

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....	9
ВСТУП .....	10
1 ГЕТЕРОГЕННІ ЕКЗОТЕРМІЧНІ ПРОЦЕСИ СИНТЕЗУ ЧИСТИХ КОМПОНЕНТІВ, ІНІЦІЙОВАНІ КОНТАКТНИМ ПЛАВЛЕННЯМ В ПЕРИТЕКТИЧНИХ СИСТЕМАХ.....	12
1.1 Нерівноважні процеси в порошкових реагуючих системах та їх значення у вирішенні завдань створення нового покоління матеріалів.....	12
1.2 Кінетика гетерогенних процесів і механізми нелінійної взаємодії в порошкових реагуючих системах.....	19
1.3 Особливості процесу окиснення металів .....	29
1.4 Постановка задачі .....	31
1.5 Розробка комп'ютерно-інтегрованої процедури .....	32
2 ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ .....	34
2.1 Методологія дослідження характеру кінетичних кривих.....	34
2.2 Методологія дослідження залежності привісу кисню від пористості матеріалу .....	35
3 ПОБУДОВА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ.....	37
3.1 Фізико-хімічні особливості топонімічних реакцій.....	37
3.2 Етапи побудови математичної моделі процесу окиснення .....	39
3.3 Аналіз результатів комп'ютерного моделювання .....	41
4 ВИКОРИСТАННЯ НЕЧІТКОЇ ЛОГІКИ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ПРОЦЕСІВ ОКИСНЕННЯ .....	47
4.1 Застосування систем нечіткого логічного виведення Fuzzy Logic Toolbox математичного пакету Matlab.....	47
4.1.1 Порівняльне дослідження роботи алгоритмів Мамдані та Сугено	48
4.1.2 Застосування алгоритму Мамдані для дослідження процесу окиснення .....	50

4.2.3 Застосування алгоритму Сугено для дослідження процесу окиснення .....	52
<b>5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ</b>	
.....	55
5.1 Охорона праці.....	55
5.1.1 Виявлення та аналіз ШНВФ на проектному об'єкті. Заходи з охорони праці .....	55
5.1.1.1 Повітря робочої зони .....	55
5.1.1.2 Виробниче освітлення .....	56
5.1.1.3 Захист від виробничого шуму і вібрації .....	57
5.1.1.4 Електромагнітні поля .....	57
5.1.1.5 Електробезпека.....	58
5.2 Безпека в надзвичайній ситуації.....	59
5.2.1 Атестація робочого місця.....	59
5.2.2 Пожежна безпека .....	59
5.3.2. Безпека експериментальної частини.....	60
5.2.4 Аналіз небезпеки об'єкта .....	61
5.2.5 Оцінка захисних споруд за місткістю.....	62
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	64
<b>ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ</b> .....	65

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПК – персональний комп'ютер;

АЦП – аналого-цифровий перетворювач;

ЕРС – електрорушійна сила;

ТХА – термопара хромель-алюмінева;

ТФ – термошафа;

ЕЗ – експериментальний зразок;

$[O_2]$  – концентрація молекулярного кисню;

$g$  – величина потоку молекулярного газу;

$k_1, k_2, k_3, k_4$  – константи швидкостей реакцій;

$H_1, H_2, H_3, H_4$  – ентальпії відповідних реакцій окиснення;

$c$  – питома теплоємність кисню, Дж/(кг·°С);

$T$  – температура процесу окиснення;

$t$  – час спікання зразків;

$\theta$  – пористість металу;

$P$  – тиск пресування експериментальних зразків;

FIS-структура – система нечіткого виведення;

ANFIS – адаптивна нейро-нечітка система;

ДСН – державні санітарні норми;

НС – надзвичайна ситуація;

ПУЕ – правила улаштування електроустановок;

ДБН – державні будівельні норми.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Залізо і його сплави широко використовують у хімічній технології та інженерії, приладо- та машинобудуванні, в зв'язку з невеликою вартістю виробництва та функціональними властивостями. Воно є одним з найбільш поширених конструкційних матеріалів. Однак залізо відноситься до нежаростійких металів, оскільки навіть за нормальних умов піддається процесу окиснення. Питання підвищення його жаростійкості та жароміцності є достатньо актуальним. Вирішальним фактором у процесі окиснення є не стільки хімічні особливості металу (його активність по відношенню до кисню чи іншого окисника), скільки фізико-хімічні властивості плівки окиснених продуктів на поверхні, насамперед, оксидів. Суто експериментальні методи не дозволяють зрозуміти такі явища, як катастрофічне окислення металевих матеріалів, періодичне відшарування оксидної плівки в ізотермічних умовах і тому подібне. Особливо важливим є розуміння механізму окислення для розробки матеріалів, що працюють в екстремальних умовах циклічного високошвидкісного нагріву і охолодження, коли практично неможливо визначити суть явищ, що відбуваються. Проте можна змоделювати можливі процеси із застосуванням чисельних методів і сучасних комп'ютерних технологій.

**Мета і завдання роботи.** Розробка підходів щодо комп'ютерно-інтегрованого аналізу характеру зміни термодинамічних кривих, які безпосередньо визначають поведінку системи метал-газ в цілому, на основі математичної моделі процесу окиснення заліза із використанням системи нечіткого логічного виведення.

**Об'єкт досліджень.** Комп'ютерно-інтегровані технології дослідження процесів окиснення заліза в умовах термодинамічної нестійкості його оксидів.

**Предмет досліджень.** Розробка процедури комп'ютерно-інтегрованого дослідження нерівноважних і рівноважних порошкових реагуючих систем, їх

функціональної поведінки в екстремальних умовах під дією високих температур.

**Методи досліджень.** При дослідженні нерівноважних процесів застосовувалися теоретичні і експериментальні методи. Разом із застосуванням традиційних методів фізичного матеріалознавства в комплексі були вдосконалені як теоретичні методологічні підходи, так і експериментальні, що дають змогу безпосередньо вивчати динаміку нерівноважних процесів в порошкових реагуючих системах.

Для дослідження динаміки реакційної взаємодії в порошкових системах, утворення і поведінки дисипативних структур використаний прямий термічний аналіз, що дозволяє із застосуванням аналогового-цифрового перетворювача відстежувати термокінетику процесів при візуальному контролі на моніторі.

Експериментальні результати отримані із застосуванням сучасних методів дослідження термокінетики та кінетичної поведінки. Для перевірки адекватності математичної моделі, на основі результатів комп'ютерного експерименту було проведено статистичний аналіз.

# 1 ГЕТЕРОГЕННІ ЕКЗОТЕРМІЧНІ ПРОЦЕСИ СИНТЕЗУ ЧИСТИХ КОМПОНЕНТІВ, ІНІЦІЙОВАНІ КОНТАКТНИМ ПЛАВЛЕННЯМ В ПЕРИТЕКТИЧНИХ СИСТЕМАХ

## 1.1 Нерівноважні процеси в порошкових реагуючих системах та їх значення у вирішенні завдань створення нового покоління матеріалів

Ідея самоорганізації в процесі екстремальних умов експлуатації матеріалів неодноразово висловлювалася Костецьким Б.І., Федорченко І.М. та іншими. Однак конкретних механізмів утворення дисипативних структур не було виявлено та принципів цілеспрямованого створення функціональних матеріалів, що володіють схильністю до самоорганізації в процесі експлуатації, не розроблено. У фундаментальній літературі, зокрема основоположником сучасної термодинаміки Пригожиним І.Р., наводяться приклади утворення дисипативних структур з різних областей природознавства, виявлених за весь період появи проблеми з моменту виявлення кілець у фізико-хімічних системах. Існують лише загальні уявлення, необхідності, можливості та природної схильності будь-яких відкритих нерівноважних систем до самоорганізації та виникнення дисипативних структур.

Конкретні механізми цілеспрямованого пошуку фізико-хімічних систем і створення на основі їх функціональних матеріалів, що володіють нелінійними механізмами адаптації, відсутні. Скороходом В.В., Третьяковим Ю.Д. і Ляховим Н.З. вказувалося на схильність гетерогенних реагуючих систем до самоорганізації. У той же час питання, яким чином можна реалізувати цю схильність у вирішенні підвищення функціональних властивостей і розробки інтенсивних технологій, заснованих на нелінійних процесах фізико-хімічної взаємодії, залишається спільним і дуже абстрактним, не дивлячись на виникнення сплеску опублікованих робіт, конференцій, симпозіумів і монографій, присвячених даній проблемі. Крім того, в екстремальних умовах експлуатації матеріали піддаються впливу потужних зовнішніх енергетичних потоків. Матеріали по суті знаходяться далеко від термодинамічної гілки.

Поведінка їх і надійність систем в цих умовах визначається динамікою нерівноважних процесів. Тому вивчення процесів, що протікають далеко від термодинамічної гілки, має ще й прогностичний аспект проблеми в цілому. Таким чином, основним завданням, поставленої автором запропонованої роботи, є вивчення закономірностей і механізмів нерівноважних процесів в порошкових реагуючих системах для ефективного застосування їх на якісно новому етапі підвищення функціональних властивостей матеріалів, інтенсифікації технології консолідації та прогнозування їх поведінки в екстремальних умовах експлуатації.

Поява нових парадигм, що призводять до концептуальних змін в науці, техніці та технології є природним закономірним процесом розвитку її самої та наукового пізнання в цілому. Прикладом однієї з таких найбільш загальних концепцій, що охопили практично всі області знання в ХХ столітті, стала нерівноважна термодинаміка відкритих систем, бурхливий розвиток ідей якої спостерігається зараз як в природознавстві, так і в соціальних науках [1]. Центральною її ідеєю є обґрунтування виникнення динамічно стійких утворень, так званих дисипативних структур, як наслідку реалізації процесів самоорганізації далеко від стану рівноваги у відкритих системах [2]. Схильність до самоорганізації розглядається як загальна властивість відкритих систем, а нерівноважності є джерелом упорядкування, появи дисипативних структур. Феномен "самоорганізації", перш за все, пов'язують з відкриттям Белоусовим Б.П. в 1951 році коливальної хімічної реакції, яка потім увійшла в світову наукову літературу як реакція Белоусова - Жаботинського [3]. Крім автоколивальної кінетики, реакція матиме автохвильові режими. Нерівність концентрацій підтримується хімічними реакціями і активним перенесенням, з'являються концентраційні хвилі. У гомогенному середовищі відбувається розшарування рідини, виникає структура.

Така когерентна поведінка є характерною рисою біологічних систем, зі властивими їм нелінійними механізмами адаптації, що природно і привернуло пильну увагу представників практично всіх областей природознавства. У той

же час відкриття коливальної реакції підтвердило основне положення термодинаміки необоротних процесів про виникнення далеко від стану рівноваги дисипативних структур. Протягом кількох десятиліть отримані великі результати з вивчення коливальних реакцій, серед яких визначено характерні типи взаємодії. Це, перш за все, автокаталіз, перехресний каталіз і інгібування, субстратнеінгібування та інші різновиди процесів, що призводять до хімічної нестійкості [3]. Саме хімічна нестійкість, обумовлена появою петлі зворотного зв'язку в системі реакцій, приводить до прояву деяких властивостей живих систем, а саме: обмін і постійне використання сировини, самовідтворення одного з компонентів, здатність розмножуватися за рахунок нього. При цьому характерний відбір (селекція), конкурентна поведінка компонента в разі обмежень накладаються на сировину або загальну кількість наявних у розпорядженні місць (концентрацій). Тобто, зрештою, залишається той компонент, який є найбільш пристосованим [4]. Така функціональна поведінка, визначена колективною взаємодією в системі паралельно-послідовних реакцій, обумовлює по суті нелінійні механізми адаптації з властивими їм процесами самозбереження і самозаліковування в разі пошкодження або порушення зовнішніми матеріальними або енергетичними потоками. До реалізації цих функцій і властивостей і необхідно прагнути, поставивши мету створення матеріалів і технологій, здатних адекватно адаптуватися до зовнішніх впливів. Тому основною метою вивчення нерівноважних процесів, механізмів самоорганізації і виникнення дисипативних структур у відкритих фізико-хімічних системах служить завдання штучного створення нерівноважних об'єктів, здатних виконувати необхідні функції матеріалів з принципово новим рівнем властивостей.

Такий рівень, можливо досягнуть, і забезпечити за рахунок збудження в системі нелінійних механізмів адаптації зовнішніх потоків речовини або енергії.

Перераховані вище різні типи хімічних реакцій, що призводять до самоорганізації, охоплюють процеси в гомогенних середовищах, розчини рідин



і гази. Природно вони не можуть виконувати функціональні властивості матеріалів у вигляді конкретних деталей або механізмів.

У той же час необхідно зазначити, що високі кінетичні властивості газів і рідин дуже важливі, щодо релаксаційних можливостей їх при дисипації накопичуваної енергії.

Процеси самоорганізації представляють особливий випадок нелінійної взаємодії і проявляються в суворо заданій області керованих параметрів і пропагуються зовнішніми умовами оточуючого середовища, що визначає величину потоків речовини та енергії. Найбільш вищі форми дисипативних структур, їх внутрішні механізми взаємодії встановлюють упорядкований обмін енергією і речовиною з зовнішнім світом. Тобто ці структури набувають форму або оболонку, через яку і йде певний обмін і яка сама зберігає вже не дисипативну структуру, а динамічний об'єкт від дифузійного і кінетичного розсіювання в зовнішнє середовище. Еволюція таких динамічних об'єктів відбувається в більш широкій, але обмеженій області зовнішніх умов. Розвиток таких форм суворо визначається зовнішніми умовами навколишнього середовища [5].

З появою форми дисипативна структура стає об'єктом, що має суто свої макроскопічні властивості і здатний виконувати певні функції, що власне і виділяє її із зовнішнього світу. Слід мати на увазі, що рівноважні системи і це, перш за все, тверді тіла мають стійку макроскопічну форму, яка формується в умовах фазового переходу першого роду при кристалізації рідини.

При цьому система стрибкоподібно змінює свої термодинамічні і кінетичні характеристики, у зв'язку з виникненням стійких сил міжатомної взаємодії, визначають ближній і далекий порядок і відповідно макроскопічні властивості твердого тіла [6].

Отже, високі кінетичні властивості газів і рідин з одного боку і здатність твердого тіла мати макроскопічну, рівноважну, стійку форму з іншого,

зумовлюють вибір при розробці матеріалів з елементами самоорганізації на користь гетерогенних систем. Серед них найбільшу увагу привертають порошкові нерівноважні реагуючі системи, в яких хімічні процеси, що призводять до самоорганізації, були б локалізовані в тих областях твердого тіла, де більшою мірою накопичується вільна енергія. Дійсно більшість технологічних процесів порошкової металургії, синтезу неорганічних сполук, одержання функціонально-градієнтних матеріалів протікають у умовах гетерогенної взаємодії далеко від термодинамічної гілки. Однак, незважаючи на принципову важливість впливу на створення і розвиток нових матеріалів і технологій, гетерогенні реакції відносяться до найменш вивченої галузі фізичної хімії [7,8].

Вивчення природи гетерогенних процесів представляє певні труднощі, зумовлені тим, що оцінюються макроскопічні характеристики, наприклад, ступінь перетворення, які є результатом суперпозиції багатьох взаємопов'язаних елементарних процесів, що включають, як правило, систему паралельно-послідовних топохімічних реакцій, фазових переходів, дифузії, теплопереносу та інші процеси. При цьому гетерогенна реагуюча система сама індукує весь комплекс пов'язаних один з одним процесів. Вони призводять до складної взаємодії на всіх рівнях, починаючи з молекулярного, що формує первинну структуру. На складність гетерогенних систем неодноразово вказувалося там [9,10], де процеси фізико-хімічної взаємодії розглядаються в деякому роді як аналогічні процесам самоорганізації, оскільки в більшості випадків спостерігається утворення просторово-організованих структур.

Саме, в гетерогенних системах, кілька десятиліттями раніше, ніж реакція Білоусова-Жаботинського в гомогенному середовищі, були виявлені коливальні реакції. У той час коливальний характер гетерогенних процесів приймався як дещо само собою зрозуміле [11].

Для гетерогенних систем властиво істотне посилення фактора складності. Фактор складності пов'язаний з протіканням одночасно сукупності кількох простих законів, взаємодія яких приводить до

принципово нового нелінійного типу поведінки. Одним з найбільш загальних властивостей гетерогенних процесів є автолокалізація області взаємодії в зв'язку появою фазових переходів, індукованих самою реакційною системою, внаслідок неізотермічного характеру протікання топохімічних реакцій. Індуковані фазові переходи призводять до зміни масштабу гетерогенності нерівноважної системи. Проблема масштабу для виникнення дисипативної структури є однією з вирішальних навіть для гомогенних середовищ (газ, рідина), де, як правило, зовнішні границі задаються стінками судин з інертної речовини [12]. Реакційно-дифузійні порошкові системи вже самі по собі масштабовані, внаслідок дискретної зміни, на порядки, кінетичних характеристик при переході від однієї фази до іншої. Ця головна особливість дискретно-однорідних середовищ може бути вирішальною при створенні об'єктів, що мають форму, в межах якої внутрішні процеси визначають її структуру і динамічну стійкість. У таких системах виникнення і стійкий стан форми відбувається внаслідок каскаду нерівноважних фазових переходів, набагато багатших рівноважних і включають в себе виникнення граничних циклів, динамічний хаос та інше. [13]. Вони формують окремий об'єкт і в той же час самі залежать від форми і розмірів системи [14]. На відміну від гомогенних реагуючих систем, схильних до самоорганізації, де джерелом постійної збудливості є хімічна нестійкість, гетерогенні порошкові середовища можуть зберігати її тривалий час без підведення речовини до об'єкта ззовні.

А саме, внаслідок відмінності кінетичних параметрів в окремих елементах порошкової системи реалізуються умови характерні для відкритих систем. Локальними елементами, що виконують функцію проточного реактора (будуються на його основі всі моделі різного роду дисипативних структур) можуть бути суперіонні провідники [15], низькорозмірні сполуки [16] та інші фази, в яких швидкість дифузії має такий же порядок, як і в рідинах. Природно реакційні рідини і активні гази в порошковому середовищі також можуть

ефективно виконувати таку функцію, так як на відміну від твердих тіл вони не накопичують вільну енергію у вигляді дефектів структури.

Для правильного розуміння відмінності між будь-яким нерівноважним процесом, що виявляє тимчасову або просторову когерентність, і явищем самоорганізації, необхідно розділити фізико-хімічні системи на два великі класи за характером їх реакції на зовнішній вплив матеріальними або енергетичними потоками. Якщо відкрита нерівноважна система постійно збудлива з характерною періодичною кінетикою чи просторово когерентною поведінкою, то без сумніву мають місце процеси самоорганізації. Тимчасово збудливі системи також проявляють немонотонність і когерентність, однак зовнішні потоки ініціюють незворотний процес на нетривалий час, за який система досягає стану рівноваги або «автозамерзає», фіксуючи макронерівноважний стан. У будь-якому випадку нелінійні процеси в тимчасово збудливих фізико-хімічних системах можна розглядати в якості відправної точки у створенні об'єктів і технологій з елементами самоорганізації [17].

Властива тимчасово збудливим системам незворотність в разі нелінійного закону взаємодії, як і при самоорганізації, привносить несподівану поведінку, яка має функціональне і технологічне значення. Це стосується, перш за все, динаміки реакційних процесів в гетерогенних системах і контактній взаємодії реагуючих компонентів і сполук, де спостерігається утворення організованої мікро- і макроструктури [10,17]. Оскільки траєкторія зміни температури в нерівноважних екзотермічних і ендотермічних порошкових системах визначається колективною взаємодією, то швидкості її підйому і спаду можуть значно перевищувати можливості нагрівання за рахунок зовнішніх джерел.

У таких випадках система може замерзати (кристалізуватися) не тільки при падінні температури, але і швидкому її підйомі, що зумовлено швидкою витратою одного з компонентів в реакції синтезу і збіднінням ним рідини. Цілеспрямоване управління процесами кристалізації в порошкових реагуючих системах дозволяє отримувати різні структурні стани (аморфні,

нанокристалічні), зберігати задану морфологію фаз і з'єднань в композиційних матеріалах без застосування спеціального технологічного обладнання [18,19]. Особливої уваги заслуговують результати по синтезу в нерівноважних порошкових системах надтвердих з'єднань і метастабільних фаз, які мають принципово нові властивості [20,21]. Причина їх утворення в нерівноважних реакційних системах, мабуть, полягає в нелінійних механізмах диференціації енергії, обумовлених кооперативними ефектами, які призводять до локалізації високій швидкості зміни параметрів стану (температури, тиску і концентрації). Вперше Тьюринг показав можливість виникнення неоднорідних стаціонарних станів або хімічних хвиль, де на автоколивальні рішення накладається дифузія [22]. В дискретно-однорідних гетерогенних середовищах, де поверхня кожної реагуючої частинки є генеруючим джерелом хвиль, можливе виникнення інтерференції. У разі реагуючих систем тверде тіло - рідина поява концентраційних хвиль спостерігається практично у всіх випадках, навіть в композиціях зовсім, різної фізико-хімічної природи.

## **1.2 Кінетика гетерогенних процесів і механізми нелінійної взаємодії в порошкових реагуючих системах**

Вивчення необоротних процесів в нерівноважних фізико-хімічних системах, динаміки і колективних механізмів взаємодії, що призводять до виникнення організованої матерії, є центральною проблемою в сучасному природознавстві. Задача такого роду має міждисциплінарний характер і впливає на розвиток фундаментальних проблем науки і техніки. Фундаментальний, так само як і практичний аспект, пов'язаний з можливістю нерівноважних процесів та їх характерною нелінійною взаємодією, диференціювати енергію і речовину, реалізовувати здатність концентрувати і накопичувати потоки розсіяної енергії за лінійним законом. Прикладом такої поведінки є об'єкти рослинного і тваринного світу, де внутрішні процеси забезпечують функціонування системи з мінімальним значенням виробництва ентропії, що зумовлено складною

ієрархічною організацією, що виникла як результат прояву вищої форми нелінійної взаємодії - процесів самоорганізації [23-25].

Процеси нелінійної взаємодії є предтечею процесів самоорганізації, і вони самі по собі вже є продукт колективної взаємодії. Незважаючи на всю складність процесів нелінійної взаємодії, неорганічні системи найбільш прості, що дає можливість виявити основні механізми, що призводять до виникнення процесів самоорганізації. Крім того, гетерогенні реакційні системи на основі порошкових реагуючих середовищ є ідеальними модельними об'єктами для імітації необоротних процесів з метою встановлення загальних колективних законів еволюції в нерівноважних фізико-хімічних системах, які призводять до утворення дисипативних структур, а в кінцевому результаті виявлення природи утворення дисипативних форм або об'єктів [26].

Слід звернути увагу на бурхливе зростання в матеріалознавстві робіт [27-29], присвячених проблемам самоорганізації, проте в більшості випадків вони тільки привертають інтерес в постановці дуже важливої в науці проблеми та носять загальний описовий характер.

Крім фундаментального аспекту, механізми нерівноважних процесів в порошкових реагуючих системах представляють, перш за все, практичний інтерес у вирішенні завдань створення нового покоління матеріалів з нелінійними механізмами адаптації. Незворотність процесів гетерогенної взаємодії призводить до безлічі нових явищ, що мають технологічне та функціональне значення. В роботі [24] дано далеко не повний перелік принципово нових технологічних можливостей, що дозволяє не тільки інтенсифікувати процес отримання нових матеріалів, але і змінювати рівень їх функціональних властивостей. Так чи інакше, все це пов'язано з конкретними термодинамічними механізмами колективної взаємодії в порошкових реагуючих системах як на етапі отримання готового продукту, так і в процесі експлуатації.

Дослідження кінетики хімічних реакцій в гомогенних середовищах ставить, як правило, задачу вивчення механізмів взаємодії з метою встановлення найбільш доцільних технологічних умов проведення процесу

отримання корисного продукту при його максимальному виході [30]. Кінетичний опис базується на макроскопічному законі, в основі якого закладено атомно-молекулярний акт хімічної взаємодії. При цьому атомно-молекулярна форма закону взаємодії відповідає макроскопічному опису, оскільки кількість активних зіткнень, що призводять до хімічної взаємодії, пропорційна добутку концентрацій або парціальних тисків реагентів. Крім того, приймається модель реактора з ідеальним перемішуванням, внаслідок чого поняття структури втрачає будь-який сенс.

У складних гомогенних реагуючих фізико-хімічних системах спостерігається виникнення структури, якщо відсутнє перемішування [4,31]. Однак інтерес до виникнення структури в гомогенних середовищах мав до цього часу тільки фундаментальний аспект, як підтвердження і розвиток ідей нерівноважної термодинаміки. На відміну від рідких та газоподібних середовищ, у твердофазних систем, які є, перш за все основою всіх матеріалів, структура визначає практично всі їх фізико-механічні та функціональні властивості. У той же час структура в матеріалознавстві в деякому сенсі є в звичайному розумінні статично стійким об'єктом, сформованим в технологічному процесі в результаті рівноважних фазових переходів: кристалізації, рекристалізації або перекристалізації [6]. Безсумнівно, її формування в процесах отримання матеріалів, тобто створення керованих технологій їх отримання з заданим комплексом властивостей, є пріоритетним завданням сучасного матеріалознавства. У зв'язку з цим створення фізико-хімічних основ формування структури в таких найбільш перспективних технологічних процесах отримання композицій як реакційний спікання, СВС, спрямована кристалізація, механохімічний синтез та інших сучасних методах, де мають місце поряд з хімічними реакціями фазові переходи, набуває першочергового значення на шляху створення нового покоління матеріалів.

Для розуміння механізмів реакційних процесів в гетерогенних системах, створення і розвитку фізико-хімічних основ гетерогенної кінетики необхідне загальне формулювання і представлення структури як не статичного, а

динамічно стійкого об'єкта, категорії більш широкої, з якою пов'язаний розвиток наукового пізнання у всіх областях сучасного природознавства. Таке формулювання пропонує Кребер [4]: «Кожна система складається з елементів, упорядкованих певним чином і пов'язаних певними зв'язками. Під структурою системи ми розуміємо спосіб організації елементів і характер зв'язку між ними. Говорячи про структуру системи, ми не звертаємо уваги на те, які елементи становлять систему, а розглядаємо лише сукупність відносин між ними. Структура системи, як сукупність відносин, задає зв'язок між елементами системи».

Саме сукупність зв'язків визначається матеріальними зв'язками між елементами структури. Зв'язки - це процеси взаємодії між елементами системи, задані сукупністю законів, що визначають відносини між елементами структури в динамічній системі.

Закони взаємодії визначають формування структури як при зменшенні вільної енергії в разі фазових переходів першого роду (конденсації, кристалізації), так і при зменшенні ступеня симетрії системи, наприклад при втраті її однорідності та зменшенні ентропії системи в разі прояву процесів самоорганізації. З появою елементів структури змінюється масштаб зв'язків і відповідно областей прояви законів взаємодії, а також і їх характер. В одному випадку автолокалізація процесів фізико-хімічної взаємодії представляється загальним проявом колективних процесів в гетерогенних системах [9], а в іншому - в результаті суперпозиції сукупності локальних процесів реалізуються макроскопічні ефекти [32].

Без розуміння колективних законів локальної взаємодії в гетерогенних фізико-хімічних системах, які самі по собі вже структуровані, не можна побудувати науковий фундамент макрокінетики гетерогенних процесів. Поява макрокінетики [33], заснованої на формально-феноменологічному підході, виявилася явно передчасною, де при описі хімічної кінетики та індукованими хімічною взаємодією тепловими процесами не розглядалося існування елементів структурування фізико-хімічної системи. У такому випадку



вводиться вельми абстрактний параметр - ступінь перетворення, який не має розмірності, і є скоріше технологічною характеристикою кінцевого результату, і тому не відображає справжню динаміку складного фізико-хімічного процесу.

Цілком природно при описі динаміки складних систем виникають суперечки про правильність застосування феноменологічного підходу, і в якій мірі він відображає реальний механізм процесів. Де грань між фізичним описом і феноменологічним і на скільки застосування того чи іншого підходу корисно для вирішення практичних завдань сучасної техніки і технології.

Це питання найбільш чітко сформулював Займан [34], як необхідність фізікам-теоретикам покладати на себе «відповідальність за чистоту логічних шляхів побудови теорії в боротьбі з процвітаючим феноменологічним підходом, з гарячковим жонглюванням фізичними поняттями, з сухою тавтологією беззмистовних формалізмів, з галюцинаціями, породженими нереалістичними гіпотезами». Поширення феноменологічного підходу в гетерогенній кінетиці обумовлено, частіше за все, бажанням швидкого вирішення конкретних технічних і технологічних завдань. Крім того, поява помилок, як правило, часто спостерігається при побудові самої фізико-хімічної моделі, виборі області та масштабу прояву закону і керуючих параметрів. Не менш важливим є і перехід до математичного формулювання моделі та використання деяких апроксимацій. Ці причини, так чи інакше, відбилися при створенні макрокінетики гетерогенних процесів, основи якої закладені вже більше чотирьох десятиліть назад [10,33]. Але і на сучасному етапі подальший розвиток фізичної хімії гетерогенних процесів стикається із застосуванням апроксимацій, що призводять до втрати фізичної сутності протікаючих явищ і процесів.

При формуванні структури зі зменшенням ступеня симетрії і втрати системою однорідності або дзеркальної симетрії спостерігається в силу зміни масштабу включення нового рівня і відповідно змінюється, як правило, зменшується, область прояви первинних законів взаємодії, які реалізували появу самої структури. Виникає сукупність елементів, усередині яких

середовище однорідне і закони взаємодії описуються гладкими неперервними функціями [35], в той час як з'являються іншого рівня процеси, які визначають як закони і характер взаємодії між елементами структури, так і в цілому в межах всієї системи. Таким чином, виникає в прямому розумінні не тільки матеріальна структура, але і ієрархічна структура законів взаємодії. Тобто перший етап молекулярної взаємодії, механізм якого пов'язаний з утворенням молекул і з'єднань і утворень хімічних зв'язків, призводить до виникнення надмолекулярного рівня порядку.

Виникають іншого масштабу елементи, взаємодію між якими необхідно описувати вже іншими макроскопічними параметрами. Парадокс полягає в тому, що стійкість системи вже визначають не тільки первинні молекулярні закони взаємодії, а наступного рівня закономірності, описувані змінними іншого масштабу. У той же час первинні закони не вимикаються з виникненням структури. Вони стають певною мірою залежними від неї, оскільки змінюється не тільки масштаб їх прояву, а й характер матеріального та енергетичного обміну між областями або елементами першого рівня.

Мабуть, в нерівноважних гетерогенних системах характер взаємодії між різними ієрархічними рівнями, стійкість і еволюція їх засновані в якійсь мірі на двох фундаментальних принципах. Один відомий як лінійний закон адаптації Ле-Шательє - Брауна [24], а інший - нелінійний, обумовлений існуванням опосередкованих зворотних зв'язків в сукупності кількох законів, що визначають колективний макроскопічний результат. Якщо перший визначає величину і напрям потоків енергії і речовини, то другий визначає механізм виникнення самої структури, розшарування однорідного середовища на елементи у відкритій фізико-хімічній системі. Визначеність у розумінні ролі обох принципів не була досягнута з появою термодинаміки незворотних процесів [23-24]. Хоча її заслуга у становлення еволюційної ідеї в природознавстві незаперечно велика, однак обидва ці принципи відносять до різних граней фізичної реальності, до різних термодинамічних ситуацій. Вони не вирішують головну фундаментальну проблему або основне космологічне

питання про безперервне розсіяння енергії або теплової смерті Всесвіту, який виник з моменту появи другого початку термодинаміки. По суті нерівноважна термодинаміка дозволила тільки прочинити завісу законів динаміки, які визначають еволюцію в цілому, з властивими їм можливостями до диференціації енергії і речовини. Спостерігаючи два типи поведінки нерівноважних фізико-хімічних систем, одні з яких, не дивлячись на їх складність і кінетичні труднощі, прагнуть до стану рівноваги і досягають його або замерзають на шляху до нього [6], а інші ніяк не хочуть стати рівноважними при максимально ідеальних умовах, що дозволяють зробити це [36]. Тут не можна покладатися на відмінність їх станів, визначених термодинамічної ситуацією. І в тому і в іншому випадках початковий стан системи досить віддалений від стану рівноваги, кінетичні закони нелінійні, хоча обмінні процеси на кордонах фаз (дифузія, розчинення твердого в рідині або газі, сублімація) характеризуються більшою мірою лінійною поведінкою. У всій сукупності в кожному з нерівноважних об'єктів виявляються всі грані фізичної реальності, тому нарікати, на крайні термодинамічні ситуації, немає підстав. Крім того, відомі факти [37], коли поблизу стану рівноваги кінетика процесів, що відбуваються виключно нелінійна.

Створення фізико-хімічних основ гетерогенної кінетики має не тільки практичний інтерес в сенсі вирішення технологічних і функціональних завдань сучасного виробництва і техніки, а й набуває найбільш загальний фундаментальний аспект в природознавстві. Фундаментальність обумовлена переходом до нового етапу наукового пізнання - від вивчення окремого до розгляду спільного в системі складних зв'язків і законів, що породжують структуру, з її ієрархічними рівнями. Еволюція структури, в кінцевому результаті, призводить до виникнення макроскопічної форми, що виділяє об'єкт як такий, із зовнішнього світу. У той же час поява форми, зобов'язаною своїм існуванням структурі, призводить до зміни характеру взаємодії зовнішнього середовища з об'єктом.

Космологічний висновок другого початку термодинаміки залишається непорушним при появі ідей нерівноважної термодинаміки. Проте все більше і більше з'являється нових експериментальних фактів в фізики, хімії і особливо в біології, що свідчать про різні форми прояву феномена самоорганізації, внаслідок яких спостерігаються антиентропійні процеси однорідного розшарування та акумуляції енергії. Для цього характерно виникнення найбільш вищої форми прояву процесів нелінійної взаємодії, утворення дисипативних структур і більшою мірою, дисипативних об'єктів, які здобули оболонку. Такі об'єкти ієрархічно структуровані. Вони являють собою різного виду дискретно-однорідні середовища, які мають найбільш складний характер гетерогенної взаємодії. Дискретно-однорідні середовища мають, як і гомогенні середовища, максимально можливу кількість ступенів свободи. Однак, на відміну від гомогенних середовищ, вони набувають нових властивостей, пов'язаних з особливою роллю процесів суперпозиції сукупності нелінійних динамічних підсистем, де, крім іншого, хвильові властивості матерії проявляють себе повною мірою.

У цих середовищах резонанс, інтерференція і процеси синхронізації [38] призводять до зміни масштабу системи. Внаслідок цього теоретичні моделі процесів не можуть бути описані безперервними і гладкими функціями. В рамках нового масштабу можна описувати безперервними і гладкими функціями макроскопічну еволюцію з використанням також іншого рівня параметрів, обумовлених виникненням нових ієрархічних рівнів системи, абстрагуючись від існуючих процесів, що призвели до його утворення. Тобто нерівноважна система в процесі саморозвитку забуває свої початкові умови, які в певній мірі визначали її еволюцію до зміни масштабу гетерогенності [1].

Зі зміною масштабу гетерогенності виникає ієрархія взаємодіючих законів, де стійкість в області домінування первинного визначається співвідношенням внутрішніх кінетичних параметрів і зовнішніх матеріальних потоків на кордонах нового народженого рівня. Причому стійкість всієї системи визначається строго обмеженою областю кінетичних параметрів, що

визначають матеріальні та енергетичні потоки обміну між елементами структури. Це відноситься і до найбільш складних нерівноважних гетерогенних систем, які мають кілька структурних рівнів.

В ієрархічно структурованих системах кожен рівень виконує задану функцію в підтримці загальної стійкості системи, однак його дисипативні можливості також втиснуті у вельми вузький інтервал енергетичного та матеріального обміну. Коли величина зовнішнього впливу перевищує дисипативні можливості структурного рівня, і він руйнується, система може його відновити за умови виконання його функцій ближніми структурними рівнями, нижчим і вищим. Це тільки можливо в рамках їх дисипативних можливостей. У разі їх перевищення порушується глобальна стійкість, і система еволюціонує до іншого стійкого стану з відповідною новою формою дисипативного об'єкта або деградує до стану рівноваги, визначеного параметрами стану зовнішнього середовища. Виходячи з цих уявлень, саморозвиток нерівноважного дисипативного об'єкта йде двома шляхами, які визначаються як флуктуаційним механізмом, так і зовнішнім характером і величиною матеріального та енергетичного впливу на той чи інший ієрархічний рівень системи і його дисипативних можливостей. Відповідно до цього буде визначатися і швидкість, і механізм еволюції нерівноважної системи. Однак не зовнішній вплив, а флуктуація всередині молекулярного рівня взаємодії, який призводить до розшарування однорідного і появи структури є найбільш ефективними у відношенні швидкості еволюційного розвитку та створення нових форм дисипативних об'єктів, або деградації нерівноважної системи до стану рівноваги [5]. Цей рівень є першоосною виникнення структури та формування макроскопічних властивостей нерівноважної фізико-хімічної системи всієї в цілому в межах форми.

Дані механізми взаємодії відносяться до іншого виду дискретно-однорідних середовищ, які в силу передісторії виникнення вже структуровані до початку реакційного процесу. Власне такими і є порошкові реагуючі системи. У зв'язку з цим необхідна класифікація їх в рамках синергетичного

підходу в загальному розумінні поведінки дискретно-однорідних середовищ. Однак, порошкові реагуючі системи на початковому етапі еволюції можуть не бути дискретно-однорідними середовищами. Кожен елемент порошкової реагуючої системи еволюціонує незалежно від іншого, при якому кінетика взаємодії задається законами і граничними умовами локальної взаємодії на поверхні поділу або контакту реагуючих компонентів. У міру розвитку процесу змінюються як характер середовища, так і величини потоків енергії і речовини. В цих умовах можуть спостерігатися процеси синхронізації системи в макромасштабі. Тільки в разі синхронізації всіх фізико-хімічних процесів нерівноважної гетерогенної системи, можна мати право на опис її в рамках макрокінетичного підходу

Центральним у побудовані моделі локальної гетерогенної кінетики є принцип проточного реактора, яким є середовище з максимальним числом ступенів свободи, кінетичні параметри якого на порядки відрізняються від гетерогенізованої фази [35]. Таким чином, для повної побудови локальної кінетики гетерогенних процесів необхідно встановити роль кожного процесу в колективному механізмі гетерогенної взаємодії. Тільки після цього можна будувати фундаментальні основи неформальної макроскопічної кінетики, яка так чи інакше є наслідком складної суперпозиції нелінійних явищ, індукованих окремими джерелами, в ролі яких виступає реакційна фаза з меншим числом ступенів свободи в загальній сукупності дискретно-однорідного середовища. З властивостями відкритих реакційних дискретно - однорідних середовищ, а саме: схильністю їх до автохвильових процесів, зумовлених нелінійним характером колективної взаємодії сукупності окремих фізико-хімічних законів, пов'язані антиентропійні процеси диференціації енергії і речовини, що детально описується Солнцевим В.П. в роботі [36]. Ці процеси обумовлені зовнішнім потоком енергії, яка внаслідок нелінійної взаємодії диференціюється, що може призводити до локальної концентрації її, так само як і утворення мікро- і макротеплової структури.

Безумовно, вивчення процесів високотемпературного взаємодії в різних фізико-хімічних системах дозволить однозначно зробити висновок про їх синергетичний характер. Це відкриє принципово нові можливості ефективного використання нелінійних процесів в інтенсифікації технології синтезу та одержання нового рівня функціональних властивостей порошкових матеріалів.

### 1.3 Особливості процесу окиснення металів

Зміна ентропії при утворенні оксиду завжди від'ємна, тому, що в лівій частині рівняння стоїть газ, а в правій його нема. Як видно з наведених в таблиці значень, вона становить у всіх випадках близько 100 Дж/Кв розрахунку на 1 моль атомів кисню. А це значить, що з підвищенням температури енергія Гіббса збільшується. Тобто, при підвищенні температури рівновага реакцій поступово зміщується в бік вихідних речовин і за достатньо високих температур, кожен оксид металу може розкластися на метал і кисень.

Отже, для основних (не благородних) металів, що є конструкційними, які працюють за підвищених температур, питання газової високотемпературної корозії є дуже важливими.

Нижче температури дисоціації на поверхні при контакт з повітрям виникає плівка оксиду. Якщо цей оксид суцільний і добре пристає до металу, то озія зразу ж сповільнюється. Якщо ж плівка пориста, погано пристає, то вона не захищає від корозії. Така плівка виникає, коли об'єм оксиду менший, ніж об'єм металу (калій, натрій, тощо). На більшості ж металів утворюється більш-менш якісна плівка (Zn, Ni, Al, Fe). Спочатку вона покриває поверхню шаром товщиною декілька атомів. Після цього безпосередній контакт окисника з металом припиняється.

Здавалося б, процес корозії також повинен припинитися. Але ж ми знаємо, що ці плівки можуть бути значно товщими – іноді до кількох міліметрів. Значить, після початкової стадії формування, плівки продовжують рости.

Раніше вважалося, що або атоми металу шляхом дифузії доставляються на поверхню і там взаємодіють з киснем (тоді рідка плівка відбувається зовні), або молекули кисню дифундують всередину плівки через твердий оксид, окиснюючи метал всередині – тоді зона росту знаходиться всередині. За сучасними уявленнями, дифузія нейтральних атомів, чи тим більше молекул, в твердій фазі є процесом мало ймовірним. Тому сучасні погляди на механізм газової корозії дещо інші (рисунок 1.1). Ліворуч – іонна складова електропровідності плівки переважно катіонна, плівка росте ззовні. Праворуч – плівка росте з середини у випадку переважно аніонної провідності.

Рисунок 1.1 – Схема росту оксидної плівки в процесі газової корозії за електрохімічним механізмом.

Оксид металу в твердому стані є поганим провідником струму, в якому є носії заряду двох типів: електронів і іони. На зовнішній поверхні відбувається відновлення кисню:

Електрони на цю реакцію беруться безпосередньо з плівки, куди вони генеруються за рахунок окиснення металу на внутрішній поверхні:

На зовнішній поверхні утворюються іони кисню, а на внутрішній – іони металу. Вони повинні десь зустрітися, щоб утворити оксид. Якщо плівка краще проводить за іонами металу, то вони зустрічаються поблизу зовнішньої поверхні і рідко відбувається ззовні. Якщо кращі носії заряду є аніони кисню – то всередині.

Як бачимо, навіть газова корозія не є суто хімічним процесом, тому, що процеси окиснення і відновлення розділені в просторі. А це вже є ознака електрохімічної системи – правда, дещо специфічної. Власне, систему  $Me/плівка/O_2$  можна розглядати як гальванічний елемент, де анодом є метал (він окиснюється) а катодом – зовнішня поверхня плівки. Сама ж плівка



виконує роль електrolіту (зарахунок іонної провідності), із зовнішнього кола, по якому переносяться електрони.

З точки зору розглянутої моделі, швидкість корозії буде визначатися швидкістю найбільш повільного процесу – або переносу електронів, або іонів. Тому для захисту властивості будемо мати плівка, один з компонентів провідності якої є дуже малим. Такою є, наприклад, плівка оксиду алюмінію, електронна провідність якої дуже мала. А от оксиди феруму мають помітну і електронну, і іонну (за аніонами кисню) провідність за підвищених температур. Тому сплави заліза при нагріванні утворюють іноді доволі товсті шари окалини, які є продуктом газової корозії.

#### **1.4 Постановка задачі**

Для створення нового покоління матеріалів, які працюватимуть в екстремальних умовах необхідно детально проаналізувати вплив основних параметрів, що визначають їх функціональні властивості. Саме тому в даній магістерській роботі було поставлено наступні задачі:

- 1) Дослідити закономірності та особливості процесу окиснення заліза в області термодинамічної нестійкості його оксидів.
- 2) Експериментально дослідити характер зміни температури, а також встановити залежність пористості на величину приросту кисню.
- 3) Розробити комп'ютерно-інтегровану процедуру для дослідження процесу окиснення заліза.
- 4) Розробити програмний модуль для підтримки процедури комп'ютерно-інтегрованого розрахунку досліджуваного процесу.
- 5) Розробити математичну модель процесу окиснення заліза в області термодинамічної нестійкості вищих оксидів.
- 6) Застосувати систему нечіткого логічного виведення в якості експертної системи прийняття рішення для аналізу приросту кисню в системі метал-двоатомний газ.

- 7) Провести атестацію робочого місця та розробити заходи щодо покращення умов праці на робочому місці.

### **1.5 Розробка комп'ютерно-інтегрованої процедури**

Для вирішення поставлених в дипломі задач нами було розроблено комп'ютерно-інтегровану процедуру, яка дозволяє об'єднати всі етапи дослідження процесу окиснення заліза в одне ціле.

На рисунку 1.2 представлено структуру розробленої комп'ютерно-інтегрованої процедури, яка дозволяє провести детальний аналіз явища утворення окисної захисної плівки на поверхні металу, а також дослідити вплив основних параметрів, таких як температура, пористість, час спікання експериментальних зразків.

Рисунок 1.2 – Структура комп'ютерно-інтегрованої процедури процесу окиснення заліза

Отже, як видно з рисунку 1.2 весь процес умовно можна розділити на три умовні блоки, а саме:

- Експериментальна частина (даний розділ можна умовно розділити на два експериментальні блоки, в першому з яких було проведено аналіз зміни температури від часу спікання та дослідження поведінки даних термокінетичних кривих; в другому ж блоці нами було визначено залежність привісу кисню від вихідних параметрів процесу)
- Моделювання (аналогічно було розділено на два етапи, а саме побудова математичної моделі процесу окиснення та використання системи нечіткого логічного виведення для аналізу впливу пористості матеріалу на загальній привіт кисню в металі)
- Прийняття рішень (в даному блоці після проведення всіх необхідних експериментів та комп'ютерних розрахунків, було проведено висновки щодо оптимальних значень вихідних параметрів процесу, які забезпечують максимальну стійкість оксидної плівки).

Враховуючи великі часові і матеріальні затрати на проведення експериментальних досліджень, для аналізу процесів, що протікають в системі метал-газ, а також небезпеку, якій піддається експериментатор, можливість математичного опису даного процесу є досить важливою. В зв'язку з цим було розроблено комп'ютерно-інтегровану процедуру (рис.1.2), яка дозволяє оптимізувати можливість дослідження процесу окиснення заліза.

## 2 ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

### 2.1 Методологія дослідження характеру кінетичних кривих

Проведення експерименту, при дослідженні процесу окиснення заліза проходить в декілька стадій. Для початку потрібно підготувати зразки. Для чого, беремо порошковий метал (рис. 2.1), зважуємо на вагах в необхідній кількості та засипаємо до циліндричної прес форми. Даний механічний прес працює під тиском, в діапазоні від 1,5 – 4МПа. В результаті ми отримуємо зразки довжиною 12 мм та діаметром до 10 мм.

Рисунок 2.1 – Підготовлення та формування зразків

Після цього робимо в заготовках отвори діаметром 2-3 мм, для підключення термопари. Просвердлимо 2 отвори різної глибини (2 мм та 4 мм), для того, щоб зняти покази температури на різних ділянках зразку.

Рисунок 2.2 – Структурна схема експериментальної установки

Експериментальна установка представляє собою 16-ти каналний аналого-цифровий перетворювач (АЦП), який встановлений на материнську плату персонального комп'ютера. Для передачі даних на персональний комп'ютер використовується інтерфейс

Дискретність збору даних АЦП – 3600 точок за секунду. Сигнал на АЦП поступає від хромель-алюмінієвої термопари (ТХА), яка підключається безпосередньо до експериментальних зразків. Діапазон робочих температур ТХА становить 0 – 1300 °С. Результати експерименту (рис.2.3) завантажуються в файл \*.dat(додаток А).

(а) загальний вид

(б) часовий фрагмент

Рисунок 2.3 – Траєкторії зміни температури при окисненні заліза

Проведений експеримент показує, що при поступовому збільшенні температури, як тільки починається процес окиснення, спонтанно виникають осциляції ЕРС термопари. Характер коливань відповідає режиму динамічного хаосу. Тобто, дані експериментальні результати свідчать про виникнення концентраційних хвиль – носіїв заряду, імовірно іонів кисню. У загальному випадку це можуть бути іони будь-якого активного двоатомного газу. Вони є зв'язувальною ланкою в гетерогенній системі, де кожна частинка, кожна поверхня її або грань генерує концентраційні і теплові хвилі. Саме, рух активного газу в пористому гетерогенному тілі зв'язує окремі індивідуальні траєкторії в єдину динамічну траєкторію усього об'єкту. Нерівноважні фазові переходи відбуваються не лише в точках біфуркацій нерівноважної системи, але й можуть бути ініційовані суперпозицією концентраційних і теплових хвиль.

## **2.2 Методологія дослідження залежності привісу кисню від пористості матеріалу**

Визначальним параметром в системі метал-газ є температура, яка й визначає основні закономірності проходження процесу окиснення. Однак, ще одним параметром, який напряму пов'язаний з окисненням – є пористість експериментального зразку. Оскільки, тут спостерігається пряма залежність, а саме, чим вища пористість, тим швидше зразок окислюється, і тим більше приріст.

Саме тому було прийнято рішення, дослідити залежність процесу окиснення заліза від пористості.

Методика експерименту досить близька до попередньої, однак в цьому випадку ми готуємо декілька зразків різної товщини та діаметру і пресуємо їх при тисках 1,5 – 4 МПа, з кроком 0,5 МПа.

Рисунок 2.4 – Підготовлені металічні зразки до спікання

Після того, як зразки було спресовано їх потрібно зважити та виміряти габарити (товщину та діаметр). Наступним кроком буде завантаження наших зразків в термошафу (див. рис.2.5).

#### Рисунок 4.5 – Спінання експериментальних зразків

Перший цикл спікання триває 1 хвилину, після чого зразки вивантажуються і проводиться замір всіх конструктивних параметрів.

#### Рисунок 2.6 Експериментальні зразки після першого циклу спікання

Кількість циклів рівна семи, їх тривалість складатиме 1,4, 10, 25, 45, 105, 225 хвилин відповідно. Спінання проводилося при наступних значеннях температур 550, 700, 800 та 900 °С. Результати експерименту представлені додатку Б.

## 3 ПОБУДОВА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

### 3.1 Фізико-хімічні особливості топонімічних реакцій

Топохімічні реакції взаємодії двохатомних газів з перехідними металами лежать в основі технологічних процесів синтезу сполук та отримання матеріалів, що володіють широким спектром функціональних властивостей. Однак, незважаючи на особливу важливість топонімічних реакцій у розвитку технічного прогресу, в даний час вони відносяться до найменш вивченої галузі фізичної хімії. Це пов'язано з високим рівнем складності процесів, які відбуваються на поверхні в порошкових системах [9]. Крім того, що топохімічні реакції йдуть в умовах, властивих відкритим системам далеко від стану рівноваги, складність їх пов'язана з нелінійним характером взаємодії і фазовими переходами, індуковані самої порошкової реагує системою. Сукупність усіх цих процесів формує ту чи іншу структуру матеріалу, яка, в свою чергу, багато в чому визначає його електричні, магнітні, хімічні, механічні та інші функціональні властивості.

Багатоваріантність поведінки складних систем вимагає створення особливих методів управління структурою і властивостями матеріалів. У зв'язку з тим, що швидкості хімічних реакцій в газовому середовищі значно (кілька порядків) вище, ніж у твердій фазі, характер взаємодії в цих областях слід розглядати як основний фактор, що визначає структуру формується матеріалу. Про це свідчить різноманітність структурних станів плівок, отриманих методом молекулярної епітаксії в умовах, здавалося б, близьких до стану рівноваги [34].

Нелінійність топохімічних реакцій високотемпературного окислення призводить до того, що в пористому тілі виникають стійкі динамічні стани, для яких характерно припинення окислення пористого металу і посилення активації спікання [18]. Такий же ефект спостерігається при спіканні грубодисперсних композицій, що містять нестійкі сполуки, що виділяють летючий компонент - селен, який, як і його аналог по групі - кисень, в

рівноважних умовах утворює двоатомну молекулу [37]. До того ж не стійкість і нелінійність процесу розкладання в кінцевому підсумку також призводять до виникнення стійких динамічних станів - дисипативних структур, температурах, що перевищують більш ніж на  $1000^{\circ}\text{C}$  температури початку помітного розкладання оксидів [38].

Перераховані фактори, мають надзвичайно сильний вплив на технологічні і функціональні властивості матеріалів. Дозріла необхідність створення нового класу матеріалів з динамічним характером стійкості визначає актуальність детального теоретичного та експериментального вивчення механізмів топохімічних реакцій розкладання сполук у відкритих порошкових реагуючих системах далеко від термодинамічної рівноваги.

Топохімічні реакції взаємодії активних двоатомних газів становлять особливий науковий інтерес у зв'язку з завданнями створення нових ефективних технологій синтезу сполук і матеріалів, підвищення їх функціональних характеристик жаростійкості, корозійної стійкості, зносостійкості і інших експлуатаційних властивостей. Складна природа топохімічних реакцій до теперішнього часу не дозволила експериментально встановити основні механізми, що визначають функціональну поведінку матеріалів в активних газових середовищах, і відповідно ефективно вирішувати завдання підвищення їх експлуатаційної стійкості. Експериментальні факти [20, 31] свідчать про складне поведінці систем метал - газ. У деяких роботах [9] передбачається, що хімічні процеси на поверхні є явищами самоорганізації. Як відомо [5], більшість складних систем в природі складається з взаємопов'язаних елементарних підсистем, підпорядкованих простим законам.

У той же час результатом їх суперпозиції може бути складна поведінка всієї системи в цілому. Одним з ефективних методів аналізу поведінки і розкриття механізмів взаємодії є підходи, засновані на комбінаторному розгляді кінетики хімічної реакції з урахуванням синергетичних принципів взаємозв'язку сукупності окремих елементарних



процесів. Дані методи дозволяють теоретично прогнозувати поведінку топохімічних реакцій взаємодії активних газів з металевою поверхнею з урахуванням того, що такі процеси йдуть у відкритих сильно нерівноважних системах. При цьому поверхня твердого металу, в зв'язку з неоднорідним енергетичним станом, може бути джерелом ініціювання широкого спектра пов'язаних реакцій. В умовах зовнішнього підведення активного реагенту пов'язані топохімічні реакції представляють класичну відкриту синергетичну систему, вивчення поведінки якої і стало основною метою теоретичного аналізу передбачуваного механізму взаємодії молекулярного газу з перехідними металами.

### **3.2 Етапи побудови математичної моделі процесу окиснення**

Етап математичного моделювання передбачав складання, параметричну ідентифікацію та рішення кінетичних моделей досліджуваних процесів. В диференціальній формі з урахуванням дифузії і теплопередачі математична модель нерівноважного процесу розкладання може бути представлена системою диференціальних рівнянь, де не тільки управляючі параметри (константи швидкостей реакцій, ентальпії), але і самі змінні (концентрації і температура), визначають кінетичну траєкторію. Суперпозиція хімічних, дифузійних процесів і конвекції і теплопередачі в порошкової середовищі повинно приводити до неоднорідного розподілу як температури, так і концентрацій компонентів у системі, виникненню теплових і концентраційних хвиль. Дані автоколивання на пізніх стадіях розкладання індукують фазові переходи (наприклад, конденсацію металу або кристалізацію), які фіксують неоднорідність, що виникла в гомогенній складовій порошкового середовища. Тим самим фазові переходи руйнують область гомогенності і, відповідно, первинний закон, що визначає поведінку системи в тимчасовій області існування безперервних функцій, що описують цей стан. Відбувається одночасна зміна масштабу як гомогенності, так і гетерогенності порошкової

реакційної системи, Відповідно процес автолокалізується у вузькій зоні, що в кінцевому підсумку, призводить до утворення стійких дисипативних структур.

Процес окиснення заліза та розкладу його оксиду може бути представлений сукупністю наступних паралельно-послідовних реакцій.

(3.1)

Перш ніж приступити до побудови математичної моделі, проведемо термодинамічний аналіз процесу та розрахуємо ентальпії, ентропії та вільну енергію Гібса, для всіх вищезгаданих реакцій (див. табл.3.1) при температурі 700 °С.

Таблиця 3.1 – Вільна енергія Гібса процесу окиснення заліза

Як видно з таблиці 3.1 вільна енергія Гібса для всіх реакцій приймає від'ємне значення, а отже всі реакції протікатимуть самовільно.

Реакція утворення  $Fe_3O_4$  із  $FeO$  відбувається за рахунок підведення тепла ззовні. Тому у першому наближенні в відповідності з першим законом Онзагера, зміна температури буде апроксимована функцією:

(3.2)

Модель з врахуванням всіх паралельно-послідовних реакцій виду (3.1) матиме наступний запис:

(3.3)

де  $[O_2]$  – концентрація молекулярного кисню, моль/л;  $g$  – величина потоку молекулярного газу, л/с;  $k_1, k_2, k_3, k_4$  – константи швидкостей відповідних

реакцій;  $H_1, H_2, H_3, H_4$  – ентальпії відповідних реакцій окиснення заліза та розкладу його оксиду;  $c$  – питома теплоємність кисню, Дж/(кг·°C).

При побудові математичної моделі враховано наступні припущення та спрощення: об'єкт моделювання розглядається в якості реактора ідеального змішування; потік молекулярного кисню вважається постійним; початкова температура процесу окиснення складатиме 700 °C.

### 3.3 Аналіз результатів комп'ютерного моделювання

Для вирішення системи диференціальних рівнянь виду (3.3) було обрано програмне середовище MATLAB. В якості числового методу використано стійкий багатокроковий метод Адамса - Башворта – Малтона із змінним кроком.

Для початку створюємо два М-файла: *difurav.m* та *rez.m*. В перший М-файл потрібно записати систему дифрівнянь та вихідні дані:

Рисунок 3.1 – Вид запису системи дифрівнянь в Matlab

В файл під іменем *rez.m* записуємо вбудовану функцію *ode113*, яка представляє метод Адамса-Башворта-Малтона.

Рисунок 3.2 – Вид запису функції для методу Адамса-Башворта-Малтона

Синтаксис функції *ode113*:

$[t, X] = \text{ode23}(\text{'ім'я функції'}, t_0, t_f, x_0)$

Вхідні параметри:

'ім'я функції' – строкова змінна, це ім'я М-файла, в якому обчислюються праві частини системи ЗДР;

$t_0$  – початкове значення часу;

$t_{\text{final}}$  – кінцеве значення часу;

$x_0$  – вектор початкових умов;

Вихідні параметри:

$t$  – поточний час;

$X$  – двовимірний масив в якому кожен стовпчик відповідає одній змінній.

Щоб почати розрахунок потрібно запуснути на виконання файл *rez.m*.

Після цього на екрані з'явиться діалогове вікно з графіками зміни концентрації кисню та температури процесу окиснення ( див. рис.3.1), результати розрахунку будуть збережені в *workspace* в змінну « $C$ ».

Рисунок 3.3 – Зміна концентрації атомарного кисню, та температури процесу окиснення заліза при температурі 700 °С

В результаті комп'ютерного експерименту (рис.3.3), було встановлено наявність термокінетичних коливань в процесі окиснення у рамках феномену, який було досліджено у роботах авторів [40, 41].

Для перевірки роботи моделі було використано наступні числові методи вирішення системі диференційних рівнянь:

- однокроковий явний метод Рунге-Кутта 2-го та 4-го порядку:

Рисунок 3.4 – Зміна температури процесу окиснення (метод Рунге-Кутта 2-го та 4-го порядку)

- однокроковий явний метод Рунге-Кутта 4-го та 5-го порядку:

Рисунок 3.5 – Зміна температури процесу окиснення (метод Рунге-Кутта 4-го та 5-го порядку)

- метод трапецій і інтерполяцій:

Рисунок 3.6 – Зміна температури процесу окиснення (метод трапецій і інтерполяцій)

Також наведемо порядок вирішення математичної моделі засобами MathCAD 15.

Спочатку задамо початкові умови моделі:

Після цього програмуємо алгоритм розрахунку системи з використанням вбудованої функції, котра реалізує метод Рунге-Кута:

Для виведення результатів розрахунку та побудови графіків необхідно ввести наступний код:

На рисунку 3.7 представлена графічна залежність температури в часі для процесу окиснення заліза:

Рисунок 3.7 – Графічна залежність температури від часу спікання  
(адаптивний метод Рунге-Кута)

Запис результатів комп'ютерного експерименту в файл можна реалізувати наступним чином:

Проведемо аналогічний розрахунок з використанням методу Булірша-Штера, котрий представлений в MathCAD функцією *Bulstoer*. В результаті було отримано термодинамічні криві зображені на рисунку 3.8.

Рисунок 3.8 – Графічна залежність температури від часу спікання  
(метод Булірша-Штера)

Отже, як показали результати комп'ютерного моделювання, при використанні різних числових методів спостерігається наявність осциляції термодинамічних кривих, що вкотре підтверджує коливальну природу

досліджуваного процесу як з теоретичної так і експериментальної (рисунок 2.3) точки зору.

Для більш детального аналізу моделі проведемо розрахунки при різних значеннях констант швидкості реакції (див. табл.3.2).

### Таблиця 3.2 – Варіація констант швидкості реакції

Для початку перевіримо вплив константи швидкості реакції  $k_1$  на температуру процесу.

(а) загальний вид (б) часовий фрагмент

Рисунок 3.9 – Траєкторія зміни температури при варіації  $k_1$

(1, 2, 3, 4 – номер експерименту див. табл.3.2)

(а) загальний вид (б) часовий фрагмент

Рисунок 3.10 – Траєкторія зміни концентрації при варіації  $k_1$

(1, 2, 3, 4 – номер експерименту див. табл.3.2)

Як видно з рисунку 3.9, то характер поведінки досліджуваної системи відповідає динаміці детермінованого хаосу. Амплітуда коливань температури достатньо велика, враховуючи основні принципи побудови моделі, а саме поведінку системи в локалізованій області. На поверхні виникає множина локальних джерел, що генерують коливання з своїм спектром амплітуд і частот, що зумовлено шорсткістю поверхні. Наприклад, в умовах конвективного руху молекулярного газу можлива поява теплових хвиль та їх інтерференція. Тому можуть виникати різкі спалахи температури. Такі спалахи і взагалі осцилюючі зміни температури приводять до появи знакозмінних термомеханічних коливань, які спричиняють руйнування захисної плівки оксиду і деструкцію всього матеріалу. Що стосується концентрації молекулярного кисню, то тут чітко прослідковується пропорційність, а саме, при збільшенні константи швидкості реакції, відповідно зростає концентрація газу.

Проведемо аналіз і для наступних експериментів, для визначення константи реакцій, яка здійснює найбільший вплив на вихідні параметри процесу.

(в) загальний вид

(г) часовий фрагмент

Рисунок 3.11 – Траєкторія зміни температури (а, б) та концентрації (в, г) при варіації  $k_2$  (3, 5, 6, 7 – номер експерименту див. табл.3.2)

Як видно з рисунку 3.11, то загальний характер поведінки траєкторії температури досить близький до попереднього (див. рис.3.8). Також можна зазначити що мінімальне значення амплітуди коливань для температури чітко прослідковується при значенні константи швидкості реакції  $k_2 = 10^{\circ}\text{C}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ . Саме тому, серед всіх варіацій константи  $k_2$ , найбільш оптимальним є експеримент №7, в процесі якого захисна оксидна плівка буде найстійкішою.

Тепер аналогічно розглянемо випадки, коли змінюється константа  $k_3$ , а три інші константи залишаються без змін і приймають значення  $1^{\circ}\text{C}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ .

(а) загальний вид

(б) часовий фрагмент

Рисунок 3.12 – Траєкторія зміни температури (а, б) та концентрації (в, г) при варіації  $k_3$  (3, 8, 9, 10 – номер експерименту див. табл.3.2)

Як видно з рисунку, загальний характер поведінки температури, як і в попередніх експериментах, відповідає стану динамічного хаосу, з амплітудою коливань близько  $20^{\circ}\text{C}$ .

Для визначення оптимальних значень констант швидкості реакції Порівняємо отримані результати комп'ютерного розрахунку з експериментальними даними.

Для вибору найбільш оптимальних значень констант швидкості реакції проведемо ідентифікацію отриманих результатів. Проведемо розрахунок

середньоквадратичного відхилення (див. табл.3.3). Результати розрахунку наведені в додатку А.

Таблиця 3.3 – Середньоквадратичні відхилення експериментів

Як видно з таблиці 3.3 найменше середньоквадратичне відхилення в експерименті №4 і дорівнює 4.47, тому найбільш адекватною можна вважати модель, з наступними значеннями констант реакцій:  $k_1 = 10\text{с}^{-1}$ ,  $k_2 = 1\text{л}^2/[\text{моль}^2\cdot\text{с}]$ ,  $k_3=1\text{с}^{-1}$ .

Графічне представлення результатів комп'ютерного розрахунку та експерименту зображено на рисунку 3.13.

(а) загальний вид

(б) область «А»

Рисунок 3.13 – Порівняння результатів комп'ютерного розрахунку та експериментальних даних

Розроблена математична модель адекватно описує процес окиснення заліза при підвищених температурах. Окрім того співставлення експериментальних даних з результатами комп'ютерного розрахунку дозволяє встановити кінетичні параметри топохімічних процесів, а саме визначити весь механізм процесу, який має синергетичну природу. В умовах колективної взаємодії практично неможливо встановити кінетичні параметри окремо взятих процесів. Однак, підхід, розглянутий в даній роботі, дозволяє зробити це з мінімальною кількістю проведених експериментів і розрахунків. Отримані результати можуть бути ефективно використані при розробленні нового покоління жаростійких матеріалів, призначених для експлуатації в екстремальних умовах.



## 4 ВИКОРИСТАННЯ НЕЧІТКОЇ ЛОГІКИ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ПРОЦЕСІВ ОКИСНЕННЯ

### 4.1 Застосування систем нечіткого логічного виведення **Fuzzy Logic Toolbox** математичного пакету **Matlab**

*FuzzyLogicToolbox* – це пакет прикладних програм, що входять до складу середовища MatLab. Він дозволяє створювати системи нечіткого логічного виведення і нечіткої класифікації в рамках середовища MatLab з можливістю їх інтеграції в Simulink.

Основні властивості:

- визначення змінних, нечітких правил і функцій належності;
- інтерактивний перегляд нечіткого логічного виведення;
- сучасні методи: адаптивне нечітке виведення з використанням нейронних мереж, нечітка кластеризація;
- інтерактивне динамічне моделювання в Simulink;
- генерація переносного C коду за допомогою Real-Time Workshop.

Пакет *FuzzyLogic* містить сучасні методи нечіткого моделювання, включаючи:

- адаптивне нечітке виведення з використанням нейронних мереж для автоматичного формування функції належності в процесі навчання їх на вхідних даних;
- нечітку логіку і кластеризацію для задач розпізнавання образів; можливість вибору широко відомого метода Мамдані або метода Сугено для створення гібридних нечітких систем.

Базовим поняттям *FuzzyLogicToolbox* є *FIS-структура* – система нечіткого виведення (*FuzzyInferenceSystem*). *FIS-структура* містить усі необхідні дані для реалізації функціонального відображення “входи-виходи” на основі нечіткого логічного виведення згідно зі схемою, наведеною на рис. 4.1 [43].

### Рисунок 4.1 – Структура нечіткого логічного виведення

$X$  – вхідний чіткий вектор;  $\tilde{X}$  – вектор нечітких множин, що відповідає вхідному вектору  $x$ ;  $\tilde{Y}$  – результат логічного виведення у вигляді вектора нечітких множин;  $Y$  – вихідний чіткий вектор.

#### 4.1.1 Порівняльне дослідження роботи алгоритмів Мамдані та Сугено

Алгоритми нечіткого виведення різняться, головним чином, видом використовуваних правил, логічних операцій і різновидом методу дефазифікації. Розроблені моделі нечіткого виведення Мамдані, Сугено, Ларсена, Цукамото. При розгляді алгоритмів для спрощення припустимо, що базу знань організують два нечітких правила вигляду [43].

$\Pi_1$ : якщо  $x \in A_1$  та  $y \in B_1$ , то  $z \in C_1$ ,

$\Pi_2$ : якщо  $x \in A_2$  та  $y \in B_2$ , то  $z \in C_2$ ,

де  $x$  і  $y$  – імена вхідних змінних,  $z$  – ім'я змінної виведення,  $A_1, A_2, B_1, B_2, C_1, C_2$  – деякі задані функції належності, при цьому чітке значення  $z_0$  необхідно визначити на основі наведеної інформації та чітких значень  $x_0$  і  $y_0$ .

*Алгоритм Мамдані (Mamdani)*. Алгоритм Мамдані є одним з перших, який знайшов застосування в системах нечіткого виведення. Він був запропонований 1975 р. англійським математиком Е. Мамдані (EbrahimMamdani) як метод для керування паровим двигуном. Формально *алгоритм Мамдані* може бути визначений таким чином [42].

1. Процедура фазифікації: визначаються ступені істинності, тобто значення функцій належності для лівих частин кожного правила (передумов):  $A_1(x_0), A_2(x_0), B_1(y_0), B_2(y_0)$ .

2. Нечітке виведення: знаходяться рівні відтинання для передумов кожного з правил з використанням операції мінімум:

де через « $\wedge$ » позначена операція логічного мінімуму ( $\min$ ), потім знаходяться «зрізані» функції належності

3. Композиція: з використанням операції максимуму ( $\max$ , позначення: « $\vee$ ») виконується об'єднання знайдених зрізаних функцій, що приводить до отримання підсумкової нечіткої підмножини для змінної виходу з функцією належності

4. Приведення до чіткості (для знаходження  $z_0$ ) проводиться, наприклад, центроїдним методом (як  $x$  – координата центра ваги функції належності підсумкової нечіткої підмножини для змінної виходу):

Графічна інтерпретація алгоритму Мамдані зображена на рисунку 4.2:

Рисунок 4.2 – Графічна реалізація

*Алгоритм Сугено (Sugeno)*. Формально алгоритм Сугено, запропонований Сугено і Такагі, може бути визначений таким чином.

1. Перший етап – як в алгоритмі Мамдані.
2. На другому етапі знаходяться  $\alpha_1 = A_1(x_0) \wedge B_1(y_0)$ ,  $\alpha_2 = A_2(x_0) \wedge B_2(y_0)$  та індивідуальні виходи правил:
3. На третьому етапі визначається чітке значення змінної виведення:

Алгоритм ілюструється на рисунку 4.3:

Рисунок 4.3 – Графічна реалізація алгоритму Сугено

#### 4.1.2 Застосування алгоритму Мамдані для дослідження процесу окиснення

В ході експерименту при дослідженні процесу окиснення заліза було отримано залежність приросту кисню від таких параметрів, як температура, тиск пресування зразків, час спікання та пористість матеріалу (див. додаток Б).

Отже, спочатку Завантажуємо математичний пакет *MatLab* та запускаємо *FIS*-редактор з допомогою команди *fuzzy*. На екрані з'явиться головне діалогове вікно *FIS*-editor рисунок 4.4.

Рисунок 4.4 – Головне діалогове вікно *FIS*-редактора

В головному діалоговому вікні додаємо необхідну кількість вхідних параметрів, для цього обираємо в меню *Edit – Add Variable – Input*. В нашому випадку це буде чотири змінні, а саме температура, тиск пресування зразків, час спікання та пористість. В якості вихідної змінної буде приріст кисню в металі рисунок 4.5.

Рисунок 4.5 – Введення параметрів системи нечіткого логічного виведення

Спочатку необхідно для кожної вихідної та вхідної змінної задати функцію приналежності та обмеження. Функція приналежності задається в полі *Type* при натисканні на меню, що розкривається, потрібно обрати *gauss2mf* (двостороння гаусова функція приналежності). А межі задаються в полі *Range* рис.4.6.

Рисунок 4.6 – Налаштування функції приналежності та діапазонів варіації параметрів

Після того, як для всіх змінних було задано параметри налаштування необхідно викликати редактор правил, для чого перейти у меню *View* і вибрати пункт *Editrules...*, або ввести *ruleedit* у командному рядку «Створення правил», використовуючи графічний інтерфейс редактора правил рисунок 4.7. Перелік основних правил представлено в додатку В.

#### 4.7 – Діалогове вікно побудови правил

Для перегляду правил, що було введено потрібно з меню *View* обрати *Viewrules...* і на екрані з'явиться наступне діалогове вікно рисунок 4.8.

#### 4.8 – Діалогове вікно побудованих правил

Після побудови правил, на основі яких система прийматиме рішення проведемо перевірку, використовуючі контрольні дані таблиця 4.1.

#### Таблиця 4.1 – Перевірка коректності роботи системи

Коректність роботи пакету було перевірено на контрольних даних. Отримані результати (див. таблиця 4.1) мало відрізняються від експериментальних, що свідчить про можливість і доцільність використання пакету для аналізу процесу окиснення заліза.

Залежність приросту кисню від вихідних параметрів представлено в вигляді поверхонь на рисунку 4.9-4.10

#### Рисунок 4.19 – Графічне представлення залежності приросту кисню від тиску та температури

Як видно з рисунку 4.9 то метал окиснюється краще при низьких температурах близько 500-600 °С. Однак, якщо збільшити тиск пресування, то швидкість привісу кисню різко зростає при температурі 900 °С. Отже, по

данним представленим на рисунку видно, що з збільшенням температури спікання оксид металу стає більш стійким до процесу окиснення.

Рисунок 4.10 – Графічне представлення залежності приросту кисню від пористості та температури

Як і в попередньому випадку з рисунку 4.10 чутко видно, що метал активніше окиснюється при нижчих температурах, при чому максимальний привіс кисню спостерігається при мінімальній пористості, близько 55%.

#### 4.2.3 Застосування алгоритму Сугено для дослідження процесу окиснення

Для запуску головного вікна ANFIS-редактору потрібно завантажити MatLab та ввести команду *anfisedit* рисунок 4.11.

Рисунок 4.11 – Головне діалогове вікно ANFIS-редактор

Для завантаження даних, заздалегідь зберігаємо їх в файл з розширенням *.dat*. В розділі *Load data* спочатку завантажуюмо дані для навчання, для цього виконуємо наступний порядок дій: встановлюємо для *Type* позначку на *Training*, а для *From* значення *file* рис.4.12.а. В діалоговому вікні що з'явиться на екрані обираємо файл *TRAINING.dat*. Наступним кроком буде завантаження даних для верифікації. Встановлюємо тип даних *Type* → *Testing*, місце з якого завантажуватиметься інформація *From* → *file*. Дані верифікації записані в файлі *TESTING.dat*. Для перевірки завантажуюмо файл *CHEKING.dat* (в області візуалізації позначаються плюсами).

а) навчання                      б) верифікація                      в) перевірка

Рисунок 4.12 – Завантаження даних в ANFIS-редактор

Всі завантажені дані відображаються в області візуалізації рисунок 4.13.

Рисунок 4.13 – Область візуалізації

В області генерування (*Generate FIS*) розташовані меню вибору способу створення вихідної системи нечіткого логічного висновку, тут потрібно встановити позначку на *Grid partition*, а саме генерування системи по методу решітки (без кластеризації). Після натискання кнопки *Generate FIS...* з'являється вікно введення параметрів методу решітки (рис.4.14), у якому потрібно вказати тип функцій приналежності для вхідних і вихідної змінних.

Рисунок 4.14 – Вікно введення параметрів для методу решітки

Після налаштування області генерування з меню обираємо *Edit* → *MembershipFunctions* або натискаємо комбінацію клавіш *Ctrl+2*. В діалоговому вікні, що з'явиться на екрані відобразяться чотири вхідних змінних та одна вихідна. Перейменуємо для кожної змінної *MembershipFunction* на L – Low (нижня межа), M - Medium (середня межа) та H – High (верхня межа).

Навідмінно від *FIS*-редактор, в *ANFIS* редактор бази знань автоматично генерує правила, їх можна переглянути обравши з головного меню вкладку *View* → *Rules*. Також з допомогою *ANFIS*-редактору можна переглянути структуру правил. Для цього в розділі *ANFISinfo* натискаємо кнопку *Structure* (рис.4.15).

Рисунок 4.15 – Структури правил побудованих в *ANFIS*-редакторі

Доступні два *ANFIS*-методи оптимізації для навчання *FIS*: *hybrid* і *backpropa*. *Error Tolerance* – критерій зупинки навчання, котрий зв'язаний з похибкою (приймаємо рівним 0). Обираємо для навчання метод оптимізації

*hybrid*. Встановлюємо кількість навчальних епох – 20, після чого натискаємо кнопку *Train Now* рис.4.16.

Рисунок 4.16 – Процедура навчання Навчання *ANFIS*

Рисунок 4.17 – Тестування системи

Для перевірки роботи системи з головного меню обираємо *View→Rules* і в полі *Input* через пробіл задаємо значення вхідних параметрів, а саме даних, що знаходяться в файлі *CHEKING.dat* рисунок 4.18. Результати роботи представлено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 - Перевірка коректності роботи системи

Рисунок 4.18 – Перевірка роботи системи нечіткого логічного виведення (алгоритм Сугено)

Отже, в результаті побудови моделі процесу у вигляді системи нечіткого логічного виведення на основі алгоритму Мамдані та Сугено за експериментальними даними у пакеті *Fuzzy Logic Toolbox* середовища *Matlab*, можна зробити висновок, що для процесу окиснення заліза більш доцільним та точним є використання алгоритму Сугено. Так як, в цьому випадку відносна похибка між експериментальними та розрахованими значеннями є мінімальною і складає до 5%.



## **5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ**

Як видно з основної частини в роботі застосовуються речовини та матеріали, що можуть бути джерелами шкідливих і небезпечних факторів. В рамках роботи передбачено використання електричної та механічної енергії. Робота в хімічній лабораторії полягає в розфасуванні, зважуванні, пресуванні та спіканні порошків металів, а також в вимірюванні розмірів та зважуванні спечених заготовок і комп'ютерній обробці отриманих даних.

Технічні рішення в проекті прийняті з урахуванням вимог охорони праці та пожежної безпеки виробництва. У даному розділі на основі виявлення й аналізу шкідливих і небезпечних виробничих факторів розроблені заходи з пожежної безпеки та безпеки в надзвичайних ситуаціях, спрямовані на створення здорових і безпечних умов в лабораторії при роботі з порошковими металами.

### **5.1 Охорона праці**

#### **5.1.1 Виявлення та аналіз ШНВФ на проектному об'єкті. Заходи з охорони праці**

##### **5.1.1.1 Повітря робочої зони**

Робота в лабораторії ІПМ ім. Францевича згідно ДСН 3.3.6.042-99 відноситься до Іб категорії робіт за важкістю. У табл. 5.1 приведено оптимальні значення параметрів мікроклімату та їх фактичні значення в лабораторії

Температура поверхні обладнання, стін, підлоги, стелі, сировини не повинна перевищувати оптимальних параметрів температури повітря на робочих місцях більше ніж на 2 °С:

$$t_{\text{опт}} = t_{\text{пов}} + 2 \text{ °С} = 24 + 2 = 26 \text{ °С}$$

де  $t_{\text{опт}}$  - температура повітря робочої зони в теплий період року, °С.

Таблиця 5.1 – Оптимальні фактичні значення температури, відносної вологості і швидкості руху повітря в робочій зоні виробничих приміщень (ДСН 3.3.6.042-99)

В таблиці 5.2 наведена стисла характеристика виробничого приміщення.

Таблиця 5.2 – Коротка санітарна характеристика лабораторії

З метою нормалізації повітря робочої зони передбачені наступні заходи:

- у холодний час року температура підтримується за допомогою системи центрального опалення;
- очищення повітря робочої зони за допомогою вентиляції від пилу, що виділяється з одягу, книг, меблів і ін.;
- у лабораторії регулярно проводиться вологе прибирання;
- провітрювання приміщення.

Показники мікроклімату вимірювались приладом "ТКА-ПКМ (62)".

#### **5.1.1.2 Виробниче освітлення**

Роботою передбачено використання трьох видів освітлення - природного, штучного і суміщеного. Норми робочих місць вибираються згідно з ДБН В.2.5-28-2006. Лабораторія відповідно до умов зорової роботи відноситься до розряду IV а. Фактичне значення штучного освітлення в лабораторії рівне 300 лк., що відповідає нормам ДБН В.2.5-28-2006.

Загальне освітлення виконане у вигляді суцільних ліній світильників, що розміщуються по усій поверхні стелі. Застосовуються люмінесцентні світильники нормального типу класу II - світильники прямого світла.

У табл. 5.3 приведені фактичні норми освітленості лабораторії.

Таблиця 5.3 - Параметри освітлення

У лабораторії передбачено аварійне освітлення, яке забезпечує 5% робочого освітлення. Стеля, стіни пофарбовані в світлі кольори. Для контролю освітленості використовують люксметр моделі Ю-116, вимірюють її один раз на рік. Як видно з таблиці всі показники відповідають нормі.

### **5.1.1.3 Захист від виробничого шуму і вібрації**

У лабораторії основним джерелом шуму є :

- витяжна шафа;
- периферійні пристрої.

Допустимі рівні звукового тиску і рівні шуму на робочих місцях відповідно до ДСН 3.3.6.037-99 приведені в табл.5.4.

Таблиця 5.4 – Допустимі рівні звукового тиску і шуму

Допустимі рівні звукового тиску і рівню звуку на робочих місцях в лабораторії 60 дБА. Фактичне значення рівню звуку в лабораторії складає 50 дБА, що відповідає ДСН.3.3.6.037-99.

### **5.1.1.4 Електромагнітні поля**

Працівники лабораторії, при роботі на ЕОМ, яка також знаходиться в лабораторії, піддаються впливу електромагнітних полів радіочастот. Установлені норми припустимої напруженості електромагнітного поля чи радіочастот на робочих місцях і в місцях можливого перебування персоналу відповідно до ГОСТ 12.1.006-84. Це досягається віддалення системних блоків від місця роботи а також заміною старих ЕЛТ моніторів на нові TFT монітори.

### 5.1.1.5 Електробезпека

Прилади в лабораторії живляться від двохфазної, електричної мережі змінного струму промислової частоти напругою 380/220 В з глухозаземленою нейтраллю.

Можливою причиною ураження людини електричним струмом в лабораторії може бути випадковий дотик до елементів приладів, які попали під напругу в результаті порушення ізоляції.

У лабораторіях підлоги передбачено антистатичне покриття (припустима напруженість електричного поля по ГОСТ 12.1.002-84 -20 кВ під час однієї години), повинний проводиться контроль аероіонізації повітря (оптимальний рівень  $1,5 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10$  в одному кубічному см повітря).

Безпечність експлуатації обладнання досягається системою організаційних заходів і засобів охорони людей від шкідливої і небезпечної дії електричного струму. Система забезпечує захист при нормальному і аварійному стані електрообладнання. Безпечність при нормальному режимі роботи обладнання забезпечується наступними заходами: недоступністю і подвійною ізоляцією струмопровідних частин, попереджувальною сигналізацією, зануленням корпусу, який проводить струм (забезпечує захист людей від ураження електричним струмом. Опір ізоляції 0,5 МОм). Вимір опору ізоляції проводиться два рази в рік. Для відключення приладів в аварійних ситуаціях передбачена кнопка аварійного відключення на розподільному щиті. В місцях вводу електричної енергії в лабораторію, знаходяться попереджувальні плакати. Опір петлі фаза-нуль контролюється приладом ИП 3-2М один раз в п'ять років в аварійному режимі. В аварійному режимі відбувається занулення з автоматичним відключенням.

При короткому замиканні струм перевищує  $I_{\text{ном}}$  в 3,5 разу, що відповідає вимогам ГОСТ 12.1.030-82.

## 5.2 Безпека в надзвичайній ситуації

### 5.2.1 Атестація робочого місця

Виконуючи НДР проводимо атестацію робочого місця в хімічній лабораторії. Карта умов праці на робочому місці наведена в таблиці 5.5.

Підприємство\_Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича  
 Виробництво \_\_\_\_\_ відділ 18, хімічна лабораторія  
 Дільниця \_\_\_\_\_ лаборант

Таблиця 5.5 – Карта умов праці на робочому місці

Сума значень факторів виробничого середовища, ( $\sum X_{\text{факт}}$ ) балів \_\_2.5

Розмір доплати за умови праці, % \_\_\_\_\_ 4

Відповідальний за заповнення карти \_\_\_\_\_ Маслікевич В. С.

Дата заповнення \_\_\_\_\_ 05.05.15

Робоче місце загалом відповідає нормам та в цілому може бути атестовано.

### 5.2.2 Пожежна безпека

При виконанні НДР в лабораторії використовувались такі горючі матеріали як папір, електроізоляція - тому приміщення відноситься до категорії «В» ОНТП 24-86, а робоча зона до класу П-Па.(ПУЕ)

До можливих причин виникнення пожежі при виконанні НДР відносяться:

- 1) коротке замикання при пошкодженні електричної мережі;
- 2) іскріння електричного обладнання;
- 3) прямий удар блискавки в споруду.

Будівлю, в якій знаходиться лабораторія, збудовано з негорючого матеріалу, II ступені вогнестійкості СНіП 2.01.02-85. При вході в лабораторію встановлений запобіжник і загальний вимикач освітлювальної мережі. Поверхня робочого столу покрита негорючим матеріалом. Батареї опалення розміщені далеко від лабораторних столів і місць можливого зіткнення з

пожежонебезпечним обладнанням. Для попередження можливого горіння всіх електричних приладів та обладнання, вони забезпечені плавкими захисниками. Для захисту від прямих ударів блискавки застосовується сітчастий блискавковідвід.

В цілях захисту від пожежі в хімічна лабораторія оснащена наступними засобами:

- ОУ-5 3шт.(вуглекислотні);
- сухий пісок;
- пожежна сигналізація.

В таблиці 5.6 проведено оцінку пожежо- і вибухонебезпечності хімічної лабораторії і визначити категорію по обладнанню блискавкозахисту згідно з СН 305–77.

Таблиця 5.6 – Показники пожежо– і вибухонебезпечності речовин та матеріалів. Класифікація виробництва пожежо– і вибухонебезпечності та влаштування блискавкозахисту

Основною причиною виникнення пожеж є недотримання техніки безпеки, а також несправності електроустаткування. З метою запобігання пожеж рекомендується регулярно робити профілактичні ремонти й огляди, а також регулярно проводити інструктаж. Можливі надзвичайні ситуації можуть виникнути лише внаслідок порушення цілісності електричних мереж та устаткування і можуть призвести до пожежі.

### 5.3.2. Безпека експериментальної частини

Найбільшу небезпеку для людини при роботі в хімічній лабораторії представляють:

1. Робота з несправними електричними приладами. При несправності електричних розеток і при роботі з несправними електроприладами існує небезпека враження електричним струмом.

2. Робота з механічним пресом. При невірному встановленні прес-форми, можливе пошкодження шматками металу, що відкололися. В цілях захисту встановлюється захисне скло.
3. Робота з свердлильною машиною:
  - Частини верстата і деталі, що обертаються;
  - Деталі, заготовки та їх осколки, стружка, а також інструмент, які вилітають.
  - Різальний інструмент;
  - Підвищена температура оброблюваних деталей та інструменту.
4. Робота з термошафою. Оскільки зразки окислюються при досить високих температурах, то є ймовірність отримати опіки. Саме тому, вивантаження та завантаження експериментальних зразків, виконується в захисних рукавицях спеціальними тримачами.

#### **5.2.4 Аналіз небезпеки об'єкта**

Оскільки в лабораторії присутні горючі та важкогорючі види пилю, тверді горючі і важкогорючі речовини та матеріали (в тому числі пил і волокна), речовини і матеріали, які здатні спалахнути при взаємодії з водою, киснем повітря або одне з одним, то даний об'єкт можна віднести до категорії В. А по класу пожежонебезпечних зон – П-Па.

Оскільки основна експериментальна частина в лабораторії полягає в дослідженні жаростійкості металу при досить високих температурах, то основною аварійною ситуацією, яка може виникнути в даній лабораторії є пожежа. Тобто однією із причин її виникнення може бути попадання розпечених зразків на підлогу чи іншу поверхню. Саме тому в експериментальній зоні встановлено спеціальний металічний стіл для вивантаження зразків, а підлога вкрита металічними листами.

Для ліквідації даної аварійної ситуації у лабораторії передбачені вогнегасники, а також ящики з піском. При виникненні пожежі в лабораторії

знаходяться два запасних виходи, розмір дверей  $L=0,8\text{м}$ , коридор  $1,1\text{м}$ , площадки  $1,2\text{м}^2$  та є план евакуації.

### 5.2.5 Оцінка захисних споруд за місткістю

В інституті працює близько 450 чоловік. Припустимо, що на території є 2 сховища з вихідними даними, що представлені в таблиці 5.7.

Таблиця 5.7 – Вихідні дані

1. Оцінюємо місткість сховищ за площею

2. Оцінюємо місткість сховищ за об'ємом

3. Оцінюємо можливості системи повітропостачання.

В режимі I повітрям можуть бути забезпечені:

для сховища № 1

для сховища № 2

В режимі II повітрям можуть бути забезпечені:

для сховища № 1

для сховища № 2

4. Визначаємо, скількох людей можуть забезпечити наявні аварійні запаси води:

для сховища № 1

для сховища № 2

Таблиця 5.8 – Підсумкова таблиця

Сховища здатні укривати працюючу зміну - 450 осіб. Оцінивши місткість сховищ за площею та за об'ємом, беремо найменші значення: у сховищі №1 можна укривати 320 осіб, а у сховищі №2 - 156 осіб. Як бачимо 450 осіб поміщаються у сховищах.

Об'ємно-планувальні рішення сховища відповідають вимогам СНіП.



Захисна споруда, дозволяє укрити всіх робітників найбільшої зміни (з наявністю резервних місць на 26 осіб).

Сховище дозволяє розмістити 496 службовців.

Для того щоб повністю забезпечити персонал водою на час укриття. В сховищі №1 не вистачає аварійного запасу води на 9 осіб, а у сховищі №2 на - 16 осіб.

Для повного забезпечення водою потрібно додатково поставити ємність: в сховище №1 на  $9 \cdot 3 \cdot 3 = 81$  л, в сховище №2 –  $16 \cdot 3 \cdot 3 = 144$ л.

## ВИСНОВКИ

Отже, в даній магістерській роботі було виконано наступне:

- Проведено експериментальний блок по досліджено закономірностей процесів, що протікають в системі метал - двоатомний газ.
- Експериментально було встановлено виникнення термодинамічних коливань, що в подальшому було підтверджено теоретично.
- Розроблено математичну модель процесу окиснення заліза при підвищених температурах. На основі даної моделі було підтверджено багатоваріантний характер окиснення заліза. Амплітуда коливань температури в досліджуваній області, а саме при температурі 700°C складає близько 20 °C, що є допустимим для стабільності оксидної плівки.
- В результаті комп'ютерного розрахунку було встановлено кінетичні параметри топохімічних процесів в сукупності декількох паралельно-послідовних реакцій.
- На основі використання системи нечіткого логічного виведення було визначено, що при підвищенні температури процесу до 1000 °C, відбувається катастрофічне окиснення металу за рахунок різкого руйнування оксидної плівки.
- Дану методологію досліджень можна використовувати, для аналізу поведінки інших нежаростійких металів, типу нікель, хром, цирконій, що в подальшому сприяє створенню багатокомпонентних порошкових систем, котрі будуть максимального стійкими до впливу зовнішніх чинників.
- Проведено атестацію робочого місця та запропоновано заходи щодо покращення умов праці на робочому місці.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Пригожин И. Порядок изхаоса: Новый диалог человека с природой [Текст] / И. Пригожин, И. Стенгерс; пер. с англ. - М.: Прогресс, 1986. - 432 с.
2. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах [Текст] / Г. Николис, И. Пригожин. - М.: Мир, 1979. - 512 с.
3. Хакен Г. Синергетика: иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах [Текст] / Г. Хакен. - М.: Мир, 1985. - 423 с.
4. Эбелинг Б. Образование структур при необратимых процессах [Текст] / Б. Эбелинг. - М.: Мир, 1979. - 279 с.
5. Эйген М. Самоорганизация материи и эволюции биологических макромолекул [Текст] / М. Эйген. - М.: Мир, 1973. - 287 с.
6. Костецкий Б.И. Поверхностная прочность материалов при трении [Текст] / Б.И. Костецкий, И.Г. Носовский, А.К. Караулов и др. - Киев: Техніка, 1976. - 296 с.
7. Бершадский Л.И. Структурная термодинамика трибосистем [Текст] / Л.И. Бершадский. - Киев: О-во "Знание" УССР, 1990. - 32 с.
8. Носовский И.Г. Влияние газовой среды на износ металлов [Текст] / И.Г. Носовский. - Киев: Техніка, 1968. - 181 с.
9. Радомысельский И.Д. Принципы создания металлокерамических конструкционных материалов [Текст] / И.Д. Радомысельский // - В кн.: Тр. I Междунар. конфер. по порошковой металлургии. - Дрезден, 1969, вып 2. - С.37.1-37.7.
10. Радомысельский И.Д. Порошковые конструкционные материалы [Текст] / И.Д. Радомысельский, Н.И. Щербань. - Киев: Знание, 1983. - 175 с.
11. Федорченко И.М. Композиционные печенные материалы [Текст] / И.М. Федорченко, Л.С. Пугина. - Киев: Наукова думка, 1980. - 404 с.

12. Носовский И.Г. О роли кристаллического строения при трении и схватывании металлов [Текст] / И.Г. Носовский, И.Г. Исаев, Б.И. Костецкий // Докл. АН СССР. - 1971. - Т. 198, №1. - С. 78 - 82.

13. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах [Текст] / Б.И. Костецкий - Киев: Техника, 1970. - 396 с.

14. Костецкий Б.И. Износостойкость деталей машин [Текст] / Б.И. Костецкий - Москва - Киев: Машгиз, 1950. - 168 с.

15. Любарский И.М. Металлофизика трения [Текст] / И.М. Любарский, Л.С. Палатник. - М.: Металлургия, 1976. - 176 с.

16. Подчерняева И.А. Структура и свойства композиционных электроискровых, лазерных и магнетронных покрытий из материала AlN-TiB<sub>2</sub> [Текст] / И.А. Подчерняева, А.Д. Панасюк, В.А. Лавренко и др. // Порошковая металлургия, 2001. - №9/10. - С.69-77.

17. Медведев Е.М. Влияние степени разряджения на износ стали в среде CO<sub>2</sub> [Текст] / Е.М. Медведев, Ф.И. Волобуев, И.М. Любарский и др.; в сб. Поведение материалов в условиях вакуума и низких температур, ФТИНТ АН УССР, Харьков, 1972. - С.26-29.

18. Веркин Б.И. Трение в среде CO<sub>2</sub>. Обзор [Текст] / Б.И. Веркин, Е.М. Медведев, А.А. Гусяков. - Харьков, 1975. - 42 с.

19. Вершинин Д.С. Низкотемпературное азотирование титана и его сплавов в плазме самостоятельного дугового разряда низкого давления [Текст] / Д.С. Вершинин, Т.Н. Вершинина, Ю.Р. Колобов и др. // Материалы 8-ой Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом» (ВИТТ-2009). - Минск, 2009 - С.160-162.

20. Смолякова М.Ю. Исследование трибологических свойств титановых сплавов ВТ-6 и ВТ-16 после высокотемпературного азотирования [Текст] / М.Ю. Смолякова, Д.С. Вершинин, Ю.Р. Колобов // Тез. докл. 49 Междунар. конф. «Актуальные проблемы прочности». - Киев: НАНУ, 2010. - С.273.

21. Подчерняева И.А. Модель формирования и свойства электроискровых керамических покрытий для вакуумных узлов трения [Текст] / И.А. Подчерняева, А.Д. Панасюк, Г.А. Фролов и др. // Труды третьей Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий». - Крым: ИПМ НАН Украины, 2004 – С. 48-49.

22. Оликер В.Е. Износо- и жаростойкие детонационные покрытия на основе алюминидов титана и титана [Текст] / В.Е. Оликер, В.Л. Сыроватка, Е.Ф. Гречишкин и др. // Труды третьей Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий». - Крым: ИПМ НАН Украины, 2004 – С. 323.

23. Лисовский А.Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах [Текст] / А.Ф. Лисовский. - Киев: Наукова думка, 1984. - 256 с.

24. Kingery W.D., Densification during sintering in the presence of a liquid phase: I. Theory [Текст] / W.D. Kingery // J. Appl. Phys. - 1959. - Vol. 30, №3. - P.301-306.

25. Kingery W.D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase: II. Experimental [Текст] / W.D. Kingery W.D., M.D. Narasimhan // J. Appl. Phys. – 1959. - 30, №3. - P.307-312.

26. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах [Текст] / Ю.В. Найдич. - Киев Наукова думка, 1972. - 196 с.

27. Кислый П.С. Спекание тугоплавких соединений [Текст] / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова. - Киев: Наукова думка, 1980. - 168 с.

28. Frenkel J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension [Текст] / J. Frenkel // J. Phys. (Moscow). - 1945, №9. - P. 385-391.

29. Френкель Я.И.  
Вязкоетечение кристаллических тел под действием поверхностного натяжения [Текст] / Я.И. Френкель // ЖЭТФ. – 1946, №16. - С.29-34.
30. Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков [Текст] / В.В. Скороход, С.М. Солонин. М:Металлургия, 1984.-159с.
31. Пинес Б.А. О спекании (в твердой фазе) [Текст] / Б.А. Пинес // ЖТФ. – 1946, №16. - С.737-745.
32. Kuczynski G.C. Self-diffusion in sintering of metallic particles [Текст] / G.C. Kuczynski // J. Metals. – 1949, - №2. - P.169-177.
33. Гегузин Я.Е. Физика спекания [Текст] / Я.Е. Гегузин - М: Наука, 1967.-360с.
34. Скороход В.В. Реологические основы теории спекания [Текст] / В.В. Скороход. - Киев: Наукова думка, 1972. - 149 с.
35. Скороход В.В. развитие идей Я.И. Френкеля в современной реологической теории спекания [Текст] / В.В. Скороход // Порошковая металлургия. - 1995. - №9/10. - С.36-43.
36. Солнцев В.П., Скороход В.В, Солнцева Т.А. Коллективные процессы при реакционном спекании с участием жидкой фазы [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.А. Солнцева // Порошковая металлургия, 2010.- №3/4.- С. 22 - 29.
37. Копелович Б.Л. О горении безгазовой смеси в узком цилиндрическом канале [Текст] / Б.Л. Копелович // Физика горения и взрыва. - 1995. - Т.31, №5. - С.65-70.
38. Углов А.А.  
Моделирование нестационарного движения фазовых границ при воздействии потоков энергии на материалы [Текст] / А.А. Углов, Ю.И. Смуров, А.М. Ланин А.М / Теплофизика высоких температур. - 1989. - Т.27, №1.- С.87-93.

39. Солнцев И.П., Скороход В.В., Баранов В.Л. Модель автоколебательной топохимической реакции в открытой системе металл - двухатомный газ // Доп. НАНУ - 2001- №12 - С. 83-87.

40. Солнцев В.В., Скороход В.В., Фролов Г.А., Боровик В.Г., Солнцева Т.А. Процессы нелинейного взаимодействия и динамика топохимических реакций при высокотемпературном окислении пористых металлов // Труды Междунар. междисциплинарного симпозиума «Фракталы и прикладная синергетика» (ФиПС-03).- Москва: Изд-во МГОУ, 2003.- С. 40-43.

42. В. Дьяконов. MATLAB 6: УЧЕБНЫЙ КУРС: Питер, 2001. - 592 с.

43. Дьяконов В. П., Круглов В. В. Математические пакеты расширения MATLAB: Питер, 2001 – 488 с.

43. Методичні вказівки до розділу «охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях» в дипломних проектах і роботах для спеціалістів і магістрів хіміко-технологічного факультету та факультету біотехнології та біотехніки. / Уклад.: А Т. Орленко, Н А Праховнік, Ю.О. Полукаров – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – 42 с.

44. Безпека життєдіяльності. Методичні вказівки до виконання практик., інд. Робіт та ДКР. К.: КПІ. – 2007. – 120 с [Текст].

45. Вісловух А.М. Охорона праці користувачів персональних комп'ютерів (ПК): Навчальний посібник.– К.: ІПК ДСЗУ, 2007. – 55с. (див. додаток).

46. Державні санітарні правила і норми роботи з візуальними дисплейними терміналами електронно-обчислювальних машин (ДСанПіН 3.3.2.007-98). – К., 1998.

47. Основи охорони праці [Текст]. Підручник, 2–е видання, доповнене та перероблене./ За ред. К. Н. Ткачука – К.: Основа. 2011. – 480 с.

48. Метрологическое обеспечение безопасности труда [Текст]. В 2 т. /Под ред. И. Х Сологына. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 256 с.

49. Вредные химические вещества. [Текст]: Справ, изд. / А. Л. Бандман. Под ред. В. А. Филова и др. – Л.: Химия, 1989. – 595 с.

50. Долин П. А. Справочник по технике безопасности [Текст]. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 824 с.