

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація містить: 107 сторінок, 35 рисунків, 20 таблиць, 2 додатків, 33 джерел.

Мета і завдання робіт. Досліджувалася взаємодія поверхні кобальту з активними молекулярними газами, які призводять до корозійних явищ в межах додифузійних процесів в екстремальних умовах експлуатації, при надвисоких температурах.

Об'єкт досліджень. Комп'ютерно-інтегрована система моделювання окиснення пористого кобальту в неізотермічних умовах.

Предмет досліджень. Розробка комп'ютерно-інтегрованої системи досліджень у системі тверде тіло-газ (в якості твердого тіла – кобальт), в умовах екстремально високих температур.

Методи дослідження. Під час дослідження процесів високотемпературного окиснення пористого кобальту було проведено експериментальне дослідження процесу, запропонована і вирішена модель механізму, написаний програмний продукт з використанням пакету JavaFx, а також розроблений стартап-проект. Використовувався системний підхід, емпіричний та теоретичний методи (спостереження, вимірювання, моделювання, прогнозування, перевірка прогнозу).

КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНА ТЕХНОЛОГІЯ, МОДЕЛЮВАННЯ, ІДЕНТИФІКАЦІЯ, ЧИСЕЛЬНІ МЕТОДИ, ПОРИСТИЙ КОБАЛЬТ, ОКИСНЕННЯ, НЕІЗОТЕРМІЧНІ УМОВИ.

ABSTRACT

The master's thesis contains: 107 pages, 35 drawings, 20 tables, 2 applications, 33 sources.

Purpose and tasks of work. Design and simulation of a computer-integrated system for modeling the high-temperature oxidation of porous cobalt. The interaction of the cobalt surface with the active molecular gases was investigated, leading to corrosion phenomena within pre-diffusion processes in extreme conditions of operation, at extremely high temperatures.

Object of research. Computer-integrated system for simulation of porous cobalt oxidation under non-isothermal conditions.

Subject of research. Development of a computer-integrated research system in solid-gas (cobalt-solid) under extremely high temperatures.

Research Methods. During the study of the processes of high-temperature oxidation of porous cobalt, an experimental study of the process was carried out, a model of the mechanism was proposed and solved, a software product was written using the JavaFx package, and a startup project was developed. A systematic approach, empirical and theoretical methods (observation, measurement, modeling, forecasting, forecasting verification) were used.

COMPUTER-INTEGRATED PROCEDURE, MODELING, IDENTIFICATION, NUMERICAL METHODS, POROUS COBALT, OXIDATION, NON-ISOTHERMAL CONDITIONS.

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 107 страниц, 35 рисунков, 20 таблиц, 2 приложений, 33 источников.

Цель и задачи работы. Разработка и моделирование компьютерно-интегрированной системы для моделирования процесса высокотемпературного окисления пористого кобальта. Исследовалась взаимодействие поверхности кобальта с активными молекулярными газами, приводит к коррозионных явлений пределах додиффузийных процессов в экстремальных условиях эксплуатации, при сверхвысоких температурах.

Объект исследований. Компьютерно-интегрированная система моделирования окисления пористого кобальта в неизотермических условиях.

Предмет исследований. Разработка компьютерно-интегрированной системы исследований в системе твердое тело-газ (в качестве твердого тела - кобальт), в условиях экстремально высоких температур.

Методы исследований. Во время исследования процессов высокотемпературного окисления пористого кобальта было проведено экспериментальное исследование процесса, предложена и решена модель механизма, написанный программный продукт с использованием пакета JavaFx, а также разработан стартап-проект. Использовался системный подход, эмпирический и теоретический методы (наблюдение, измерение, моделирование, прогнозирование, проверка прогноза).

КОМПЬЮТЕРНО-ИНТЕГРИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ,
МОДЕЛИРОВАНИЕ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ, ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ,
ПОРИСТЫЙ КОБАЛЬТ, ОКИСЛЕНИЕ, НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ.....	5
ВСТУП.....	6
1. РОЗВИТОК ТЕОРЕТИЧНИХ ОСНОВ ДОСЛІДЖЕННЯ НЕРІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІВ ОКИСНЕННЯ ПОРИСТОГО КОБАЛЬТУ.....	8
1.1 Сполуки кобальту та їх роль при створенні сучасних конструкційних матеріалів.....	8
1.2 Особливості корозійного руйнування металів.....	12
1.4 Способи захисту від корозії.....	15
1.4 Хімічна корозія металів.....	18
1.5 Кінетика хімічного окислення кобальта.....	23
1.6 Математичне моделювання окиснення кобальта.....	27
1.7 Постановка задачі.....	28
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОКИСНЕННЯ ПОРИСТОГО КОБАЛЬТУ.....	29
2.1 Експериментальні методи дослідження термокінетики реакційних процесів.....	33
2.2 Методологія проведення експерименту.....	33
2.3 Результати проведення термокінетичних реакційних процесів.....	38
3 ТЕРМОКІНЕТИЧНІ МОДЕЛІ МЕХАНІЗМІВ НЕРІВНОВАЖНИХ ТОПОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ОКИСНЕННЯ ПОРИСТОГО КОБАЛЬТУ.....	40
3.1 Особливості топохімічних реакцій.....	40
3.2 Вплив температури на процеси окиснення металів.....	43
3.3 Комп'ютерне моделювання процесів окиснення кобальта.....	44
3.4 Механізми процесів розкладу оксиду кобальта.....	45
3.3 Вибір чисельних методів розв'язання термокінетичних моделей.....	47
4 КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНА ТЕХНОЛОГІЯ НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСІВ ОКИСНЕННЯ ПОРИСТОГО КОБАЛЬТУ.....	54
4.1 Комп'ютерно-інтегрована технологія як реалізація системного підходу до досліджень.....	54
4.2 Технічне завдання на розроблення програмного забезпечення.....	56
4.3 Структура та характеристики програмного забезпечення.....	57
5 РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ.....	61
5.1 Резюме: інноваційність ідеї, об'єкт дослідження, мета стартапу, тип цінності інноваційної розробки.....	61
5.2. Аналіз внутрішнього та зовнішнього середовища стартапу.....	63

5.3 Ключові фактори успіху проекту за методом Шонфільда.....	66
5.4 Розрахунок основних техніко-економічних показників проекту.....	69
5.5 Використання стартап проекту, карта бізнес процесів.....	74
ВИСНОВКИ.....	80
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	81
ДОДАТОК А.....	85
ДОДАТОК Б.....	89

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

$[O]$ – концентрація атомарного кисню, моль/м³;

$[O_2]$ – концентрація молекулярного кисню, моль/м³;

$\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4, \mu_6$ – термокінетичні константи, м³/моль та м³/мольс для реакцій першого та другого порядків відповідно;

$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ – константи швидкостей відповідних реакцій, 1/с та м³/моль для реакцій першого та другого порядків відповідно;

k_T, k_{T0} – термокінетичні константи, моль/м³с та Дж/сК відповідно;

T – температура, °С;

T_0 – початкова температура системи, °С ;

$H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, H_6$ H_1, H_2, H_3, H_4, H_5 – ентальпії відповідних реакцій розкладу оксидів кобальта, кДж;

$S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6$ – ентропії відповідних реакцій розкладу оксидів кобальта, Дж;

ΔG – енергія Гібса, Дж;

ГЕ – Гальванічний елемент;

ЕОМ – електронно обчислювальна машина;

НАНУ – Національна академія наук України;

ВСТУП

Актуальність теми. Однією з ключових проблем в промисловості, проблема подовження використання будь-яких деталей і механізмів з мінімальними фінансовими витратами протягом роботи підприємства. Для вирішення даної проблеми у наш час широко застосовують елементи, що виготовляються з жароміцних фероїдних сплавів. На даний момент розроблено безліч методів і технологій нанесення захисних покриттів, в основі яких використовують фероїдну сім'ї. Методи відрізняються природою, структурою, хімічним складом, а також функціональними властивостями. Відомо, одним з ключових гравців на теренах жароміцних сплавів є кобальт. Застосування, вивчення фізико-хімічних зностійких покриттів, на основі кобальту, потребує глибокого дослідження та вивчення. Стійкість сплавів, які застосовуються в хімічному машинобудуванні та споріднених галузях, визначається однорідністю сплаву і його складом, а також властивостями його компонентів. Від правильного вибору складу захисних сплавів залежить ефективність роботи.

Мета і завдання робіт. Розробка комп'ютерно-інтегрованої системи для моделювання процесів високотемпературного окиснення пористого кобальту з метою дослідження механізмів взаємодії поверхні кобальту з активними молекулярними газами, корозійних явищ в межах додифузійних процесів в екстремальних умовах експлуатації, при надвисоких температурах.

Об'єкт досліджень. Комп'ютерно-інтегрована технологія моделювання окиснення пористого кобальту в неізотермічних умовах.

Предмет досліджень. Розроблення комп'ютерно-інтегрованої системи досліджень у системі метал-газ (в якості металу – кобальт), в умовах екстремально високих температур.

Методи дослідження. Під час дослідження процесів високотемпературного окиснення пористого кобальту було використано системний підхід, емпіричний та теоретичний методи (спостереження, вимірювання, моделювання, прогнозування, перевірка прогнозу).

1. РОЗВИТОК ТЕОРЕТИЧНИХ ОСНОВ ДОСЛІДЖЕННЯ НЕРІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІВ ОКИСНЕННЯ ПОРИСТОГО КОБАЛЬТУ

1.1 Сполуки кобальту та їх роль при створенні сучасних конструкційних матеріалів

Кобальт знаходить своє широке застосування в промисловості, медицині та сільському господарстві, що пов'язано з унікальними і потрібними властивостями цього металу і його сплавів.

У чистому вигляді кобальт застосовується відносно мало: тільки у вигляді радіоактивного в промисловій γ -дефектоскопії і γ -терапії та для виготовлення вимірювальних приладів.

Близько 80% кобальту витрачається на отримання надтвердих, жароміцних, зносостійких сплавів і інструментальних, а також надсильних магнітів. Такі сплави широко застосовуються в машинобудуванні, в ракетобудуванні, авіаційній техніці, атомної та електротехнічної промисловості [1].

В якості легуючого елемента кобальт застосовується в рамках виробництва вольфрамів швидкорізальних інструментальних сталей, які володіють великою міцністю, а також забезпечують надвисокі швидкості механічної обробки. Ріжуча здатність інструментальних сталей пропорційна вмісту в них кобальта і може досягати до 13%. Добавки кобальта до молібденових сталей допомагають покращити їх ріжучі властивості. Присутність кобальта в швидкорізальних сталях не збільшує їх твердість, але при цьому відбувається процес зрушення температури початку втрати твердості до 600 °C, в той час як у звичайної сталі вона спадає до 200 °C.

Кобальтові сплави, відомі як стеліти, що містять до 30% Co, а також кремній і вуглець, вольфрам, застосовують для наплавлення на інструменти і частини машин (без наступної термічної обробки) з метою підвищення властивостей, які впливають на зносні якості [2].

Кобальт в якості легуючого елемента широко використовується у виробництві каропрочних сталей, а також жароміцних кобальтових сплавів. Деформуючі кобальтові сплави системи Co-Cr-Ni-Mn, що містять до 50% Co, мають високий опір в термічній зоні і тривало обробляються тиском. Загальна кількість легуючих елементів в таких сплавах може досягати 8-9, а їх вміст складає від 10% до 25% всього сплаву. Температурна межа застосування жароміцних сталей становить 800-850 °C, а сплавів на кобальтової основі - більше 1000 °C і вище.

Наступна група сплавів, у виробництві яких широке застосування знаходить кобальт, це тугоплавкові жароміцні сплави, одержувані металокерамічним способом на основі карбідів, вольфраму, цирконію, силіцидів, боридів титану, ніобію, танталу і ванадію. Особливістю цих сплавів є високий вміст в них кобальту і нікелю, що застосовуються для зв'язки. Зазвичай ці сплави застосовують до температури 1050-1100 °C.

Великий інтерес для атомної промисловості в якості конструкційного матеріалу ядерних реакторів є нержавіючі сталі з низьким вмістом кобальту, близько (<0,05%).

Кобальт знаходить широке застосування для отримання магнітних матеріалів з високою магнітною проникністю, а також сплавів для постійних магнітів (сплави кобальту з платиною, залізом; сплави на основі кобальту, леговані нікелем, алюмінієм, міддю, самарієм, лантаном, титаном, церієм). Введення в сплави добавок кобальту в кількості 0,5% - 4,0% сприяє зменшенню величини зерна, завдяки чому зростає опорна сила (опір розмагнічування) і залишкове намагнічування. Промислові сплави для магнітів типу «Алніко» містять кобальт, нікель, алюміній, інше залізо [3].

Окремі сплави включають також мідь і титан:

Таблиця 1.1 - Промислові сплави для мігнітів типу «Алніко»

Сплави «Алніко» мають високу опорну силу і магнітну енергією. Часто ці сплави застосовують при виготовленні генераторів, магнітних підшипників і електродвигунів з постійними магнітами.

Зовнішні електрони сім'ї фероїдів, а також їх ізольованих атомів мають однакову будову $4s^2$. При збільшенні заряду ядра атом у цих елементів добудовується $3d$ -підрівнем, ступінь заповнення якого майже не впливає на розміри атомів та йонів. Найбільш типовими для них є ступені окиснення +2, а також +3. У феруму ступінь окиснення +3 більш стійкий, ніж +2, оскільки у даному випадку атом феруму набуває стійку енергетично вигідну $d5$ -електронну конфігурацію. У Кобальта стійкими є сполуки як у ступені окиснення +2, так і +3. Для Нікелю найбільш характерним ступенем окиснення є +2. Для Феруму відома ступінь окиснення +6, яка не характерна для кобальта і нікеля.

Треба сказати, що при утворенні оксидів ентропія завжди менша від нуля, що значить з приростом температури буде зростати енергія Гіббса. Тобто, при підвищенні температури рівновага реакцій поступово просувається в бік вихідних речовин і при умові достатньо високих температур, кожен оксид металу розкладається на метал і кисень.

Для основних (не благородних) металів, які працюють за висиком або екстремальних температур, питання газової високотемпературної корозії є неймовірно важливим. Між температурою дисоціації та контактом з повітрям виникає так звана плівка оксиду. Якщо плівка суцільна то корозія

сповільнюється, а якщо пориста то дана плівка не захищає від корозії в потрібній мірі.

Раніше вважалося, що атоми металу шляхом дифузії доставляються на поверхню і там взаємодіють з киснем (тобто ріст плівки відбувається зовні), або молекули кисню дифундують всередину плівки через оксид, окиснюючи метал всередині – тоді зона росту знаходиться всередині металу. За сучасними уявленнями, дифузія нейтральних атомів та молекул в твердій фазі є процес мало ймовірний. Власне сучасні погляди на механізм газової корозії дещо інші (рисунок 1.1). Ліворуч – іонна складова електропровідності плівки, більше відома як катіонна, плівка росте ззовні. Праворуч – плівка росте з середини з характерною аніонною провідністю [4].

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

Електрони на дану реакцію беруться безпосередньо з оксидної плівки, куди вони генеруються через окиснення металу на внутрішній поверхні:

Рисунок 1.1 - Схема приросту оксидної плівки в процесі газової корозії за електрохімічним механізмом

На зовнішній поверхні утворюються іони кисню, а на внутрішній – іони металу. Вони повинні контактувати, щоб утворити оксид. Якщо плівка краще проводить іони металу, то вони зустрічаються поблизу зовнішньої поверхні і ріст відбувається ззовні. Якщо кращими носіями заряду є аніони кисню – зустріч відбувається у середині.

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 і електроліту (за рахунок іонної провідності), і зовнішнього кола, за допомогою якого переносяться електрони.

З точки зору розглянутої моделі, швидкість корозії буде визначатися швидкістю найбільш повільного процесу – тобто переносу електронів або аніонів. Тому добрі захисні властивості буде 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 доволі товсті шари окислини, які є продуктом так званої газової корозії [5].

1.2 Особливості корозійного руйнування металів

Корозія металів – це руйнування металів та сплавів під час їх взаємодії з навколишнім середовищем. Продуктами корозії є оксиди, солі або гідроксиди, які містять атоми металів з позитивним ступенем окиснення. Енергія Гіббса утворення продуктів корозії – величини від'ємні, а енергія Гіббса утворення металів у вільному стані рівна нулю, а тому перетворення металів на їх сполуки супроводжується зменшенням енергії Гіббса ($\Delta G < 0$) і відбуваються довільно. Відомо, причина корозії - термодинамічна нестабільність металів у вільному стані у навколишньому середовищі. За характером руйнування металів розрізняють наступні типи корозії:

- Рівномірна корозія, яка рівномірно охоплює всю поверхню металу.
- Місцева корозія – зосереджена на окремих ділянках поверхні металу. Місцеву корозію за виглядом її корозійних участків поділяють на точкову, плямисту, та найбільш небезпечну – пітингову корозію, коли осередки корозії мають вигляд булавочних уколів.
- Транскристалітна корозія – проходить крізь всі кристаліти.
- Міжкристалітна корозія – уражає метал на межі між його кристалітами.
- Селективна корозія – зазвичай уражає один з компонентів сплавів, рідше декілька.

Швидкість корозії залежить від характеру обробки поверхні конструкції. Експериментально встановлено, що гладка поверхня в порівнянні з грубою шершавою володіє більшою стійкістю до корозійних процесів. На гладкій поверхні менше різних дефектів (зазорів, подряпин, вм'ятин, тощо) які можуть служити джерелами корозії. Наприклад, поверхні грубо оброблені різцем, часто підлягають більш сильній корозії, так як до поверхні металу, що лежить в поглибленні, поступає менше кисню, чим до виступаючих ділянок. В зв'язку з цим при роботі в нейтральних або лужних середовищах, коли процес відбувається з кисневою деполяризацією, на ділянках де присутня більша концентрація кисню(гребенях) потенціал буде більш позитивний, ніж на ділянках з меншою концентрацією кисню (поглибленнях). Внаслідок диференціальної аерації виникає корозійний елемент. Саме тому для забезпечення більшої корозійної стійкості необхідно як можна якісніше обробляти поверхню металів [5, 6].

Сплави, які застосовуються в хімічному машинобудуванні в якості конструкційних матеріалів, в основному, однофазні або гомогенні. Їх стійкість визначається однорідністю сплаву і його складом, а також хімічними властивостями його компонентів. При легуванні металу атомами другого металу, який не кородує в даному агресивному середовищі, за умови, що компоненти утворюють твердий розчин і у сплаві немає помітної дифузії, отриманий сплав стає хімічно стійким тільки при певному співвідношенні

компонентів сплаву. Ці співвідношення для двохкомпонентних твердих розчинів визначаються правилом порогів стійкості (або правилом $n/8$) твердих розчинів і показує залежність між концентрацією твердого розчину і його корозійною стійкістю. Дане правило полягає в тому, що якщо до металу А, який кородує в даному агресивному середовищі, добавляти все більшу і більшу кількість металу Б, який не кородує в цьому середовищі і утворює з металом А безперервний ряд твердих розчинів, то захисна дія більш благородного (легуючого) компоненту Б проявляється не поступово, а стрибкоподібно при певних кількостях доданого компоненту Б. Ці кількості складають $1/8$, $2/8$, ..., $7/8$ атомної долі, в загальному випадку $n/8$ (де n - ціле число від 1 до 7), що відповідає 12,5%; 25%; ..., 87,5% атомних. При досягненні потрібного вмісту благородного металу, який називається порогом стійкості, потенціал сплаву стрибкоподібно зростає. Захисна дія більш стійкого компоненту пояснюється виникненням на поверхні сплаву бар'єру з атомів цього компоненту.

Наука про корозію і захист металів вивчає взаємодію металів з навколишнім середовищем, вивчає механізм даної взаємодії.

Значення корозійних досліджень визначається трьома аспектами.

Перший аспект - економічний. На меті даного аспекту є зменшення фінансових втрат в результаті корозійних процесів.

Другий аспект - підвищення надійності обладнання, яке в результаті корозійних процесів може частково або повністю виходити з ладу. Наслідком будуть катастрофічні для виробництва та персоналу.

Третім аспектом є збереження металевих фондів. Світові ресурси металів обмежені. Виробництво нових металевих продуктів натомість втрачених через корозійні процеси веде насамперед до зменшення світових запасів металевих руд.

Корозійне руйнування металів проявляється через характерні особливості:

1. Руйнування завжди починається на поверхні металу, а потім поширюється вглиб металу.

2. Руйнування часто приводить до візуальної зміни металу. Поверхня металу перестає бути гладкою, видніються зруйновані ділянки. Зазвичай це випуклі точки, а також несиметричні заглиблення.

Варто розуміти, що поняття «корозійна стійкість» не має ідеального значення. Метал корозійно стійкий в одних умовах може бути зовсім не стійкий в інших умовах. Так, наприклад хром стійкий в простій воді, але зовсім не стійкий в концентрованій сірчаній кислоті.

Кількісна та якісна оцінки корозійної стійкості має досить таки відносне значення і обраховується для конкретно досліджених умов перебування металів.

1.4 Способи захисту від корозії

Корозія завдає неймовірно великої шкоди народному господарству. Приблизно 10% - 15% щорічного видобутку металевої руди йде на поновлення втрат внаслідок корозійних процесів. Шкода від корозії це не тільки втрати металу в наслідок корозії. Достатньо виникнення невеличкої дірочки в захисному покритті і у паровому котлі, приладі чи хімічному устаткуванні і весь прилад, споруда стають непридатними до експлуатації. Крім того, внаслідок корозійних явищ металічні сплави втрачають такі якості, як міцність, змінюються розміри деталей, пластичність, магнітні властивості, а також погіршуються їх електричні властивості, порушується герметичність апаратів тощо. Саме тому важливою задачею є захист металів від корозійних процесів.

В залежності від корозійних процесів, умов в яких відбувається корозія та перебігу процесу використовують різні способи захисту від корозії. Вибір способу визначається його ефективністю в конкретних умовах, а також економічною складовою при виборі.

Корозія металічних виробів починається завжди з їх поверхні, саме тому найважливішим аспектом при захисті металічних виробів є покриття, яке наносять поверх металу. Розрізняють наступні захисні покриття:

- неметалічні покриття, до яких відносять фарби, емалі, мастила, лаки тощо.

- хімічні покриття, які використовуються для обробки металу різними хімічними реагентами. Внаслідок такого підходу утворюються погано розчинні, непрозорі, стійкі до корозійних явищ сполуки. За своїм складом захисні покриття поділяють на фосфатні, хроматні, оксидні тощо. Оксидуванням називається процес створення захисного оксидного покриття. Найкращим захисником для кобальта та його сплавів є утворена оксидна плівка. Для стримання корозійних процесів, застосовують її фосфатування, яке полягає в утворенні на поверхні металічних виробів плівки оксиду-кобальта, яка в свою чергу прекрасно справляється в екстремальних умовах роботи.

- металічні покриття, тобто сплав певних металів на поверхні металічного виробу. Коли потенціал металу, яким покривають металічний виріб більший від потенціалу самого виробу то таке покриття називають катодним. Яскравим прикладом катодного покриття металу, є покриття з нікелю, срібла, міді тощо. Внаслідок пошкодження катодного покриття утворюється корозійний ГЕ, в якому виріб є анодом і руйнується, а метал покриття, наприклад мідь – катодом, в середині якого відбувається відновлення кисню або йонів H^+ чи атомів гідрогену у складі води. Катодне покриття захищає виріб від корозії, але тільки тоді коли на поверхні немає шпор, або механічних дефектів.

Потенціал анодного покриття менший за потенціал металу, який використовувався при створенні виробу. Механічні ушкодження анодного покриття дозволяють металу виробу ставати катодним корозійним ГЕ і тому процес руйнування не відбувається. Прикладом анодного покриття на сталевих виробках є покриття з цинку, хрому тощо [7].

Рисунок 1.2 – Схеми катодного і анодного покриття

Легування металів. Під час процесу легування металів у склад вводять компоненти, які підвищують корозійну стійкість сплаву. Прикладом таких компонентів є – хром, нікель, кобальт, вольфрам тощо.

Зміна складу навколишнього середовища з метою зменшення його агресивності.

Крім цього, застосовують так звані інгібітори корозії. Інгібіторами корозії називають речовини, коли після незначної їх добавки в сплав різко зменшується корозійний вплив на виріб. Зменшується швидкість корозії металів та сплавів. Такий процес відбувається за рахунок того, що на поверхні виробу вони утворюють захисну плівку, яка дозволяє ізолювати метал, що його активність спадає. Як інгібітори корозії можуть використовуватись певні неорганічні хромати, фосфати, а також органічні альдегіди, аміни. Такий спосіб використовують тільки тоді, коли металічні вироби використовуються в обмеженому об'ємі агресивних розчинів, наприклад, у деяких хімічних апаратах, системах нагрівання, парових котлах.

Електрохімічний захист металів, який поділяють на катодний та протекторний захисти. При протекторному захисті металічний виріб покривають листами більш активного металу. Якщо до сталевого корпусу трубопровода або судна приєднати цинкову пластину, у корозійному ГЕ корпус трубопровода або судна буде виконувати катодну роль, а саме тому вони не збудуть зазнавати корозійного впливу. В такому випадку буде окиснюватись вибраний протектор, цинкова пластина, яка виступає в ролі анода. Оскільки потенціал заліза більший від потенціалу цинка.

Рисунок 1.3 – приклад протекторного захисту трубопровода і судна.

При катодному захисті виріб або будь-який металічний елемент приєднується до так званого – негативного полюса джерела постійного струму. У якості анода використовують графітові пластини, які закопують у ґрунт або занурюють у розчих, а також частинки заліза (рейка, лист, металічний лом). Такий підхід дозволяє накопичувати електрони, які утримують катіони металу Me^{n+} на поверхні металічного виробу [8, 9].

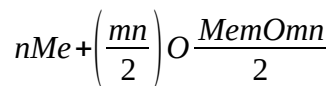
Рисунок 1.4 – приклад катодного захисту трубопровода.

1.4 Хімічна корозія металів

Хімічною корозією металу називають самовільну взаємодію металу з корозійним середовищем при якому окислення металу і відновлення окислювача відбувається паралельно, у одному акті і просторово вони не розділені. Цей тип корозії має місце при взаємодії металу з сухими газами(продуктами спалювання пального, повітрям і іншими) і рідких електrolітів(бензин, нафта) і є хімічною реакцією рідкого, або газового середовища(або їх компонентів, які виявляють окислювальні властивості) з

вибраним металом. Найбільш популярним на практиці і найважливіший вид хімічної корозії є газова корозія – корозія металів у газах, наприклад з киснем повітря при високих температурах. Такий тип корозії має місце при роботі багатьох металевих апаратів і деталей в металургійній промисловості і при виконаній операцій обробки металів при надвисоких температурах(ковка , прокатка, отримання відливок, штампова, термічна обробка, розлив чавуну та сталі, тощо) [10].

При взаємодії металу з окислювачем на першому етапі має місце адсорбція окислювача на поверхні металу з подальшою хімічною взаємодією окислювача з металом та утворенням окисної плівки:



Про можливість існування на поверхні металу плівок, котрі можуть бути не помітними, висловлювались багато великих вчених. Існування і самовільне утворення таких плівок сьогодні доведено, проведено багато експериментів котрі доводять теорію на практиці. Товщина плівок на металі може змінюватися. Плівки, які утворюються, в залежності від їх товщини, зазвичай розрізняють на тонкі, середні і товсті. Тонкі плівки мають товщину від мономолекулярної до 40 нм, на поверхні металу зовсім не помітні. Плівки середньої товщини від 40 до 500нм вже розмірні, довжина хвилі яких дорівнює довжині видимого світла і стають видимі завдяки інтерференційному забарвленню(утворенню так званих кольорів мінливості). Товсті плівки товщиною більш 500 нм видні неозброєним оком і можуть досягати великої товщини, наприклад, як окалина на сталі, або товсті анодно-окисні плівки на сплавах з використанням алюмінію.

Для визначення розмірів плівок, які утворюються на металах при їх окисленні, використовуються різні методи такі як метод катодного відновлення плівок, інтерференційний метод, метод відбиття поляризованого світла та інші. Для вивчення структури, складу і інших властивостей плівок, застосовують

хімічний, рентгеноструктурний, мікро графічний, електронно мікроскопічний і електронографічний аналізи.

В якості прикладу вивчимо сутність інтерференційного підходу. Інтерференційні кольори мінливості, котрі вказують на виникнення на поверхні металу 10 прозорих плівок середніх товщин, дають змогу визначити і товщину утворених плівок. Механізм утворення кольорів мінливості на металі можливо пояснити наступним чином (рисунок 1.4).

Рисунок 1.5 - Схема ходу променів при відбитті від поверхні металу з прозорою плівкою і виникнення явища інтерференції; 1,2 – падаючі промені; 3,4 - відбиті промені.

Очевидно, що плівка буде мати захисні властивості тільки у тому разі, якщо вона утворює шар сполуки металу який є суцільним, немає пор і має якісне зчеплення з поверхнею металу. Властивість до утворення такої плівки визначається умовою суцільності: молекулярний об'єм вибраної сполуки, яка утворюється з металу і окислювача - $V_{ок}$, повинен бути більшим об'єму металу - V_{Me} , котрий витрачається на утворення однієї молекули вибраної сполуки. У іншому випадку сполуки, що утворюється, не вистачить на покриття суцільним

шаром поверхні металу, а це призведе до того, що плівка продуктів корозії металу буде рихлою і пористою. Таким чином, якщо $V_{ок}/V_{Me} > 1$, плівка може бути суцільною і мати якісні захисні властивості. В іншому випадку, якщо $V_{ок}/V_{Me} < 1$, плівка не може бути суцільною, вона має низькі захисні властивості і такий метал характеризують високою швидкістю окислення. Співвідношення об'ємів утвореного продукту корозії до початкового металу може бути розраховано за формулою:

де: $M_{ок}, M_{Me}$ – молекулярні маси сполуки і атомів металу, г/моль;

ρ_{ia}, ρ_{ie} – густина сполуки і металу, г/см³;

n – кількість атомів металу у сполуці.

Відношення об'ємів металу і оксидів для деяких металів наведено у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2- Відношення об'ємів сполуки і металу

Лужні і лужноземельні метали при окисленні киснем не утворюють захисних плівок оксидів, плівка має низькі захисні властивості. Метали з відношенням $V_{ок}/V_{Me} > 1$ утворюють, зазвичай, плівки, які значно гальмують подальше перебігання процесу корозії і які мають велику захисну дію. Виконання умови суцільності є необхідним, але часто і недостатнім. В реальних умовах якщо відношення $V_{ок}/V_{Me}$ буде значно більше ніж 1, може відбуватися

такий зріст внутрішніх напруг, котре призведе до відшаровування і спучування плівки, її суцільність буде порушена, вона стане рихлою, її захисні властивості різко впадуть. Прикладом може виступати вольфрам, для якого це співвідношення дорівнює 3,36 і саме він утворює плівку із поганими захисними властивостями. Тому вважають оптимальним відношенням $V_{ок}/V_{Me}$ у межах від 1 до 2,5 [10,11].

Утворення плівки на металі зумовлено можливістю перебігання реакції взаємодії металу з окислювачем у конкретних умовах. Розглянемо найбільш розповсюджений(особливо в металургійних операціях) випадок газової корозії при окисленні металу киснем за екстремальних температур на прикладі реакції:

Перебіг процесу окислення оборотній і може перебігати у дві сторони, утворення продукту реакції - оксиду металу(пряма реакція), так і з дисоціацією(розпадом) оксиду(зворотна реакція). Константа рівноваги даної реакції:

де: $[P_{MeO_2}]$ і $[P_{Me}]$ – тиски насиченого пару оксиду металу і металу.

Ці величини надто малі, а також залежать тільки від температури, і для випадку $P=const$, $T=const$ можливо прийняти $[P_{MeO_2}] = [P_{Me}]$. Тоді:

З термодинаміки відомо, що для реакції при $P=const$, $T=const$ вираз зміни енергії Гіббса - ΔG має наступний вигляд:

де: P_{O_2} – парціальний тиск Оксигену у вихідному стані.

При окисленні металу у повітрі можна вважати P_{O_2} сталою, яка дорівнює $P_{O_2} = 0,21 \text{ Мпа}(0,21 \text{ атм})$.

$[P_{O_2}]$ – парціальний тиск Оксигену у рівноважному стані системи.

Дана величина у рівноважному стані дорівнює тиску дисоціації оксиду $[P_{O_2}] = P_{MeO_2}$. Існує можливість перетворити попереднє рівняння до вигляду:

Реакція перебігає у прямому напрямку, якщо $\Delta G < 0$. Можна сформулювати умови перебігання газової корозії:

Якщо $\frac{P_{MeO_2}}{P_{O_2}} < 1$, то $\Delta G < 0$ і термодинамічно корозія перебігає;

Якщо $\frac{P_{MeO_2}}{P_{O_2}} > 1$, то $\Delta G > 0$ і термодинамічно корозія не перебігає;

У випадку коли відомі тиски дисоціації оксидів різних металів(з довідників), є можливість визначити чи кородує метал в конкретних умовах. Пружність дисоціації оксидів збільшується із зростанням температури, при цьому термодинамічна імовірність окислення спадає. При температурі більше 4000°C срібло стає металом, який не піддається окисним процесам, а мідь не окислюється при $t > 20000^\circ\text{C}$.

1.5 Кінетика хімічного окислення кобальта

Якщо лімітуючою стадією корозії є швидкість хімічної реакції, що існує не тільки при повній відсутності плівки, але і у випадку тонкої, або пористої плівки, швидкість корозії пропорційна концентрації кисню C_0 і може бути описана:

де: K_p – константа рівноваги

Проінтегрувавши одержимо:

де: $K = K_p \cdot C_0$ - стала величина для концентрації кисню, A – стала інтегрування, фізичний сенс якої говорить, що окислення починається з поверхні металу, який попередньо покритий, наприклад, плівкою оксиду кобальта. Нехай величина A наближається до 0 і ми отримаємо лінійний закон приросту оксидної плівки:

Коли плівка товщиною x немає механічних ушкоджень і вважається суцільною, а значить плівка гальмує проникнення кисню до металу і визначає лімітуючу дифузійну швидкість процесу:

де: K_D – коефіцієнт дифузії;

S - площа ушкодження, через яку відбувається дифузія;

dC/dx – градієнт концентрації.

Припустимо, що $S=1$, а градієнт концентрації дорівнює $C_0 - C_x/x$, можна отримати наступне рівняння:

Оскільки дифузія є контролюючим фактором, тоді $C_x \rightarrow 0$, кисень який дифундував вступає в реакції і витрачається на хімічну взаємодію з металом. Звідси можна записати наступний вираз:

після інтегрування виходить рівняння параболічного типу:

яке характеризує процес зростання оксидних плівок.

Коли $C_x \neq 0$, що можна спостерігати у початковий момент утворення плівки, а значить потрібно враховувати швидкість дифузії і швидкість реакції. В такому випадку швидкість визначається:

після перетворень маємо наступний результат:

У випадку коли плівка є дуже тункою, ми приходимо до лінійного закону зростання, а коли товщина плівки середня, або більша середньої ми прийдемо до вищеописаного параболічного закону зростання плівки.

У деяких випадках зростання плівки відбувається набагато повільніше, аніж це впливає з параболічного закону росту. Даний процес називається так званим затуханням, фізичний зміст якого говорить про ущільненням плівки, або утворенням певних деформацій, наприклад пузирів, які пригальмовують дифузію.[11]

В такому випадках ріст плівки відповідає логарифмічному закону:

Товщина утвореної плівки може будь-якою, більше того час утворення також відрізняється. На рис 1.5 представлені можливі залежності газової корозії.

Рисунок 1.6 - Залежність швидкості зростання товщини плівки при : лінійному – 1, параболічному – 2 і логарифмічному – 3 законах окислення

В основному всі метали можна поділити на три підгрупи в залежності від характеру окислення у атмосфері кисню. Лінійному закону підпорядковуються Na, Mg, K, Ca; параболічному Fe, Ni, Cu; логарифмічному Cr, Zn, Al. Варто розуміти, що таке поділення у деякій мірі умовне. Справа у тому, що зміна умов: часу, температури складу середовища дозволяє змінювати

групу для того чи іншого металу. Так, мідь від 300°C до 10000°C відповідає параболічному закону, а до 1000°C – логарифмічному закону; ферум до 4000°C має логарифмічну залежність, а у інтервалі від 500°C - 11000°C – параболічну.

Відомо, що логарифмічна залежність притаманна низьким температурам і перехід її у параболічну звершується для окремих металів при різних температурах. Також вважають що, на початковому етапі, окислення чистої металевої поверхні для більшості металів визначається константою реакції окислення металу. І через це об'єднують відомі залежності зростання плівок у часі кривою окислення, як на рисунку 1.7.

Рисунок 1.7 - Об'єднана крива окислення металу

На поверхні металу спочатку відбувається фізична адсорбція молекул кисню, яка впливає на процес ослаблення зв'язків між атомами у молекулі. Адсорбовані з газової фази молекули кисню дисоціюють і атоми відтягують електрони від атомів металу, утворюючи іони O_2^- . Такий процес призводить до утворення зародків сполуки метал-оксид. Поверхня плівки, на якій кисень приймає електрони називають катодною поверхнею. Звідси впливає, що зустрічна дифузія іонів металу і кисню протікає в межах електричного поля.

Рисунок 1.8 - Схема процесу окислення металу

Беручи до уваги, що радіуси іонів металів є значно меншими за радіус іону O_2 (приблизно 0,140нм), швидкість дифузії перших набагато більша. Саме через утворення оксиду (так звана зона зростання плівки) відбувається в зоні, яка наближена до зовнішньої поверхні плівки.

1.6 Математичне моделювання окиснення кобальта

Варто сказати, що існує досить мало літератури і робіт, які пояснюють глибину процесу з точки зору математичного моделювання. Ще менше робіт використовують сучасні ЕОМ для його ілюстрації та відображення підпроцесів, що відбуваються при моделювання комп'ютерно-інтегрованих систем для моделювання процесу високотемпературного окиснення пористого кобальту.

Сучасні програмні засоби дозволяють будувати будь-які залежності при окисненні пористого кобальта, більше того дозволяють проводити складні теоретичні експерименти на основі базових властивостей кобальту [12].

Також були розглянуті існуючі уявлення про динаміку нерівноважних процесів, вивчені топохімічні особливості, а також вивчені додифузійні процеси, залежності, фактори впливу на процес. Побудовані та досліджені математичні системи з використанням методів Ейлера та Булірша – Штера. Проведені експериментальні порівняння точності вибраних методів. В рамках дослідження використовувались як експериментальні так і теоретичні дані отримані в інституті проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича НАНУ.

Авторами Маслікевич В.С. та Солнцевим В.П. було проведено математичне моделювання процесу окиснення заліза, результати якого стали фундаментальними а даній роботі. В результаті експерименту, можна визначити найбільш небезпечні зони протікання процесу окиснення кобальту в екстремальних умовах. Безпосередньо, при великих температурних амплітудах коливань відбувається відшарування захисної оксидної плівки, що призводить до руйнування поверхні металу, який потребує захисту.

1.7 Постановка задачі

Системний підхід у дослідженні процесу високотемпературного окиснення пористого кобальту вимагає розробки засобів комп'ютерної інтеграції та автоматизації експериментальних та теоретичних досліджень.

Тому у даній магістерській роботі мали місце наступні задачі:

- 1) Теоретично дослідити закономірності та особливості процесу окиснення пористого кобальту в екстремальних умовах, виділити ключові фактори, які визначають протікання процесу;
- 2) Експериментально дослідити вплив ключових факторів на процес окиснення пористого кобальту; дослідити процес утворення захисної оксидної плівки, а також вплив температури в рамках додифузійних процесів;
- 3) Розробити математичну модель термодинаміки окиснення кобальту; здійснити параметричну ідентифікацію моделі;
- 4) Обґрунтувати вибір численого методу вирішення математичної моделі термодинаміки окиснення кобальту;
- 5) Розробити комп'ютерно-інтегровану процедуру для підтримки експериментальних досліджень та комп'ютерних експериментів.
- 6) Створити стартап-проект практичного впровадження результатів дослідження.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОКИСНЕННЯ ПОРИСТОГО КОБАЛЬТУ

Тверді сплави, а також тверді і зносостійкі металеві матеріали, здатні зберігати ці властивості при 900°C - 1150°C. В основному виготовляються з високотвердих і тугоплавких матеріалів на основі карбідів вольфраму, хрому, титану, танталу, пов'язаних кобальтовою металевою зв'язкою, при різному вмісті кобальту або нікелю.

Існують спечені і литі тверді сплави. Головною особливістю спечених твердих сплавів є те, що вироби з них отримують методами порошкової металургії і вони піддаються тільки обробці шліфуванням або фізико-хімічним методам обробки (ультразвук, лазер, травлення в кислота, тощо) так само піддаються обробці електро-фізичним методом електроерозії. В свою чергу литі тверді сплави призначені для наплавлення на інструмент і проходять не тільки механічну, але і термічну обробку (загартування, старіння, отжиг, тощо). Порошкові тверді сплави закріплюються на оснащений інструмент методами пайки або фізичним закріпленням.

Тверді сплави розрізняють по металах карбідів, в них присутніх: вольфрамові - ВК2, ВК3, ВК3М, ВК4В, ВК6М, ВК6, ВК6В, ВК8, ВК8В, ВК10, ВК15, ВК20, ВК25; титано-вольфрамові - Т30К4, Т15К6, Т14К8, Т5К10, Т5К12В; титано-тантало-вольфрамові - ТТ7К12, ТТ10К8Б. Безвольфрамові ТНМ20, ТНМ25, ТНМ30.

За хімічним складом тверді сплави класифікують:

- вольфрамокобальтові тверді сплави (ВК);
- титановольфрамокобальтові тверді сплави (ТК);
- титанотанталовольфрамокобальтові тверді сплави (ТТК).

В наслідок дефіциту вольфраму розроблена група безвольфрамових твердих сплавів, більше відомих як - КЕРМЕТ. Ці сплави містять в своєму складі карбіди титану (TiC), карбонітриди титану (TiCN), пов'язані нікельмолібденових основою. Технологія їх виготовлення аналогічна вольфрамовмісним твердим сплавам [13, 14].

Такі сплави в порівнянні з вольфрамовими твердими сплавами мають меншу міцність під час вигину, а також страждає ударна в'язкість і чутливість до перепаду температур через низьку теплопровідність, але вони мають переваги - підвищену теплостійкість (1000 °C) і низьке спаювання з робочими матеріалами, завдяки чому не схильні до утворення наросту при різанні. Саме тому їх рекомендують використовувати для чистого і напівчистового точіння, фрезерування, тощо. За призначенням відносяться до групи Р класифікації ІСО.

Тверді сплави виготовляють шляхом спікання суміші порошоків карбідів і кобальту. Порошок попередньо виготовляють методом хімічного відновлення (1-10 мкм), виконують процес змішування у відповідному співвідношенні і пресують під тиском 200-300 кгс / см², а потім спекають в формах, що відповідають розмірам готових пластин, при температурі 1400-1500 ° C, в захисній атмосфері. Термічній обробці тверді сплави не піддаються, так як відразу ж після виготовлення володіють необхідним комплексом основних властивостей для захисту від подібного впливу.

Композиційні матеріали, що складаються з метало подібного з'єднання, цементованого металу або сплаву. Найчастіше складаються з карбідів вольфраму або титану, складні карбіди вольфраму і титану (часто також і танталу), карбонітриду титану, рідше - інші карбіди, бориди, тощо. В якості матриці для утримання зерен твердого матеріалу у виробі застосовують так звану « зв'язку »- метал або сплав. Зазвичай в якості « зв'язки » використовують кобальт, так як кобальт є нейтральним елементом по відношенню до вуглецю, він не утворює карбіди і не руйнує карбіди інших елементів, рідше - нікель, його сплав з молібденом (нікель-молібденова зв'язка).

Отримання твердих сплавів методом порошкової металургії діляться на наступні:

1. Отримання порошоків карбідів і кобальту методом відновлення з оксидів.

2. Подрібнення порошків карбідів і кобальту (проводиться на кульових млинах протягом 2-3 діб) до 1-2 мікрон.
3. Просіювання і повторне подрібнення при необхідності.
4. Приготування суміші (порошки змішують в кількостях, відповідних хімічним складом виготовляється сплаву).
5. Холодне пресування (в суміш додають органічний клей для тимчасового збереження форми, наприклад ПВС, парафіни або гліцерин).
6. Спікання під навантаженням (гаряче пресування) при 1400°C (при $800-850^{\circ}\text{C}$ клей згорає без залишку). При 1400°C кобальт плавиться і змочує порошки карбідів, при подальшому охолодженні кобальт кристалізується, поєднуючи між собою частинки карбідів.

Тверді сплави умовно можна розділити на три основні групи:

- вольфрамівмісні тверді сплави
- титановольфрамівмісткі тверді сплави
- титанотинтоловольфрамівмісткі тверді сплави

Кожна з перерахованих вище груп твердих сплавів підрозділяється в свою чергу на марки, що розрізняються між собою за хімічним складом, фізико-механічними і експлуатаційними властивостями.

Деякі марки сплаву, маючи однаковий хімічний склад, відрізняються розміром зерен карбідних складових, що дають змогу визначити відмінність їх фізико-механічних і експлуатаційних властивостей і як наслідок областей застосування.

Властивості марок твердих сплавів розраховані таким чином, щоб асортимент, який випускається міг максимально задовольнити потреби сучасного виробництва. При виборі марки сплаву слід враховувати: область застосування сплаву, характер процесу, що відбувається з використанням точності оброблюваних поверхонь, стан устаткування і його кінетичні та динамічні дані [14].

Тверді сплави в даний час є поширеним інструментальним матеріалом, широко застосовуваним в інструментальній промисловості. За рахунок

наявності в структурі тугоплавких карбідів твердосплавний інструмент має високу твердість HRA 80-92 (HRC 73-76), теплостійкість (800-1000 °C), тому ними можна працювати зі швидкостями, які в декілька разів перевищують швидкості різання для швидкорізальних сталей. Однак, на відміну від швидкорізальних сталей, тверді сплави мають нижчу міцність ($\sigma_t = 1000-1500$ МПа), а також не володіють ударною в'язкістю. Тверді сплави вважаються нетехнологічні: через велику твердість з них неможливо виготовити цілісний фасонний інструмент, до того ж вони обмежено шліфуються - тільки алмазним інструментом, тому тверді сплави застосовують у вигляді пластин, які або механічно закріплюються на держаках інструменту, або припаюються до них.

Тверді сплави зважаючи на свою високу твердість застосовуються в наступних областях:

- Обробка різанням конструкційних матеріалів: різці, фрези, свердла, протяжки та інші.
- Оснащення вимірювального інструмента: оснащення точних поверхонь мікрометричного обладнання та опорних ваг.
- Таврування: оснащення робочої частини клейма.
- Волочіння: оснащення робочої частини волокна.
- Штампування: оснащення штампів і матриць (вирубних, видавлювальних та ін.).
- Прокатка: твердосплавні валки (виконуються у вигляді кілець з твердого сплаву, що одягаються на металеву основу приладу)
- Гірничодобувне обладнання: наплавка спечених і наплавка литих твердих сплавів.
- Виробництво зносостійких підшипників: кульки, ролики, обойми і напилення на сталь.
- Рудооброблювальне обладнання: оснащення робочих поверхонь.
- Газотермічне напилення зносостійких покриттів.

2.1 Експериментальні методи дослідження термодинаміки реакційних процесів

Вивчення термодинаміки реакційної взаємодії за участю рідкої фази здійснювалося в трубчатій печі опору при градієнтному нагріві з боку торця циліндричних зразків діаметром 10 мм та довжиною 12-15 мм. Ініціювання реакції проводилось при сталій ізотермічній температурі печі, яка перевищувала чи була близькою до температури плавлення найбільш легкоплавкої перитектики.

Зразки, що використовувались при дослідженні, були спресовані в сталій прес-формі на прецизійному механічному пресі з двостороннім прикладенням навантаження на торцях допоки не досягалась відносна густини яка сягала близько 90% [14].

Реєстрація зміни температури реакційної системи здійснювалася за допомогою швидкодіючої комп'ютеризованої системи запису сигналів на основі аналогово-цифрового перетворювача (АЦП) з частотою 90 кГц. Після перетворення реальна частота запису сигналів від термопар складала 1 кГц. При цьому інформація одночасно відображалася на моніторі в координатах час-температура, що дозволяло безпосередньо спостерігати за процесом, який відбувався в середині печі. Після цього дані криві використовувались як теоретичні дані отримані шляхом проведення експерименту [15].

2.2 Методологія проведення експерименту

Проведення експерименту, при дослідженні процесу окиснення кобальту проходить в декілька стадій. Спочатку потрібно підготувати порошок кобальту, який наведений на рис 2.1. Після цього, треба зважити порошок метал і засипати його в середину циліндричної прес-форми (рис 2.3). Опісля варто виконати пресування порошкового металу в таблетку відповідної форми рис 2.2.

Рисунок 2.1 Використовуваний порошок кобальту

Рисунок 2.2 Таблетки кобальту виготовлені за допомогою циліндричної прес форми

Рисунок 2.3 Циліндрична прес форма для виготовлення потрібних таблеток

Процес пресування в сталевій, циліндричній прес формі є найбільш популярним методом створення заготовок і наведений на рис 2.4.

Опісля пресування порошку кобальту, таблетки поміщають у муфельну піч (рис 2.5) і виставляють задану температуру. Процес який відбувається в експерименті досить простий і може бути описаний рисунком рис 2.6.

Рисунок 2.4 Схеми пресування з використанням циліндричної прес форми

Процес пресування виконується за наступним алгоритмом – пуансон 1 передає тиск на порошок 2, який помістився в прес-форму 3 через це порошок стискається до циліндричної форми. Опісля виготовлення потрібних екземплярів, а саме у вигляді таблеток – поміщаємо їх у піч (рис 2.4)

Рисунок 2.5 Процес поміщення таблетки у нагріту піч

Після нагрівання таблетки до необхідної температури відбувається охолодження зразка, а потім визначається вага зразка за допомогою електронної ваги (рис 2.7) та подальше дослідження захисної плівки та її властивостей за допомогою гібридного мікроскопа (рис 2.8).

Рисунок 2.6 Схема експериментів з вивчення термокінетичних процесів

Рисунок 2.7 Електронні ваги для зважування спресованих таблеток

Рисунок 2.8 Процес дослідження захисної плівки

2.3 Результати проведення термодинамічних реакційних процесів

Порошок кобальту було спресовано із заданою пористістю. При цьому якісно моделювався процес поведінки нерівноважної закритої системи, у зв'язку зі створенням захисної плівки оксидів, яка показує очевидне підведення газу до поверхні металі. Отримані результати підтверджують це припущення (рис 2.8.).

В рамках експерименту розглядалися три типи спресованого, пористого кобальту, а саме з наступною пористістю 66,2%, 62,7%, 59,9%.

Таблиця 2.1- Відношення приросту речовини, з використанням 66,2% пористого кобальту при $p_0=3.38335$

Таблиця 2.2- Відношення приросту речовини, з використанням 62,7% пористого кобальту при $p_0=3.4508$

Таблиця 2.3- Відношення приросту речовини, з використанням 59,9% пористого кобальту при $p_0=3.346110$

Таблички 2.1, 2.2, 2.3 показують істинний приріст кисню, який визначається за наступною формулою:

Рис 2.9. Макрокінетика окиснення пористого кобальта з відотною щільністю:
1- 66,2 %; 2-62,7%;3-59,9%

Як видно з результатів якісний приріст кисню гостро відбувається лише до певного часового моменту, наприклад для кобальту з відотною щільністю 66,2% маса речовини зростає до 9-10 хвилини, а потім виходить на майже лінійну залежність приросту. Така особливість процесу вказує нам на те, що на 9 хвилині починає утворюватись захисна оксидна плівка, а це значить, що при теоретичному моделюванні процесу зростання температури повинен сповільнитись на аналогічному часовому відрізьку (див розділ 3).

3 ТЕРМОКІНЕТИЧНІ МОДЕЛІ МЕХАНІЗМІВ НЕРІВНОВАЖНИХ ТОПОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ОКИСНЕННЯ ПОРИСТОГО КОБАЛЬТУ

3.1 Особливості топохімічних реакцій

Топохімічні реакції, реакції хімічні, що відбуваються на межі поділу твердих фаз. Приклади топохімічних реакцій: дегідратація кристалогідратів, відновлення оксидів, термічний розпад азидів важких металів та інші. Особливості топохімічних реакцій:

1) вони починаються не у всьому обсязі, а з окремих, найбільш реакційноздатних місць твердого тіла (так звана локалізація процесу).

2) виникнувши в якомусь місці, реакція продовжується в сусідніх областях кристала (автолокалізація процесу).

Причини локалізації процесу при топохімічній реакції зазвичай пов'язані з наявністю дефектів в кристалах і відсутністю вагомого руху іонів, атомів або молекул, що утворюють кристалічну решітку. Автолокалізація процесу обумовлена каталітичним впливом твердого або газоподібного продукту реакції, а також кристалохімічними особливостями розвитку реакції в кристалі. Міжфазова поверхня, в межах якої локалізовані топохімічні реакції, виникає внаслідок утворення і зростання реакційних ядер; швидкість процесу зазвичай пропорційна величині цієї поверхні в кожен даний момент часу. Тому кінетичний аналіз топохімічної реакції включає не тільки облік розвитку процесу в часі, але і в просторі. Значить, вплив на швидкість топохімічних реакцій надають дефекти в кристалах. Вищеописане явище проявляється в зміні як числа потенційних центрів реакції на поверхні, так і умов для явищ переносу в твердому тілі. З істотною роллю дефектів в розвитку топохімічних реакцій пов'язаний також широко відомий ефект впливу «передісторії» препарату (реагенту) на його реакційну здатність, різноманіття факторів, що впливають на їх швидкість. Характер впливу дефектів в кристалах на швидкості топохімічних реакцій в кожному конкретному випадку залежить від виду і концентрації дефектів, так і від механізму елементарних стадій.

Топохімічні реакції дуже часто використовуються на практиці. До числа найбільш важливих топохімічних реакцій відносяться процеси випалення, відновлення, хлорування руд багатьох металів, цементація сталі, виробництво кераміки і вогнетривів, приготування каталізаторів, отримання феритів, деякі стадії фотографічного процесу, газова корозія металів і сплавів. У багатьох випадках розкладання вибухових речовин при нагріванні, процеси синтезу і очищення напівпровідникових матеріалів також відносяться до топохімічних реакцій.

Прикладом топохімічних реакцій може бути:

- Випал природної мінеральної сировини
- Гетерофазні реакції обміну у системі Г-Т
- Будь-які варіанти реакцій у системі Т-Р
- Відновлення металів з руд (наприклад, отримання глинозему Al_2O_3)

Вивчення реакцій високотемпературного окислення кобальту дозволило дослідити, що в пористому тілі кобальта виникають так звані стійкі динамічні стани, для яких характерною ознакою слугує посилення активації частинок, а також припинення окислення пористого металу.

Для всіх реакцій можна спостерігати відому особливість: процес розвивається на поверхні твердої фази. Для топохімічних реакцій швидкість визначається як зміна ступеня перетворення речовини (глибини перетворення) у часі:

Графічні залежності $W=f(x)$ для більшості топохімічних реакцій мають форму яка наведена на рисунку 3.1, яку часто називаються сигмоїдною.

Рисунок 3.1 - Залежності ступеня перетворення реагентів та швидкості реакції від часу.

На початковій ділянці кривої (ділянка 1) швидкість перетворення є великою, а саме перетворення проходить на вихідній поверхні. Згодом швидкість перетворення спадає — так званий період індукції (ділянка 2), протягом якого реакція практично не відбувається або проходить у дуже повільній формі. Після індукційного періоду існує ділянка прискорення 3, що триває до точки перегину кривої. У період прискорення реакційна швидкість перетворення набуває найбільшого значення. Ділянка 4 відповідає періоду спадання швидкості реакції, яка підходить до завершення.

На графічних залежностях, що побудовані за експериментальними точками деякі з ділянок можуть бути відсутні. Наявність ділянок залежать від багатьох факторів, наприклад від характеру перетворення, форми, співвідношення молярних об'ємів фаз, тощо. Коли топохімічна реакція відбувається без певних теоретичних перегинів, як наприклад ділянка 2, значить реакція має сталу або майже сталу швидкість перетворення [17, 18].

3.2 Вплив температури на процеси окиснення металів

З підвищенням температури активність взаємодії металів з атмосферою печі збільшується. При нагріванні сталей на поверхні заготовки утворюється шар речовини CoO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , званий в науці як окалини. Товщина шару окалини залежить від температури і часу перебування в печі, а також від місця

розташування заготовок у печі, складу пічних газів і звичайно від хімічного складу сплаву. Найбільшою інтенсивністю вирізняються процеси які відбуваються при температурі 900°C . Так, порівняно зі швидкістю окислення при температурі 900°C і температурі 1000°C швидкість окисних процесів зростає більше ніж в два рази, а при температурі 1200 °C - в п'ять разів [15].

Нагрівання вуглецевмісних сталей супроводжується вигоранням вуглецю з поверхні шару на глибину до 2 - 4 мм. Зменшення вмісту вуглецю, веде до зниження міцності і твердості речовини і погіршення стійкості всієї деталі. Зневуглецювання особливо шкідливо для поковок невеликих розмірів, які мають малі пропуски на механічну обробку і піддаються подальшому негативному впливу. Для великих поковок зневуглецювання в цілому безпечний процес, оскільки в процесі кування і охолодження вуглець з внутрішніх шарів заготовки дифузійно в зовнішні шари і хімічний склад сплаву вирівнюється.

В процесі окиснення металів при високих температурах можна виділити наступні стадії:

1. Іонізація металу, а також перехід іонів та електронів в шар оксиду;
2. Переміщення іонів та електронів в рамках оксидного шару.
3. Перенесення кисню з газових потоків на оксидну поверхню.
4. Адсорбція кисню на поверхні оксиду.
5. Перетворення в іонізовану форму адсорбованого оксиду.
6. Змішування іонів кисню в оксидному шарі.
7. Реакція, яка відбувається при утворенні оксиду.

Всі стадії процесу пов'язані і протікають одна за одною. Сумарна швидкість протікання процесу залежить від найповільнішої реакції. Якщо повільно протікає стадія 3 – процес лімітується зовнішньою дифузійною, а якщо повільно протікає 1 або 2 стадії – процес набуває внутрішньо-дифузійного характеру [16].

3.3 Комп'ютерне моделювання процесів окиснення кобальта

Традиційно під моделювання розуміють лиш імітаційне моделювання з використанням ЕОМ. Останніми роками завдяки розвитку графічного інтерфейсу та графічних пакетів значно поширився підхід структурно-функціонального моделювання. ЕОМ тепер використовують з метою концептуального моделювання, наприклад побудови системи штучного інтелекту. Розвиток ЕОМ дозволив створювати необхідно потужні пакети для прогнозування кривих залежності без проведення експерименту, а основу яких лягають попередні експерименти.

Під комп'ютерною моделлю розуміють умовний образ об'єкта чи системи об'єктів (або процесів), описаних за допомогою взаємодії, наприклад таблиць або системи хімічних реакцій. В свою чергу комп'ютерне моделювання це — метод розв'язування задачі аналізу або синтезу складної системи, що ґрунтується на використанні комп'ютерної моделі. Головною метою моделювання з використанням ЕОМ є пошук кількісних і якісних результатів з використанням наявної моделі. Якісні висновки, зроблені на основі дослідження дають можливість визначати невідомі досі властивості складної системи, а саме її структуру, динаміку розвитку, стійкість тощо. Кількісні висновки, переважно дають можливість прогнозу майбутніх чи пояснення минулих значень змінних, які характеризують систему.

Предметом комп'ютерного моделювання є складна система процесу розкладу оксиду кобальта. І хоча цілі комп'ютерного моделювання можуть бути різними, але найчастіше вони, як зазначалося становлять центральну процедуру системного аналізу, що використовуються для прийняття рішень організаційного, технічного та економічного характеру.

Вивчення термодинаміки реакцій розкладу кобальта дозволило вивчити характер процесу, а також зрозуміти розвиток необоротних процесів, виявити зв'язок з тією чи іншою системою фізико-хімічних поведінкових процесів. Встановлення взаємозв'язку між технологічною поведінкою, утворенням структури, фазового складу в гомогенних системах завдяки термодинамічним

дослідженням дозволяє сформулювати загальні принципи створення фізико-хімічних моделей, які опираються на синергічний підхід, а також закон діючих поверхонь в системі тверде – газ [17].

3.4 Механізми процесів розкладу оксиду кобальта

Процес розкладу оксиду кобальту може бути представлений наступною системою, яка представлена у вигляді сукупності паралельно-послідовних реакцій кожна з яких має право на існування.

В процесі розгляду системи реакцій були проведені термодинамічні розрахунки процесів розкладу оксиду кобальта, а саме були визначені розрахункові ентальпії, ентропії та вільні енергія Гіббса для всіх існуючих реакцій.

Таблиця 3.1 – Термодинаміка реакційних процесів розкладу оксиду-кобальта при початковій температурі 264°C

Очевидно, що реакція розкладу Co_2O_3 до Co_3O_4 відбувається за рахунок підведення енергії ззовні; взаємодія відбувається в твердій фазі. У зв'язку з цим в першому (лінійному) наближенні доцільно скористатися першим законом

Онзагера-Пригожина [21, 22], у відповідності до якого потік пропорційний термодинамічній силі, що його викликає (у даному випадку йдеться про температуру). Отже, зміна температури для гетерогенних реакцій буде може бути описана наступним рівнянням:

При побудові математичної моделі враховано наступні припущення, спрощення та умови протікання процесу:

1. Потік молекулярного кисню вважається постійним;
2. Початкова температура процесу окиснення складає $264^{\circ}C$.
3. Процес може вважатися таким, що проходить в проточному реакторі.
4. У рамках опису розглядається перед дифузійна стадія, а саме та його частина процесу у часі, в рамках якої досліджується механізм жаростійкості кобальту.

Математична модель з урахуванням наведених вище припущень може бути представлена множиною термокінетичних залежностей, притаманних гомогенній реакційній системі:

де $[O]$ – концентрація атомарного кисню, моль/м³;

$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ – константи швидкостей відповідних реакцій;

$H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, H_6$ – ентальпії відповідних реакцій розкладу оксидів кобальта.

Початкові умови розрахунку:

- Початкова концентрація атомарного кисню 0 моль/м³
- Початкова концентрація молекулярного кисню 0,035 моль/м³
- Початкова температура процесу окиснення 264°C
- Потік молекулярного кисню вважається постійним;

Для вирішення системи диференціальних рівнянь було обрано програмне середовище MathCad [23, 24].

3.3 Вибір чисельних методів розв'язання термодинамічних моделей

Для вирішення системи диференціальних рівнянь виду (3.2) було обрано програмне середовище MathCad. Були проведені розрахунки з використанням наступних математичних методів: Ейлера та Булірша – Штера.

Метод Ейлера

Метод Ейлера — один з найпростіших чисельних алгоритмів розв'язку звичайних диференціальних рівнянь першого порядку з заданим початковим значенням. Він є явним, однокроковим методом першого порядку точності, основна ідея якого полягає в тому, що інтегральна крива апроксимується кусочно-лінійною функцією, так званою ламаною Ейлера.

Побудова чисельного рішення використовує наступну формулу:

Метод Ейлера має так звану помилку на кожному кроці розрахунку, яка вираховується шляхом розкладання функції в ряд Тейлора. В околиці початкової точки маємо наступну формулу:

При початковому значення $x=x_1$:

Або $y(x_1) = y_1 + r_1(h)$, де r_1 – залишковий член, що характеризує крокову помилку метода Ейлера. При багатоітераційному застосуванні відбувається накладання помилок і з'являється глобальна помилка. Ітераційна помилка метода Ейлера – це нескінченно мала величина від h^2 , а глобальна помилка – нескінченно мала від h .

Метод ейлора знайшов своє місце і застосування в екосистемі дифур через свою швидкість та простоту застосування [24].

Метод Булирша – Штера

Метод Булирша – Штера — чисельний метод розв'язання звичайних диференціальних рівнянь з гладкими правими частинами, що спирається на екстраполяції раціональним в додатках річардсоновської типу і на модифікований метод середньої точки. Дозволяє знаходити чисельні рішення звичайних диференціальних рівнянь з високою точністю при досить малих обчислювальних зусиллях. Названий на честь Роланда Булірша (Roland Bulirsch) і Йозефа Штера (Josef Stoer).

В основі методу лежить розрахунок стану системи у вибраній точці $x + h$, як наслідок двох кроків довжини $h / 2$, восьми кроків довжини $h / 8$ і так далі з подальшою екстраполяцією результатів. Алгоритм обраховує раціональну інтерполюючу функцію, яка в точці $h / 2$ проходить через стан системи після двох кроків, в точці $h / 8$ проходить через стан системи після восьми кроків, а опісля проводить екстраполяцію в точці $h = 0$.

Обрахунки проведені за допомогою екстраполяції виявляють стан системи дуже близькій до дійсного. Варто зазначити, що метод надає перевагу раціональній екстраполяції, а не поліміальної, що в свою чергу дозволяє ще більше збільшити точність.

Якщо описувати простими слова, то нам потрібна початкова точка та крок методу, після чого відбувається даний крок, а на основі нього приймається рішення про зміну кроку. Оцінка похибки дозволяє зрозуміти чи потрібно

змінювати крок. Варто зазначити, що в основі алгоритму лежать похідні, а це значить, що похідна від часу дорівнює одиниці [25].

Головною перевагою метода Булирша – Штера є те, що він дозволяє домогтися більшої точності у порівнянні з методом Ейлера при набагато меншій кількості розрахунків. В екосистемі пакету MathCAD представлений двома функціями:

- $\text{Bulstoer}(y, x1, x2, \text{npoints}, D)$
- $\text{Stiffb}(y, x1, x2, \text{acc}, D, J)$

У розрахунках, які наведені у додатку А, використовувався перший варіант методу Булирша – Штера, де:

y – вектор початкових умов;

x_1, x_2 – початкова та кінцева точка відрізка інтеграційної системи;

npoints – число вузлів на відріжку $[x_1, x_2]$;

D – ім'я вектор функції $D(x, y)$ правих частин, D – від *Derivative*, похідна, ім'я вектора, що містить вирази для похідних (*derivatives*) шуканого рішення);

acc - параметр, який контролює похибку рішення при автоматичному виборі кроку інтегрування;

а)

б)

Рисунок 3.2 - Залежності ступеня перетворення реагентів та швидкості реакції від часу а) методом Ейлера; б) методом Булирша – Штера

де:

$C_a, Q^{i2>i}$ - концентрації атамарного кисню;

$C_b, Q^{i3>i}$ - концентрація кисню;

$t, Q^{i1>i}$ - час;

Рисунок 3.3 - Порівняння точності обчислень залежностей концентрацій від часу методами Ейлера (C_a, C_b) та Булирша – Штера ($Q^{i2>i}, Q^{i3>i}$)

де:

$C_a, Q^{i2>i}$ - концентрації атамарного кисню;

$C_b, Q^{i3>i}$ - концентрація кисню;

t - час;

Метод Булирша-Штера виконувався за допомогою вбудованої функції *Bulstoer*. Метод Булирша-Штера має більшу точність з меншою кількістю розрахунків, але на графіку чітко видно, що криві майже наклалися одна на одну і це говорить про те, що розрахунки методом Ейлера по-перше вірні, а по-друге виконані з високою точністю [25].

а)

б)

Рисунок 3.4 - Залежності температури від часу а) методом Ейлера; б) методом Булирша – Штера

де:

tem, $Q^{i.4>.i.i}$ - температура печі;

t, $Q^{i.1>.i.i}$ - час

Рисунок 3.5 - Порівняння точності обрахунків залежностей температури від часу методами Ейлера (tem) та Булирша – Штера ($Q^{i.4>.i.i}$)

де:

tem, $Q^{i.4>.i.i}$ - температура печі;

$t, Q^{i>ii}$ - час

Як видно з рисунків 3.4 та 3.5 результати обрахунків за допомогою вибраних методів – майже співпадають.

Було проведено дослідження впливу констант швидкостей на кінетичні криві. Нижче наведені експериментальні кінетичні криві концентрацій атомарного і молекулярного кисню, а також температури для різних константах швидкостей.

а)

б)

Рис. 3.6 Кінетика змін концентрацій атомарного і молекулярного кисню методами Ейлера(а) і Булерша-Штера(б) при: $k_1 = 0.001$, $k_2 = 0.01$, $k_3 = 0.001$, $k_4 = 0.1$, $k_5 = 0.01$, $k_6 = 0.01$, $k_T = 0.001$

а)

б)

Рис. 3.7 Кінетика змін концентрацій атомарного і молекулярного кисню методами Ейлера(а) і Булерша-Штера(б) при: $k_1 = 0.1$, $k_2 = 0.01$, $k_3 = 0.01$, $k_4 = 0.1$, $k_5 = 0.01$, $k_6 = 0.1$, $k_T = 0.001$

а)

б)

Рис. 3.8 Кінетика зміни температури від часу методами Ейлера(а) і Булерша-Штера(б) при: $k_1 = 0.001$, $k_2 = 0.01$, $k_3 = 0.001$, $k_4 = 0.1$, $k_5 = 0.01$, $k_6 = 0.01$, $k_T = 0.001$

а)

б)

Рис. 3.9 Кінетика зміни температури від часу методами Ейлера(а) і Булерша-Штера(б) при: $k_1 = 0.1$, $k_2 = 0.01$, $k_3 = 0.01$, $k_4 = 0.1$, $k_5 = 0.01$, $k_6 = 0.1$, $k_T = 0.001$

Варто сказати, що на всіх досліджуваних кривих, при правильно підібраних експериментальних констант швидкостей, стрімне зростання температури йде до 10 хвилини, а опісля процес втрачає свою динамічність і починає набувати лінійної залежності. Звичайно, температура продовжує зростати, але спадання її росту говорить про те, що починає утворюватись захисна оксидна плівка. Якщо ж ми бачимо не лінійну залежність опісля 10 хвилини, а це значить, що підібрані константи швидкості реакцій мають право на існування, але все ж для нашого процесу вони не підходять.

4 КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНА ТЕХНОЛОГІЯ НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСІВ ОКИСНЕННЯ ПОРИСТОГО КОБАЛЬТУ

4.1 Комп'ютерно-інтегрована технологія як реалізація системного підходу до досліджень

Дана глава магістерської роботи присвячена розробці програмного модуля, який за своєю сутністю є інструментом для підтвердження правильної, обраної моделі. Використовуючи оцифровування експериментальних кривих, а також порівняння отриманих кривих із запропонованої системи окиснення пористого кобальту з експериментальними. Модуль дозволяє зрозуміти коли кінетичний процес закінчується і виходить на лінійну залежність. Незначані зміни температури не впливають на загальну ідею експерименту, а саме тому ми ними нехтуємо [27].

Наступні дослідження в даній області дозволили розробити експериментальний варіант схеми системи мікропроцесорного модуля керування (рис 4.1), а також структуру програмного забезпечення експериментальної системи (рис 4.2)

Рисунок 4.1 - Загальна функціональна схема експериментальної системи

Рисунок 4.2 - Структура програмного забезпечення експериментальної системи збору і обробки даних.

Головна ідея експериментальної системи полягає в тому, що через мікропроцесорну систему керування ми можемо збирати і аналізувати процес, який відбувається в трубчатій печі опору при градієнтному нагріві зразків, а потім передавати ці дані на вже написаний програмний модуль, який буде порівнювати існуючі експериментальні дані з теперішніми.

Більше того, якщо доопрацювати програмний модуль дані які аналізує мікропроцесорна система керування можна передавати в будь-який куточок світу, зберігаючи їх в хмарі з використанням, наприклад NoSQL бази даних – ДинамоDB, а також віртуальних сервісів AWS (Amazon Virtual Services). В теорії це дозволить паралельно проводити декілька експериментів в різних куточках світу, паралельно обмінюючись даними.

Для вирішення поставлених задач (див. розділ 1) розроблено комп'ютерно-інтегровану процедуру, що дає змогу дозволяє інтегрувати всі стадії дослідження процесі окиснення порисого кобальта.

На рисунку 4.3 представлено структурну схему створеної комп'ютерно-інтегрованої технології, що дає змогу провести аналіз явищ, які виникають процесі окиснення порисого кобальту, а також вивчити вплив на вказаний процес основних його параметрів (температура, концентрація реагентів, час перебування, і т.д.).

Рисунок 4.3 – Структурна схема комп'ютерно-інтегрованої технології дослідження процесу окиснення пористого кобальту

4.2 Технічне завдання на розроблення програмного забезпечення

1. Основною задачею розроблюваного програмного продукту є вирішення зворотної задачі кінетики запропонованої системи реакцій окиснення пористого кобальта (3.2).
2. Програмне забезпечення повинне дозволяти вводити всі потрібні дані для вирішення зворотної задачі кінетики.
3. Програмне забезпечення повинне вміти порівнювати вирішен систему окиснення пористого кобальту з експериментальним, оцифрованим графіком.
4. Реалізація програмного забезпечення повинно бути виконане з використанням екосистеми Java та JavaFx.

4.3 Структура та характеристики програмного забезпечення

Для автоматизації розрахунків було створено програмний модуль, який дозволяє вирішувати зворотню задачу кінетики для запропонованої системи окиснення кобальту, а згодом порівнювати отримані дані з експериментальними, лабораторними даними і за допомогою порівняльного методу визначати час на якому процес починає набувати лінійної залежності. В свою чергу це говорить про найкращі умови для утворення захисної оксидної плівки. Програма працює в межах додифузійних процесів і використовує як експериментальні так і розрахункові дані [26, 28].

В рамках вибору пакету програмування фігурували декілька технологій, але все ж вибір пав на пакет JavaFx та Java8 з декількох причин:

1. Швидкість та простота розробки
2. Легке інтегрування JavaFx (Front-End) і Java8(Back-End).

3. Можливість якісного оформлення за допомогою JavaFx.
4. Можливість використання SceneBuilder для створення і моделювання програмних елементів.

Scene Builder це візуальний інструмент дизайну (рис 4.4), що дозволяє швидко створювати інтерфейс програми способом перетягування. І код створюється у вигляді XML. Це опція для програмування з використанням пакету JavaFX, вона не є обов'язковою, але у вмілих руках значно економить час розробки з вибраним програмним пакетом. Частина програмного модуля наведено в додатку Б.

Рисунок 4.4 - Моделювання вікна вводу даних з використанням SceneBuilder.

Для визначення оптимальних параметрів запропонованої моделі, було розроблено вікно вводу даних (рис 4.5), вікно виведення залежності температури від часу (рис 4.6), а також вікно виведення найкращих даних (рис 4.7)

Рисунок 4.5 - Вигляд вікна вводу даних

Рисунок 4.6 - Залежність температури від часу запропонованої системи окиснення пористого кобальту

Рисунок 4.7 - Вікно виведення найкращих констант швидкостей запропонованих реакцій.

Таким чином, розроблений програмний додаток є важливою складовою запропонованої комп'ютерно-інтегрованої технології і дозволяє визначати константи швидкості реакцій запропонованої системи паралельних рівнянь окиснення кобальту.

5 РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ

5.1 Резюме: інноваційність ідеї, об'єкт дослідження, мета стартапу, тип цінності інноваційної розробки.

Інноваційність ідеї: створення програми, яка буде вирішувати зворотню задачу кінетики, формуючи певну базу даних, на основі якої можна буде визначати найкращі умови для утворення оксидної плівки кобальта в умовах екстремальних температур.

Метою стартапу є створення інноваційного програмного забезпечення, яке матиме змогу визначати найкращі кінетичні константи швидкості для різних початкових концентрацій, вирішуючи зворотню задачу кінетики в умовах екстремальних температур.

Тема: Програмне забезпечення для вирішення зворотної задачі кінетики, а також пошуку найоптимальніших умов утворення захисної оксидної плівки.

Назва: Процес окислення металів сім'ї фероїдів.

Суб'єкт замовлення: підприємства та приватні особи.

Об'єкт дослідження: Комп'ютерно-інтегровані технології, для моделювання процесу утворення захисної плівки в умовах екстремальних температур.

Вибрана модель - B2B модель. Виробництво програмного продукту спрямоване на покращення та пришвидшення прогнозування ідеальних умов при роботі з кінцевим продуктом, а отже для роботи з проміжними клієнтами.

Таблиця 5.1 - Плановий обсяг продукції по місяцях на перший рік

Продукт – програмне забезпечення вирішення зворотної задачі кінетики, а також порівняльний механізм підбору найкращих умов утворення оксидної плівки.

Залежно від характеру взаємодії металу та середовища, властивостей отриманих продуктів та інших факторів, хімічна корозія може розвиватися по-різному. При утворенні плівки продуктів корозії здійснює повний захист металу від подальшого руйнування.

Хімічна корозія відбувається в середовищах, які не проводять електричного струму. Вона обумовлюється дією на метали неелектролітів (спирту, бензину, мінеральних мастил тощо) і сухих газів (кисню, оксидів азоту, хлору, хлороводню, сірководню та інше) при високій температурі (так звана газова корозія). У результаті взаємодії металів із зовнішнім середовищем їх поверхня вкривається тонким шаром (плівкою) різних хімічних сполук (продуктів корозії): оксидів, хлоридів, сульфідів тощо. Інколи цей шар такий щільний, що крізь нього не може проникати агресивне середовище. В таких випадках з часом швидкість корозії зменшується, а то й зовсім припиняється.

Програмне середовище визначає оптимальні умови для утворення захисної плівки металу, а саме розглядаються додифузійні процеси, в рамках яких температура набуває лінійної залежності [28, 29].

Кваліфікація персоналу. Вищу освіту економічного напрямку має бухгалтер, а також вищу освіту за напрямом «комп'ютерно-інтегровані технології» має інженер – програміст.

Споживачами можуть бути підприємства і приватні особи.

Ринок збуту великий, оскільки проблема корозії металів є актуальною на будь-якому великому, середньому підприємстві. Металічні сплави при

екстремальних температурах починають активно окислюватись. Також до ринку ми віднесемо будь-якого приватного підприємця, оскільки задача зворотної кінетики широко використовується у вирішенні різноманітних хімічних проблем. Продукт в свою чергу дозволяє швидко і якісно визначити найкращі хімічні коефіцієнти при яких будуть досягатися найкращі умови утворення захисної плівки. Саме тому даний програмний продукт буде користуватися попитом на ринку.

Конкурентні переваги. Однією з ключових рис розвитку сучасної техніки є розробка і широке використання принципово нових підходів, технологій і створення нових продуктів із специфічними можливостями.

Головною перевагою продукту є те, що ми зможемо визначати найкращі параметри швидкості, при яких будуть утворюватись близькі до ідеальних залежності температур, записувати їх в базу даних, а згодом прогнозувати ці параметри не тільки для кобальта, а і для всієї сім'ї фероїдів [30, 31]

Вартість розробки. На розробку програми було витрачено близько 6 місяців. Витрати на електроенергію склали $11\,409,19 \frac{\text{грн}}{\text{рік}}$ витрати на розробника – 200 000 тис. грн.

Ринкова ціна за одиницю товару складатиме $83\,555,47 \text{ грн/шт}$

Період повернення капіталовкладень – 1.47 років.

5.2. Аналіз внутрішнього та зовнішнього середовища стартапу

Таблиця 5.2 - Загрози і можливості

Продовження таблиці 5.2.

Продовження таблиці 5.2.

Таблиця 5.3 - Аналіз факторів зовнішнього оперативного середовища

Таблиця 5.4 - Переваги і недоліки внутрішнього середовища

5.3 Ключові фактори успіху проекту за методом Шонфільда.

За допомогою аналізу факторів зовнішнього та внутрішнього оперативних середовищ було визначено ключові фактори успіху продукту. Під ключовими

факторами розглядаються ті, на які замовник може самостійно мати вплив під час додифузійних процесів, які розглядаються в рамках роботи, а також визначення ідеальних умов для утворення захисної оксидної плівки.

Таблиця 5.5 - Оцінки характеристики за методом Шонфільда

З урахуванням коефіцієнту вагомості характеристики визначається бальна оцінка кожної характеристики для нашого програмного забезпечення і для конкурентів, яку приведено у таблиці 5.6.

Таблиця 5.6 - Оцінки характеристики з урахуванням коефіцієнту вагомості

На підставі отриманих бальних оцінок будується графік порівняння конкурентних переваг нашого підприємства по відношенню до інших.

Рисунок 5.1 – Порівняння конкурентних переваг підприємства з конкурентами

Таким чином, можна спостерігати, що програмний продукт ніяким чином не поступається конкурентам. Висока ціна та ефективність конкурента А пояснюється тим, що вони працюють на цьому ринку довше і мають надійну репутацію. На мою думку, в ключових параметрах, а саме на сторонніх затратах і швидкості роботи, наш продукт має кращі показники. Саме ці параметри дозволяють, дешево і швидко використовувати його для визначення кращих параметрів, за яких захисна плівка буде утворена.

5.4 Розрахунок основних техніко-економічних показників проекту

Для розвитку стартап проекту будуть використовуватись власні та запозичені кошти в інвесторів.

До власних коштів відносимо:

- Власні заощадження;
- Формування на підприємстві фонду перспектив, науки і техніки, в які планомірно буде відводитись відсоток з прибутку підприємства протягом усього періоду його існування.

До запозичених коштів відносимо:

- Іноземні інвестиції зі Східної Європи, а також центральної Азії, де гостро стоїть питання окиснення металів, у зв'язку з активним розвитком промисловості.

В офісі обов'язковими працівниками, які необхідні для виконання відповідного обсягу повсякденної роботи протягом зміни, є програміст та начальник офісу.

Таблиця 5.7 - Персонал цеху

Розрахуємо витрати на оплати праці:

$$ВОН = 12 \cdot ЗП = 12 \cdot 75\,000 \cdot 1,22 = 1\,098\,000 \frac{\text{грн}}{\text{рік}}$$

Відрахування на соціальні заходи здійснюються за встановленим законодавством ставками від витрат на оплату праці і складає 22%.

Витрати на електроенергію. Розрахуємо витрати на електроенергію за нерегульованим тарифом, тариф за приєднану потужність: $T_{np} = 2.5 \text{ грн/кВт}$. Потужність обладнання: $H_{об} = 6 \text{ кВт/добу}$; Освітлення цілодобове: $H_{ос} = 8 \text{ кВт/добу}$.

Підприємство працює 8 годин на добу, 250 днів на рік. Річні витрати на електроенергію:

$$З_{e/e} = П_{np} \cdot T_{np} + T_{нерег} \cdot (H_{об} \cdot B_{год} + H_{ос} \cdot 250) = 2000 \cdot 2.5 + 1 \cdot (6 \cdot 734,864 + 8 \cdot 250) = 11\,409,19 \frac{\text{грн}}{\text{рік}}$$

Витрати на опалення офісу. Загальна площа: 36 м²; тарифна ставка на опалення: 33 грн./м² міс; Сезон опалення: 6 місяців.

$$З_{опал.} = 36 \cdot 33 \cdot 6 = 7\,128 \frac{\text{грн}}{\text{рік}}$$

Амортизаційні відрахування. Здійснюються за прийнятими методами і нормами.

Таблиця 5.8 - Розрахунок вартості ОФ підприємства продажу програмного забезпечення

Сумарна вартість основних фондів:

$$ОФ = 15\,000 + 60\,000 + 80\,000 = 155\,000 \text{ грн./рік}$$

Розраховуємо величину амортизаційних відрахувань:

$$A = 15\,000 \cdot 0,1 + 60\,000 \cdot 0,3 + 80\,000 \cdot 0,25 = 39\,500 \text{ грн.}$$

Сумарні витрати наведено у таблиці 5.9.

Таблиця 5.9 - Сумарні затрати підприємства продажу програмного забезпечення

Розрахунок ціни за основними методами ціноутворення:

1. Метод, орієнтований на витрати (витратний метод):

$$Ц = \frac{C}{1000} + C \cdot 1\% = \frac{1\,156\,037,19}{1000} + 1\,156\,037,19 \cdot 0,01 = 12\,716,4 \text{ грн/шт}$$

2. Параметричний метод – враховує вагомість якісних параметрів товару і оцінку цих параметрів споживачем:

$$Ц_{\text{нової моделі}} = Ц_{\text{базової моделі}} \cdot \frac{\text{Балова оцінка нової моделі}}{\text{Балова оцінка базової моделі}} = 80\,000 \cdot \frac{9}{9,4} = 76\,595,74 \text{ грн/шт}$$

3. Метод ціноутворення на основі поточних цін або конкурентний метод.

Було проведено аналіз цін на товари конкурентів. А саме, конкурент А – ціни коливаються в діапазоні від 10 000 до 160 000 грн. Конкурент Б – від 90 000 до 130 000 грн.

Отже, для нашого продукту ціна може коліватися від 80 000 до 130 000 грн. І саме з такими цінами продукція на ринку може бути конкуренто-спроможною.

4. Баловий метод.

Визначимо ціна одного балу:

$$Ц' = \frac{Ц_{\text{базової моделі}}}{\sum (B_{\text{бі}} \cdot V)_i} = \frac{80\,000}{9} = 8,888$$

Визначимо ціну нового виробу:

$$Ц = \sum (B_{\text{ні}} \cdot V_i) \cdot Ц' = 9,4 \cdot 8888,88 = 83\,555,47 \text{ грн/шт}$$

Ціна реалізації кінцевої продукції, розрахуємо ціну річного випуску продукції:

$$B_{\text{рік}}^{\text{рн}} = Ц \cdot B_{\text{рік}} = 83\,555,47 \cdot 24 = 2\,005\,331,328 \text{ грн}$$

Визначаємо прибуток підприємства:

$$П = B_{\text{рік}}^{\text{рн}} - С = 2\,005\,331,328 - 1\,156\,037,19 = 849\,294,14 \text{ грн}$$

Рентабельність підприємства:

$$P = \frac{П}{С} \cdot 100\% = \frac{849\,294,14}{1\,156\,037,19} \cdot 100 = 73,46\%$$

Коефіцієнт економічної ефективності:

$$E = \frac{П}{К} = \frac{П}{ОФ + ОбФ} = \frac{849\,294,14}{155\,000 + 1\,098\,000} = 0,68$$

$$ОбФ = С - А - 3П = 1\,156\,037,19 - 39\,500 - 1\,098\,000 = 18\,537 \text{ грн.}$$

Період повернення капіталовкладень:

$$T_{\text{пов.}} = \frac{1}{E} = \frac{1}{0,68} = 1,47 \text{ р.}$$

Фондовіддача основних засобів виробництва:

$$ФВ = \frac{B_{\text{рік}}^{\text{рн}}}{ОФ} = \frac{2\,005\,331,328}{155\,000} = 12,94 \text{ грн/грн}$$

Фондоємність:

$$ФЄ = \frac{1}{ФВ} = \frac{1}{12,94} = 0,08$$

Зведемо всі розраховані в розділі 4 показники до таблиці 10

Розрахуємо точку безбитковості.

$$T_{\text{бз}} = \frac{ОФ}{Ц - ОбФ_1} = \frac{ОФ}{\left(Ц - \frac{ОбФ}{1000}\right)} = \frac{155\,000}{\left(83\,555,47 - \frac{155\,000}{24}\right)} = 2,1$$

Точка безбитковості – 2 шт/рік

Таблиця 5.10 - Основні техніко - економічні показники підприємства продажу програмного забезпечення

За знайденими техніко-економічними показниками можна зробити висновок, що дане підприємство є прибутковим.

5.5 Використання стартап проекту, карта бізнес процесів

Таблиця 5.11 – Карта бізнес процесів

Таблиця 5.12 – Системний аналіз процесів стартапу

5.6. Оцінка ризиків та страхування розробки.

Розглянемо основні ризики, які можуть мати місце для нашого підприємства.

1. Ринковий ризик: Україна переживає не найкращі економічні часи, багато підприємств в занепаді або близькі до нього.
2. Ризик конкуруючих програмних забезпечень, особливо насторожують великі програмні пакетні продукти з сімейства CAD.
3. Технічний ризик: схожі програмні продукти уже використовуються в Східній Європі.
4. Економічний ризик: в процесі технічного процесу, схожі технології можуть перестати використовувати сім'ю фероїдів.
5. Ризик втрати майна: будь-яка робота з технікою створює ймовірність пошкодження, поломки техніки.

Страхування: підприємство обладнане необхідними засобами безпеки. Стабілізацію напруги регулюють УПСИ, а також офіс має необхідну пожежну безпеку, вогнегасники, систему вогню.

Звичайно всіх ризиків передбачити не можна, але до більшості ми готові. Головним ризиком в даній справі – це розуміти, що не завжди все йде за планом і ніколи не варто опускати руки.

Головне в аналізі ризиків - це вміння наперед передбачати можливі ризики, які можуть виникати на підприємстві. В нашому випадку таких не багато, оскільки квартира орендована під офісне приміщення, але все ж ризики існують. Саме тому було розроблено набір заходів щодо скорочення потенційних ризиків і мінімізацію втрат. Для запобігання ризиків або зменшення їх впливу розроблені наступні заходи, наведені в таблицях 10 та 11 відповідно.

Таблиця 5.13 – Ризики інноваційної розробки та вплив на результат.

Продовження таблиці 5.13.

Найважливішими ризиками є – неправильний або неякісний аналіз сегменту ринку на який власне продукт і хоче зайти. Невірний вибір супутніх технологій під час реалізації продукту, а також неякісна реклама.

Таблиця 5.14 – Методи управління ризиками

ВИСНОВКИ

Таким чином в межах магістерської роботи було виконано наступне:

- Досліджено вплив температури на процес окиснення пористого кобальту
- Проведено експеримент на базі науково-дослідного інституту проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича
- Розроблена математична модель процесу окиснення пористого кобальту
- Здійснено параметричну ідентифікацію моделі
- Обґрунтовано вибір чисельних методів для вирішення запропонованої моделі
- Розроблена комп'ютерно-інтегрована процедура для комп'ютерних експериментів, а також комп'ютерний додаток, який проводить обрахунок зворотньої задачі кінетики.
- Обраховані основні техніко економічні показники

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Методи дослідження [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://studfile.net/preview/4193792/>
2. Алейникова А. И. Исследование коррозионных процессов [Текст]/ Алейникова А. И.– Харьков 2014.
3. Аналіз використання сплавів кобальта [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://libmetal.ru/co/useco.htm>
4. Загальні відомості окиснення фероїдної групи [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.uzhnu.edu.ua/uk/infocentre/get/5828>
5. Азаренков Н. А. Коррозия и защита металлов Часть1. Химическая коррозия металлов [Текст]/ Н. А. Азаренков, С. В. Литовченко, И. М. Неклюдов, П. И. Стоев– Харьков 2007.
6. Способи захисту від корозії групи [Електронний ресурс] – Режим доступу: http://kznh.kpi.ua/03.09.14_metoduchku/30.11.14/Corrosion.pdf
7. Дослідження захисних властивостей металів [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.dstu.dp.ua/Portal/Data/5/8/5-8-k115.pdf>
8. Носовский И.Г. Влияние газовой среды на износ металлов [Текст] / И.Г. Носовский. - Киев: Техніка, 1968.- 181 с.
9. Харина Галина Валерьяновна. Исследование коррозионной стойкости хромированного чугуна / Харина Г. В., Шихалев И. А., Ведерников М. В – Екатеринбург, УДК 378.
10. Хімічна корозія металів групи [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://zadachi-po-khimii.ru/obshaya-himiya/korroziya-metallov.html>
11. Константинов В.М. Коррозионная стойкость наплавленных износостойких покрытий из борсодержащих сплавов на железной основе [Текст] / Константинов В.М. – Минск 2014.
12. Комп'ютерне моделювання з використанням сучасних ЕОМ [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://buklib.net/books/26581/>

13. Тверді сплави [Електронний ресурс] – Режим доступу: https://ru.wikipedia.org/wiki/Твердые_сплавы
14. Стефанович В. А. Легирование наплавленных покрытий, полученных из поверхностнолегированной проволоки бором с дополнительно нанесенным гальваническим покрытием хрома и меди / Стефанович В. А., Борисов С. В., Стефанович А. В. – Минск.
15. Солнцев В. П. Динамика температурных полей в топохимических порошковых реагирующих системах / Солнцев В. П., Скороход В. В., Боровик В. Г., Фролов Г. А., Рубан А. П. – Киев.
16. Вплив температури на процеси окиснення металів [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://ena.lp.edu.ua:8080/bitstream/ntb/30758/1/062-360-364.pdf>
17. Природа топохімічних реакцій [Електронний ресурс] – Режим доступу: http://tnr.kpi.ua/images/Methodichki/Sp_Rozd_ZHT_Lektsii.pdf
18. Солнцев В. П. Динамика температурных полей в топохимических порошковых реагирующих системах / Солнцев В. П., Скороход В. В., Боровик В. Г., Фролов Г. А., Рубан А. П. – Киев.
19. Хвищун І.О. Програмування і математичне моделювання / Хвищун І.О.– Київ.
20. 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 Международ. междисциплинарного симпозиума «Фракталы и прикладная синергетика» (ФиПС-03).-Москва: Изд-во МГОУ, 2003.- С. 40-43.
21. Солнцев В.П., Скороход В.П., Солнцева Т.А. О коллективных механизмах разложения гидроксида циркония // Труды Седьмой Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях».- Крым: ИПМ НАН Украины.-2012.- С.173.
22. Solntsev V.P., Skorokhod V.V., Solntseva T.A. Mechanism of synthesis of refractory compounds in powder materials with presence of liquid phase. Тр.ІІІ-о

23. Радченко А.А. Математическое моделирование процессов разложения оксидов металлов в области термодинамической неустойчивости / А.А. Радченко, В.П. Солнцев, А.М. Шахновский // Восточно-европейский журнал передовых технологий – 2012. -2/14(56).-С.52-56
24. MathCAD, дослідження методів металів [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://old.exponenta.ru/soft/Mathcad/learn/ode/ode.asp>
25. Порівняння методів в рамках моделювання з використанням ЕОМ [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://old.exponenta.ru/soft/Mathcad/learn/ode/ode.asp>
26. JavaFx, переваги та недоліки пакету [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://metanit.com/java/javafx/2.1.php>
27. Теоретичні відомості про використання мікропроцесорних модулів [Електронний ресурс] – Режим доступу: https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/21392/1/Конспект_лекций.pdf
28. Солнцев В.П. Математичне моделювання необоротного процесу термічного розкладу CrO_3 в суміші з хромом в атмосфері повітря [Текст] / В. П. Солнцев, А.М. Шахновський, А.В. Хамєтова, К. М. Петраш // Современные проблемы физического материаловедения. – Вып. 21: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины. – Киев. – 2018. – с. 80-84
29. Солнцев В.П. Термохимическая кинетика гетерогенных процессов в порошковых системах различной физико-химической природы / В. П. Солнцев, В. В. Скороход, Т. А. Солнцева // Космический вызов 21 века. Химическая и радиационная физика. Под ред. Ассовского И.Г.- М:ТОРУС ПРЕСС, 2011.- Т.4. – С.170-174
30. Солнцев И.П., Скороход В.В., Баранов В.Л. Модель автоколебательной тодохимической реакции в открытой системе металл - двухатомный газ // Доп. НАНУ - 2001- №12 - С. 83-87.
31. Solntsev V.P., Skorokhod V.V., Solntseva T.A. Mechanism of synthesis of refractory compounds in powder materials with presence of liquid phase. Тр.ІІІ-

- ой 88 Межд. конфер. «Материаловедение тугоплавких соединений».-Киев: НАНУ, 2012
32. Солнцев В.П., Скороход В.В., Солнцева Т.А. Динамика необратимых процессов, инициируемых контактным плавлением компонентов, в порошковых реагирующих системах // Труды Зей Междунар. конф. «HighMatTech». – Киев: ИПМ НАНУ. – 2011. – С.136.
33. Солнцев В.П. Термохимическая кинетика гетерогенных процессов в порошковых системах различной физико-химической природы / В. П. Солнцев, В. В. Скороход, Т. А. Солнцева // Космический вызов 21 века. Химическая и радиационная физика. Под ред. Ассовского И.Г.- М:ТОРУС ПРЕСС, 2011.- Т.4. – С.170-174
34. Тесенчук А. О. Статистичне комп'ютерне моделювання хіміко-технологічних схем [Текст] / Тесенчук А. О., Шахновський А.М., Яновець Н.О. Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2018: Збірник наукових статей Шостої міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018 – С. 146-151.
35. Солнцев В.П., Шахновский А.М., Яновец Н.О. Особенности поведения при высоких температурах пористого кобальта // Тезисы докладов VII Международной конференции «Космические технологии: настоящее и будущее», 21 по 24 мая 2019 г, г. Днепр, КБ «Южное» им. Янгеля, 2019. с. 27
36. Шахновський А.М., Солнцев В.П., Яновець Н.О., Петраш К.М. Макрокінетика окиснення пористого кобальта та моделювання цього процесу в неізотермічних умовах // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019: Збірник наукових статей Сьомої міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019 – С.221–225.
37. Шахновський А.М., Солнцев В.П.*, Яновець Н.О. Петраш К.М.* Математичне моделювання макрокінетики окиснення пористого кобальту у неізотермічних умовах // Труды Института проблем

материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины. – Киев. – 2020
(принято до друку)