized method of least squares, based on the indicators of industrial tests, a mathematical model of the dependences of the increase in the degree of use of man-made waste from various sources of formation and the reduction of the consumption coefficients of nickel and molybdenum in the smelting of precision alloys on the content of 10 components in the charge for its smelting was developed. The high technical and economic efficiency of the production and use of the new alloying and deoxidizing material has been established.

**Key words:** nickel-molybdenum ligature, precision alloys, man-made waste, resource conservation, economic efficiency, optimization, mathematical modeling.

## НОТАТКИ

*Наукове видання*

# МЕТАЛУРГІЯ

2024  
Випуск 1/2

Технічне редагування *Ю. Назарова*  
Комп'ютерна верстка та макетування *Н. Кузнєцова*



Г Е Л Ь В Е Т И К А  
ВИДАВНИЧИЙ ДІМ

[WWW.HELVETICA.UA](http://WWW.HELVETICA.UA)

Підписано до друку 03.10.2024. Формат 60x84/8.  
Папір офсетний. Гарнітура Times. Цифровий друк.  
Ум. друк. арк. 11,86. Наклад 300. Замовлення № 0325/214.  
Віддруковано з готового оригінал-макета.

Видавництво і друкарня – Видавничий дім «Гельветика»  
65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглезі, 6/1  
Телефони: (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08  
E-mail: [mailbox@helvetica.ua](mailto:mailbox@helvetica.ua)  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК № 7623 від 22.06.2022 р.