2. *Брудка, Я.* Легкие стальные конструкции / Я. Брудка, М. Лубиньски ; под ред. С.С. Кармилова. – М., 1974.

3. *Жмарин, Е.Н.* Международная ассоциация легкого стального строительства / Е.Н. Жмарин // Строительство уникальных зданий и сооружений. – 2012. – № 2. – С. 27 – 30.

4. *Кузнецов, В.В.* Развитие металлических конструкций: Работы школы Н.С. Стрелецкого / [В.В. Кузнецов и др.]. – М., 1987.

5. *Лужин, О.В.* Обследование и испытание сооружений / [О.В. Лужин и др.]. – М., 1987.

6. *Brune, B.* Coupled instabilities of cold-formed steel members in minor axis bending / B. Brune, D. Ungermann // CIMS2008 Fifth International Conference on Coupled Instabilities in Metal Structures. – Sydney, Australia, 2008. – 23 – 25 June.

7. Eurocode 3. Design of Steel Structures. Hart 1.3. Supplementary rules for cold-formed thin gauge member and sheets. ENV. – 1996.

УДК 669.01/678

Т.О. Петрова, О.Г. Максимова, Я.А. Соловьева, А.Р. Байджанов, О.С. Баруздина, А.А. Настулявичус

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ PVDF ПОКРЫТИЯ

Работа выполнена и поддержана в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 гг.» (гранты № 14.B37.21.0075 и № 14.132.21.1701)

Исследованы свойства полимерных пленок на поверхности металлического листа с помощью метода Монте-Карло на трехмерной решеточной модели упорядоченной полимерной системы планарных ротаторов. Установлена зависимость пиковой температуры металла (ПТМ) от химической природы полимера, состава растворителя, скорости движения полосы металла в сушильной печи и других факторов.

Поливинилиденфторид, полимерные покрытия, энергия поверхностного натяжения, метод Монте-Карло, дефекты.

The paper investigates the properties of polymer films on the surface of the metal sheet and presents the results of computer simulations. The different surface defects of the polymer coatings applied to metal are examined and analyzed.

Polyvinylidenefluoride, polymer coating, energy of the surface tension, the Monte-Carlo method, defects.

Введение. В настоящее время изучение физико-химических характеристик моно- и полимерных пленок, например, термомеханических и диэлектрических, имеет не только теоретическое, но еще особое практическое значение. Они используются как адгезивы, мембраны, служат для защиты поверхностей, применяются в литографической промышленности [4], [7], [8].

В течение последних 30 лет мировой рынок металлопроката с полимерными покрытиями увеличился на 25 %. Так, например, основной тип производимой продукции цеха полимерных покрытий ОАО «Северсталь» – покрытия для строительных конструкций. Поэтому актуальным является направление, связанное с исследованием структуры поверхностей металлического листа с полимерными покрытиями для выявления причин появления дефектов продукции и разработки методов для их устранения [1], [3].

В промышленности активно используют комбинированное полимерное покрытие оцинкованного металла на основе поливинилиденфторида (PVDF), состоящее обычно из 70 % поливинилиденфторида и на 30 % – из акрила. Поливинилиденфторид обеспечивает исключительную стойкость к таким немеханическим воздействиям, как: выгорание, соприкосновение с водой, солями, щелочами или кислотами [10]. Полимерной пленке можно придавать практически любую форму, без какой-либо потери ее активности, механической прочности и ударостойкости.

При нанесении PVDF-покрытия на стальной лист используется специальное оборудование, с помощью которого можно контролировать необходимые условия для получения качественного покрытия, такие как температура, скорость валков и валиков, толщина слоя и др. На практике эти условия могут изменяться в соответствии с требованиями потребителя к производимой продукции. Однако при неправильном выборе условий и несоблюдении технологических режимов могут образоваться такие дефекты на поверхности изделия, как вздутия краски по краям, пузыри, полосы и пр. Важнейшие требования к покрытиям – прочное сцепление (адгезия) отдельных молекулярных слоев друг с другом, нижнего слоя с подложкой, твердость, прочность при изгибе и ударе.

Адгезия полимеров к твердым поверхностям является одним из основных факторов, определяющих свойства любых полимерно-композиционных материалов. В пластиках, армированных волокнами, адгезия на межфазной границе обусловливает совместную работу волокон и матрицы, возможность меж-

слоевого сдвига при деформации и другие физико-механические свойства.

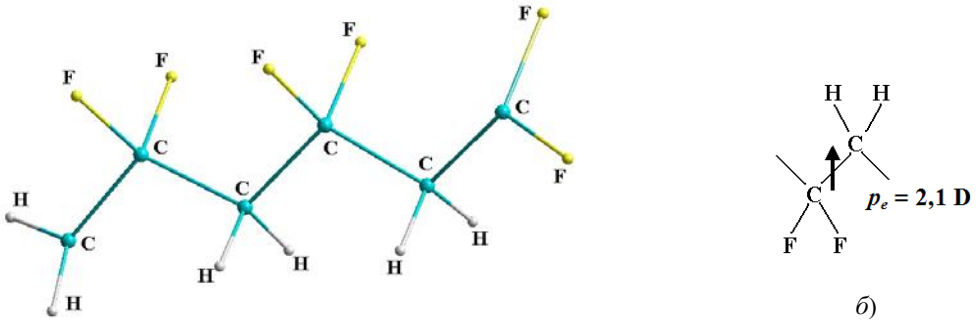
Адгезию (прилипание двух тел друг к другу) можно охарактеризовать термодинамической величиной работы, которую надо совершить для разделения в равновесных условиях двух приведенных в контакт разнородных тел. Силы сцепления двух тел обусловлены действием молекулярных сил. Исходными посылками для термодинамического описания адгезии служат характеристики двух поверхностей – их поверхностное и межфазное натяжение на границе раздела двух контактирующих тел [11].

Неправильный выбор технологических параметров сушки полимерного покрытия приводит к образованию следующих дефектов: направляющие полосы, эффект апельсиновой корки, нехватка краски, бесформенные пятна. Одним из наиболее важных показателей для обеспечения требуемого качества краски является толщина слоя наносимого полимерного покрытия, а также *пиковая температура* металла (ПТМ), при которой возникает максимальная адгезия полимера к металлу и уменьшается вероятность образования дефектов (в виде полос, пузырей, вздутия краски и др.).

Целью данной работы является установление с помощью разработанного авторами программного комплекса МК-ORDER© зависимости ПТМ от химической природы полимера, состава растворителя, скорости движения полосы металла в сушильной печи и других факторов.

Модель. При моделировании физико-химических свойств поливинилиденфторида (PVDF) учитывается, что этот полимер состоит из углеродных цепей с расстоянием ~ 2,6 Å между боковыми группами CH_2–CF_2 (рис. 1*а*). Звенья макромолекулы PVDF имеют дипольный момент, равный p = 2,1D и направленный перпендикулярно остову цепи (рис. 1*б*). Этот момент связан с электроотрицательным фтором и электроположительным водородом в составе этих боковых групп [8]. Рассматривалась трехмерная решеточная модель, в каждом узле которой находилась анизотропная удлиненная частица (молекула) – ротатор, обладающий только вращательными (ориентационными) степенями свободы [5].

На рис. 2 представлена решеточная трехмерная модель системы полимерных цепей, которая содержит соответственно N узлов вдоль оси X, M узлов вдоль оси Y и L узлов вдоль оси Z. Положение узла в кубической решетке характеризуется набором трех чисел i, j и k. С каждым узлом связан диполь (гибкая или жесткая кинетическая единица полимерной цепи), его ориентация определяется углами в сферической системе координат.



а) *б*)

Рис. 1. Конформация отдельной макромолекулы поливинилиденфторида $\left[CH_2CF_2\right]_n$ (*а*) и ее звена с дипольным моментом (*б*)

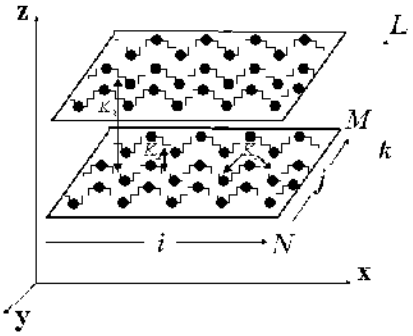


Рис. 2. Модель трехмерной системы полимерных цепей

Потенциальная энергия таких систем имеет вид:

$$E = -\sum_{i,j,k} K_1 \cos(\Phi_{i,j,k,i+1,j,k}) - \sum_{i,j,k} K_2 \cos(\Phi_{i,j,k,i,j+1,k}) - \\ - \sum_{i,j,k} K_2 \cos(\Phi_{i,j,k,i,j,k+1}). \quad (1)$$

Энергетическая константа K_1 вдоль «продольного» криволинейного направления X «квазирешетки» описывает внутрицепные ориентационные взаимодействия и связана с жесткостью цепи на изгиб, определяющей персистентную длину и средний косинус угла между соседними сегментами изолированной цепи. Константу K_2 характеризуют ориентационные взаимодействия между соседними звеньями разных цепей в «поперечных» направлениях Y и Z «квазирешетки». Значение константы K_2 также определяется конкретной химической структурой взаимодействующих полимерных цепей, которую можно оценить, например, из мультипольного разложения энергии взаимодействия двух одинаковых звеньев с дипольными моментами p, находящихся в соседних цепях:

$$K_2 \approx \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{p^2}{r^3},$$

где r – среднее расстояние между соседними цепями, ε_0 – диэлектрическая постоянная. Константа K_2 зависит от количества и состава растворителя, например, при его выпаривании объем пленки уменьшается, что приводит к увеличению значения K_2.

С помощью программного комплекса MK-ORDER© [6], в основе которого лежит метод Монте-Карло (алгоритм Метрополиса), в данной работе вычислена энергия поверхностного натяжения как избыток энергии поверхностного слоя по сравнению с энергией вещества внутри объема тела, обусловленный различием межмолекулярных взаимодействий в обеих фазах [2]:

$$E_n = E_1 - E_2. \quad (2)$$

Значение энергии E_1 было получено без учета адгезии полимера к металлу при периодических граничных условиях. Значение энергии E_2 для выбранной модели (рис. 2) рассчитано при следующих условиях: для первого слоя пленки (при $k = 1$, рис. 2): на границе полимер – металл звенья полимерных цепей были закреплены, а для последнего слоя ($k = L$): на границе полимер – воздух – свободные граничные условия. Энергия $E_1 > E_2$, поэтому при нанесении покрытия на металл освобождается энергия, равная энергии адгезии.

Результаты моделирования. С помощью программного комплекса MK-ORDER© [6] была исследована зависимость приведенной энергии поверхностного натяжения E_n/K_1 от величины $k_B T/K_1$ при различном соотношении констант взаимодействий K_2 и K_1 (рис. 3).

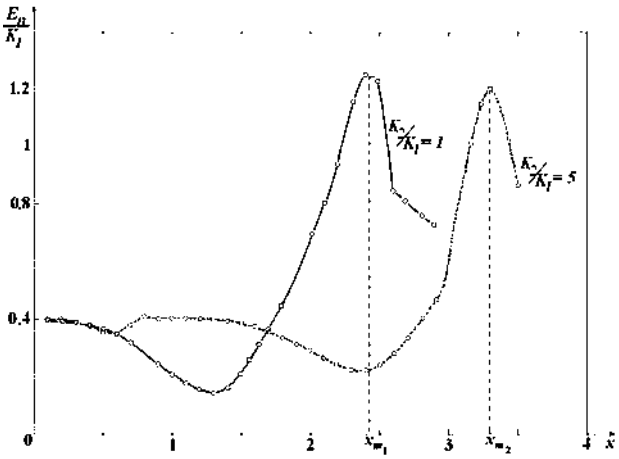


Рис. 3. Зависимость приведенной энергии поверхностного натяжения E_n/K_1 от величины $x = k_B T/K_1$ при соотношении констант внутри- и межцепных взаимодействий $K_2/K_1 = 1; 5$

Из рис. 3 видно, что при определенном соотношении констант взаимодействий K_2 и K_1, и температуры при значении $x_m = k_B T_m/K_1$ получается максимальное значение энергии поверхностного натяжения и, следовательно, существует наибольшее прилипание частиц полимерного покрытия. Для цепей с заданной жесткостью (константой K_1) при увеличении отношения константы межцепных взаимодействий (K_2) значение $x_m = k_B T_m/K_1$, а значит, и температура T_{max} (пиковая температура металла ПТМ) увеличивается.

Пиковая температура и максимальное значение энергии E_n зависят также от толщины полимерного покрытия. С помощью компьютерного моделирования исследована зависимость энергии поверхностного натяжения E_n от толщины покрытия (числа слоев L, рис. 4 *а, б*).

Максимальное значение энергии поверхностного натяжения зависит также и от скорости движения стального листа в печи. Из рис. 4 *в* видно, что при увеличении скорости значение $x_m = k_B T_m/K_1$, при котором достигается максимальное значение энергии, сдвигается в область малых значений параметра x, а значение ПТМ – в сторону низких температур. При этом само значение энергии поверхностного натяжения уменьшается (рис. 4 *в*), поэтому прилипание частиц полимерного покрытия становится хуже. Таким образом, при высоких скоростях движения стального листа в печи будет образовываться больше дефектов, так как сила адгезии в этом случае мала.

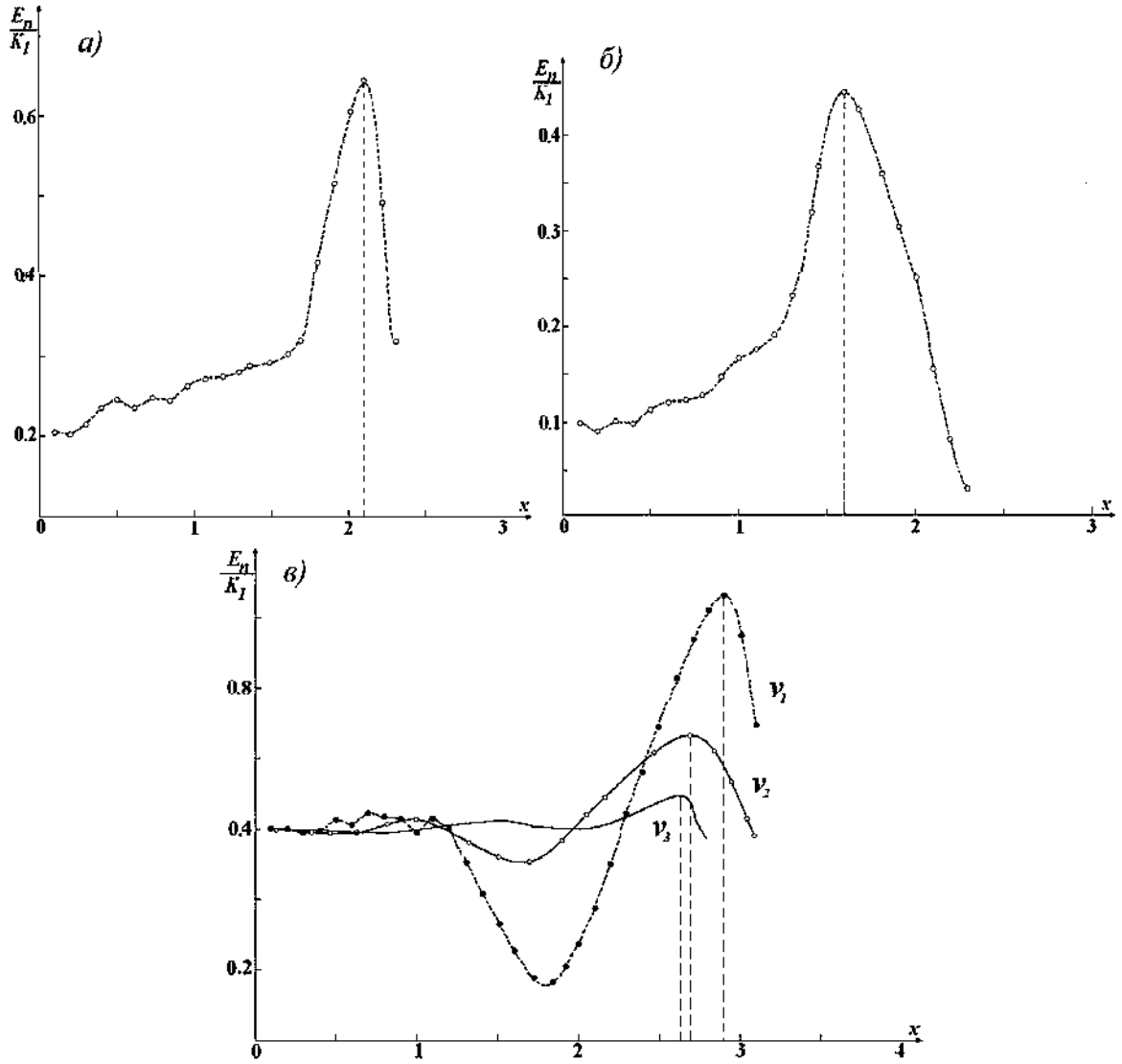


Рис. 4. Зависимость приведенной энергии поверхностного натяжения E_n/K_1 от величины $x = k_B T/K_1$ при различной толщине пленки L = 10 (*а*), 20 (*б*) и разных относительных скоростях движения полосы металла в печи $v_1 < v_2 < v_3$ (*в*)

Заключение. Таким образом, результаты, полученные в данной работе с помощью программного комплекса MK-ORDER© [6], позволяют сформулировать вполне определенные рекомендации для технологического процесса нанесения PVDF-покрытия на металлический лист, а также подобрать оптимальные технологические параметры для сушки полимерного покрытия. Для получения качественного покрытия необходимо максимальное значение адгезии, поэтому металлический лист нагревают до пиковой температуры, которая зависит от состава растворителя, размеров пленки и скорости движения полосы в печи.

Результаты исследований, произведенных на основе созданного программного комплекса, позволили объяснить причины образования дефектов полимерных покрытий металлического листа и разработать рекомендации по их устранению.

Литература

1. Буклет Beckers. Производство окрашенного листа. – Beckers, 2004.

2. *Мамонова, М.В.* Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы / М.В. Мамонова, В.В. Прудников, И.А. Прудников. – М., 2011.

3. *Миронов, В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – Н. Новгород, 2004.

4. *Мулдер, М.* Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. – М., 1999.

5. *Петрова, Т.О.* Применение аналитических и компьютерных методов моделирования систем с ориентационными взаимодействиями / [Т.О. Петрова и др.] // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – Вып. 5. – С. 883 – 884.

6. *Петрова, Т.О.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013610009 / Т.О. Петрова, О.Г. Максимова. – М., 2013.

7. *Karim, A*. Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films / A. Karim, S. Kumar. – Singapore, 2000.

8. *Sanchez, I.C.* Physics of Polymer Surfaces and Interfaces / I.C. Sanchez, L.E. Fitzpatrick. – Boston, 1992.

9. *Tong, H.M.* New Characterization Techniques for Thin Polymer Films / H.M. Tong, L.T. Nguyen. – N.Y., 1990.

10. http://www.stroymat.ru / Защитно-декоративные полимерные покрытия оцинкованной стали.

11. http://www.ysu.ru/ ИТ Центр «Ситим» ЯГУ – каталог образовательных ресурсов

УДК 669.046.56

Е.А. Черменев, В.А. Степанов

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Э.Э. Меркер

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ЭЛЕКТРОПЛАВКЕ ОКАТЫШЕЙ В ДУГОВОЙ ПЕЧИ

В работе изучены некоторые закономерности многостадийного процесса обезуглероживания металла в ванне дуговой печи в технологических условиях осуществления непрерывной загрузки окатышей в подэлектродное пространство агрегата с применением модели, алгоритма и программы расчета параметров режима обезуглероживания металла при электроплавке стали.

Обезуглероживание, металлизованные окатыши, окислительное рафинирование.

The article studies some mechanisms of a multistage decarburizing process of the metal in the bath of an arc furnace in technological conditions of a continuous charge of pellets into the electrode space of the unit using the model, the algorithm and the calculation programs of parameters of the mode of decarburizing of the metal at the steel electrosmelting.

Decarburizing, DRI pellets, oxidizing refining.

Сложность и многофакторность высокотемпературных процессов, своеобразное проявление свойств реагирующих фаз затрудняют изучение и прогнозирование динамики сталеплавильных процессов в дуговой печи [7], [10]. Плавление железорудных металлизованных окатышей (ЖМО) в дуговой печи сопровождается восстановлением оксидов железа углеродом шихты и кипением ванны [1]. Для уменьшения длительности плавления и улучшения его показателей большое значение имеет правильный выбор скорости окисления углерода расплава, влияющей на скорость плавления ЖМО, который стремятся совместить с управляемым окислительным рафинированием ванны, т.е. окислением примесей и нагревом металла до температуры близкой к температуре выпуска, что способствует существенному уменьшению времени плавки [5], [8].

В настоящей работе рассматриваются результаты исследования процесса обезуглероживания расплава в дуговой сталеплавильной печи (ДСП) при электроплавке [5], [8] ЖМО с подачей кислорода и углеродистого порошка на шлак через топливно-кислородные горелки (ТКГ) с учетом закономерностей критических концентраций углерода [5], [10]. Такой подход имеет в виду [1] существование определенной критической концентрации $[C]_{кр}$ в металлическом расплаве, причем отношение $[C](\tau)/[C]_{кр} = \beta = 1$ является границей кинетических периодов процесса (где $[C](\tau)$ – текущая концентрация углерода в расплаве, %). При этом в области повышенных содержаний углерода ($\beta > 1$) скорость окисления углерода $d[C]/d\tau$ определяется интенсивностью подвода окислителя, с которой связана и величина $[C]_{кр}$. При $\beta < 1$ $d[C]/d\tau$ лимитируется диффузионным переносом углерода и является функцией текущей концентрации углерода при заданном уровне кислорода. Величина $[C]_{кр}$ определяется из условия равенства потоков подвода реагентов в зону реакции и зависит от температуры металла, условий перемешивания реагирующих фаз и т.д. Известно [2], [5], что для одного и того же агрегата (например, для 150т ДСП значение $[C]_{кр}$ = 0,15±0,05 %) при неизменных условиях ведения плавок эта величина остается практически постоянной.

Установлено, что при неизменных параметрах окислительной плавки и постоянной температуре с мгновенным отводом из зоны реагирования продуктов реакции, уравнения [1] процесса обезуглероживания металла могут быть записаны в следующем виде:

– для внешнедиффузионной области реагирования ($[C](\tau)>[C]_{кр}$) $-d[C]_I(\tau)/d\tau = K_1(T)[O][C]_{кр} = -v_{I,C}$, $\tau_1 \le \tau \le \tau_2$, с начальными условиями $[C]_I(0) = [C]_0$, где $[C]_{кр}$ = const; [O] – концентрация активного кислорода в окислительном потоке, %;

– для внутридиффузионной области реагирования ($[C](\tau)<[C]_{кр}$) $-d[C]_{II}(\tau)/d\tau = K_2(T)[O][C]_{II}(\tau) = -v_{II,C}$, $\tau_2 \le \tau \le \tau_3$, с начальными условиями $[C]_{II}(\tau_2) = [C]_I(\tau_2) = [C]_{кр}$, где величина $[O]$ = const играет роль гидродинамического фактора; константы скорости реакций (K_1 и K_2) зависят от температуры $K=f(T)$ в реакционной зоне.

Процесс окисления ведется до времени τ_3, причем момент τ_3 определяется равенством $[C](\tau_3) = [C]_з$ (где $[C]_з$ – заданное содержание углерода). Кинетика процесса обезуглероживания в интервале $\tau_1 \le \tau \le \tau_3$ может быть представлена следующим обобщенным