

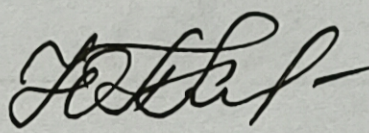
Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова

Кораблебудівний навчально-науковий інститут

(повне найменування інституту, назва факультету)
Кафедра матеріалознавства і технології металів

(повна назва кафедри)

«Допущений до захисту»



В.о. завідувача кафедри

Ю.О. Казимиренко

« 19 » 12 2025 р.

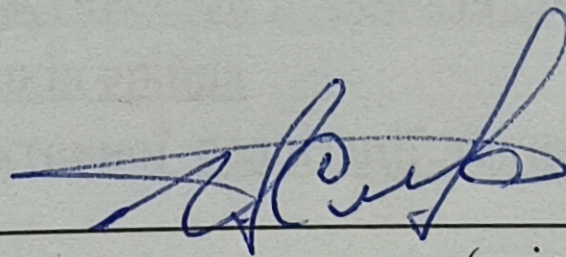
КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття вищої освіти «магістр»

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему «Дослідження і удосконалення технології обробки порошку
срібла для медичних композитів»

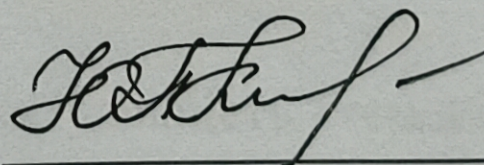
Виконав: студент 6 курсу, групи 6131м



С.І. Цицик

(прізвище та ініціали)

Керівник д-р техн. наук, професор



(прізвище та ініціали)

Ю. О. Казимиренко

м. Миколаїв – 2025 р.

**Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова**

Інститут, факультет кораблебудівний навчально-науковий інститут

Кафедра матеріалознавства і технології металів

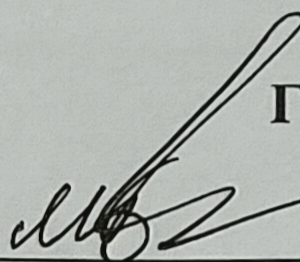
Освітньо-кваліфікаційний рівень другий (ступінь магістра)

Спеціальність 132 – матеріалознавство

Освітня програма «Композиційні та порошкові матеріали, покриття»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Гарант освітньої програми
к.т.н., доцент Бобров М.М.



" " 2025р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Цицику Сергію Івановичу

1. Тема роботи «Дослідження і удосконалення технології обробки порошку срібла для медичних композитів»

керівник проекту (роботи) д.т.н., доцент, професор каф. Матеріалознавства і технології металів Казимиренко Юлія Олексіївна

затверджені наказом вищого навчального закладу від 18.11.2025 р. №1366-уч

2. Термін подання роботи 19.12.2025 р.

3. Вихідні дані до роботи наукові статті, монографії, інструкції та методики

4. Перелік питань, що належать розробці (найменування розділів)

1. Аналіз матеріалів і технологій виготовлення срібловмісних полімерних композитів медичного призначення

2. Дослідження будови і морфологічних властивостей порошків срібла

3. Технологічні передумови обробки порошків срібла

4. Техніко-економічне обґрунтування ефективної реалізації технології обробки порошку срібла

5. Охорона праці і довкілля при поводженні з порошками срібла

Висновки. Список використаних джерел.

5. Перелік презентаційних матеріалів. 1. Актуальність тематики роботи.

2. Аналіз методів отримання і обробки порошків срібла. 3. Мета і завдання

роботи. 4. Вплив домішок на властивості срібла. 5. Форми росту кристалів срібла.

6. Конструкція змішувача. 7. Організація виробництва на дільниці для

виготовлення біополімерів. 8. Дільниця для виготовлення біополімерів.

9. Техніко-економічне обґрунтування розробки.

6. Консультанти розділів роботи

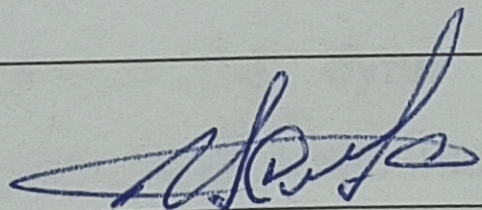
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	проф. Казимиренко Ю. О.	01.11.2025	01.11.2025
2	проф. Казимиренко Ю. О.	05.11.2025	05.11.2025
3	проф. Казимиренко Ю. О.	10.11.2025	10.11.2025
4	проф. Казимиренко Ю. О.	17.11.2025	17.11.2025
5	проф. Казимиренко Ю. О.	17.11.2025	17.11.2025

7. Дата видачі завдання 01.11.2025

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

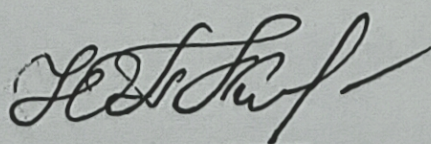
№ з/п	Назва етапів магістерської роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Аналіз матеріалів і технологій виготовлення срібловмісних полімерних композитів медичного призначення	13.11.2025	ВИК
2	Дослідження будови і морфологічних властивостей порошків срібла	22.11.2025	ВИК
3	Технологічні передумови обробки порошків срібла	29.11.2025	ВИК
4	Техніко-економічне обґрунтування ефективної реалізації технології обробки порошку срібла	05.12.2025	ВИК
5	Охорона праці і довкілля при поводженні з порошками срібла	11.12.2025	ВИК
6	Складання висновків	14.12.2025	ВИК
7	Оформлення списку використаних джерел інформації та додатків	14.12.2025	ВИК
8	Складання та переклад анотації	14.12.2025	ВИК
9	Виконання графічної частини	14.12.2025	ВИК
10	Перевірка на плагіат		ВИК
11	Попередній захист		ВИК

Студент магістратури



С.І. Цицик

Керівник роботи



д.т.н., професор Ю. О. Казимиренко

Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова

Кораблебудівний навчально-науковий інститут

(повне найменування інституту, назва факультету)
Кафедра матеріалознавства і технології металів

(повна назва кафедри)

«Допущений до захисту»

В.о. завідувача кафедри

Ю.О. Казимиренко

« » 2025 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття вищої освіти «магістр»

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему **«Дослідження і удосконалення технології обробки порошку
срібла для медичних композитів»**

Виконав: студент 6 курсу, групи 6131м

С.І. Цицик

(прізвище та ініціали)

Керівник д-р техн. наук, професор

(прізвище та ініціали)

Ю. О. Казимиренко

м. Миколаїв – 2025 р.

**Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова**

Інститут, факультет кораблебудівний навчально-науковий інститут

Кафедра матеріалознавства і технології металів

Освітньо-кваліфікаційний рівень другий (ступінь магістра)

Спеціальність 132 – матеріалознавство

Освітня програма «Композиційні та порошкові матеріали, покриття»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Гарант освітньої програми

к.т.н., доцент Бобров М.М.

" ____ " _____ 2025р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Цицику Сергію Івановичу

1. Тема роботи «Дослідження і удосконалення технології обробки порошку срібла для медичних композитів»

керівник проекту (роботи) д.т.н., доцент, професор каф. Матеріалознавства і технології металів Казимиренко Юлія Олексіївна

затверджені наказом вищого навчального закладу від 18.11.2025 р. №1366-уч

2. Термін подання роботи 19.12.2025 р.

3. Вихідні дані до роботи наукові статті, монографії, інструкції та методики

4. Перелік питань, що належать розробці (найменування розділів)

1. Аналіз матеріалів і технологій виготовлення срібловмісних полімерних композитів медичного призначення

2. Дослідження будови і морфологічних властивостей порошків срібла

3. Технологічні передумови обробки порошків срібла

4. Техніко-економічне обґрунтування ефективної реалізації технології обробки порошку срібла

5. Охорона праці і довкілля при поводженні з порошками срібла
Висновки. Список використаних джерел.

5. Перелік презентаційних матеріалів. *1.* Актуальність тематики роботи.

2. Аналіз методів отримання і обробки порошків срібла. *3.* Мета і завдання роботи. *4.* Вплив домішок на властивості срібла. *5.* Форми росту кристалів срібла.

6. Конструкція змішувача. *7.* Організація виробництва на дільниці для виготовлення біополімерів. *8.* Дільниця для виготовлення біополімерів.

9. Техніко-економічне обґрунтування розробки.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	проф. Казимиренко Ю. О.	01.11.2025	01.11.2025
2	проф. Казимиренко Ю. О.	05.11.2025	05.11.2025
3	проф. Казимиренко Ю. О.	10.11.2025	10.11.2025
4	проф. Казимиренко Ю. О.	17.11.2025	17.11.2025
5	проф. Казимиренко Ю. О.	17.11.2025	17.11.2025

7. Дата видачі завдання 01.11.2025

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів магістерської роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Аналіз матеріалів і технологій виготовлення срібловмісних полімерних композитів медичного призначення	13.11.2025	вик
2	Дослідження будови і морфологічних властивостей порошків срібла	22.11.2025	вик
3	Технологічні передумови обробки порошків срібла	29.11.2025	вик
4	Техніко-економічне обґрунтування ефективної реалізації технології обробки порошку срібла	05.12.2025	вик
5	Охорона праці і довкілля при поводженні з порошками срібла	11.12.2025	вик
6	Складання висновків	14.12.2025	вик
7	Оформлення списку використаних джерел інформації та додатків	14.12.2025	вик
8	Складання та переклад анотації	14.12.2025	вик
9	Виконання графічної частини	14.12.2025	вик
10	Перевірка на плагіат		вик
11	Попередній захист		вик

Студент магістратури _____ С.І. Цицик

Керівник роботи _____

д.т.н., професор Ю. О. Казимиренко

АНОТАЦІЯ

Кваліфікаційна робота «Дослідження і удосконалення технології обробки порошку срібла для медичних композитів» на здобуття вищої освіти за спеціальністю 132 – матеріалознавство, освітньо-професійна програма «Композиційні та порошкові матеріали, покриття».

Робота присвячена вирішенню проблемних питань додаткової обробки порошків срібла перед введенням у склад полімерних ниток для виготовлення антибактеріального трикотажу.

Мета роботи полягає у ґрунтовному аналізі технологій обробки порошків Ag, дослідженні процесів формування їх структури і морфологічних характеристик та розробці технологічних заходів з їх використання для виготовлення медичних композитів.

Об'єкт досліджень: процеси формування структури і морфологічних характеристик порошків срібла.

Предмет досліджень: технологія обробки порошків Ag для виготовлення медичних композитів.

Науково-практичне значення отриманих результатів полягатиме в удосконаленні методу обробки порошків срібла, який на відміну від існуючих містить диспергування порошку у полімерну матрицю з ультразвуковим змішуванням колоїдного розчину, що підвищує морфологічні властивості порошків і сприятиме подальшому введенню у склад полімерних ниток для отримання антибактеріального трикотажу.

Методи досліджень: аналіз діаграм стану систем Ag–Au, Ag–Cu і Au–Ag–Cu, інженерний аналіз технологічних процесів, методи оптичної і електронної мікроскопії.

Апробація роботи: результати були представлені на науково-практичних семінарах кафедри матеріалознавства і технології металів Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова.

Робота написана на 64 сторінках машинописного тексту, містить 29 рисунків, 18 таблиці, додатки і список використаних джерел з 23 найменувань.

Ключові слова: морфологічні властивості порошків, поверхнево-активні речовини, магнієтермічне відновлення, полімерна матриця, антибактеріальні полімерні композити.

ABSTRACT

ABSTRACT

Qualification work «**Research and improvement of silver powder processing technology for medical composites**» for higher education in the specialty 132 – materials science, educational and professional program "Composite and powder materials, coatings".

The work is devoted to solving the problematic issues of additional processing of silver powders before the introduction of polymer threads into the composition for the manufacture of antibacterial knitwear.

The purpose of the work is a thorough analysis of technologies for processing Ag powders, the study of the processes of formation of their structure and morphological characteristics and the development of technological measures for their use for the manufacture of medical composites.

Object of research: the processes of formation of the structure and morphological characteristics of silver powders.

Research subject: technology for processing Ag powders for the manufacture of medical composites.

The scientific and practical significance of the results obtained will be to improve the method of processing silver powders, which, unlike the existing ones, contains the dispersion of powder into a polymer matrix with ultrasonic mixing of colloidal solution, which increases the morphological properties of powders and will contribute to the further introduction of polymer threads into the composition to obtain antibacterial knitwear.

Research methods: analysis of state diagrams of Ag–Au, Ag–Cu i Au–Ag–Cu systems, engineering analysis of technological processes, methods of optical and electron microscopy.

Approbation of the work: the results were presented at scientific and practical seminars of the Department of Materials Science and Metal Technology of the Admiral Makarov National University of Shipbuilding.

The work is written on 64 pages of typewritten text, contains 29 figures, 18 tables, appendices and a list of used sources from 23 titles.

Key words: morphological properties of powders, surfactants, magnesium thermal reduction, polymer matrix, antibacterial polymer composites.

ЗМІСТ

ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ МАТЕРІАЛІВ І ТЕХНОЛОГІЙ ВИГОТОВЛЕННЯ СРІБЛОВМІСНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	9
1.1. Антисептичні біополімери, наповнені порошками срібла	9
1.2. Аналіз методів отримання і обробки порошків срібла	15
1.3. Висновки до розділу 1 та постановка завдань досліджень	18
РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ І МОРФОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКІВ СРІБЛА	20
2.1. Методологія постановки досліджень	20
2.2. Особливості структури і властивостей сплавів систем Ag–Au, Ag–Cu і Au–Ag–Cu	21
2.3. Морфологічні властивості порошків срібла	29
2.4 Висновки до розділу 2	33
РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ОБРОБКИ ПОРОШКІВ СРІБЛА	34
3.1. Технологічна схема обробки порошків срібла	34
3.1.1. Складання технологічної схеми обробки порошків срібла	34
3.1.2. Механічне здрібнення срібного лому	36
3.1.3. Обробка і промивання кислотами	37
3.1.4. Магнієтермічне відновлення з контактним осадженням	38
3.1.5. Диспергування порошку у полімерну матрицю з ультразвуковим змішуванням колоїдного розчину	39
3.2. Удосконалення конструкції змішувача для пластичних мас	43

3.3. Організація виробництва на ділянці для виготовлення срібловмісних біополімерів	45
3.4. Висновки до розділу 3	48
РОЗДІЛ 4. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ЕФЕКТИВНОЇ РЕАЛІЗАЦІЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОБРОБКИ ПОРОШКУ СРІБЛА	49
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ І ДОВКІЛЛЯ ПРИ ПОВОДЖЕННІ З ПОРОШКАМИ СРІБЛА	53
ВИСНОВКИ	59
ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ	61

ВСТУП

Актуальність теми. Порошки срібла ефективно використовуються для виготовлення спеціальних складів та нанокомпозитів з антибактеріальними властивостями, сферами застосування яких є антибактеріальні покриття, виготовлення стерилізаційних сенсорів і чипів для ветеринарної медицини, елементів контейнерів для тривалого зберігання лікарських засобів. Для цього використовуються хімічно очищені порошки Ag зі зменшеною кількістю домішок, проте науково доведено, що лікувальними властивостями володіють саме іони Ag^+ , а не металеве срібло. Тому актуальним питанням залишається дослідження технологій обробки срібляних порошків методами їх очищення та стабілізації задля запобігання очищенню та надання нових властивостей.

Мета роботи полягає у ґрунтовному аналізі технологій обробки порошків Ag, дослідженні процесів формування їх структури і морфологічних характеристик та розробці технологічних заходів з їх використання для виготовлення медичних композитів.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити наступні завдання:

- 1) на підставі аналітичного огляду літературних джерел надати порівняльний аналіз існуючих технологій обробки порошків срібла, які використовуються для виготовлення композиційних матеріалів медичного призначення;
- 2) проаналізувати процеси формування структури і морфологічних характеристик порошків срібла, визначити важливі технологічні фактори;
- 3) обрати вихідні матеріали, запропонувати раціональну технологічну схему обробки порошків срібла з розробкою практичних рекомендацій щодо вибору устаткування і подальшого виготовлення медичних композитів;
- 4) розробити заходи щодо організації виробництва на дільниці з обробки порошків срібла, проаналізувати шкідливі заходи впливу на навколишнє середовище, розглянути заходи щодо охорони праці

5) надати техніко-економічне обґрунтування доцільності впровадження розроблених технологічних пропозицій.

Об’єкт досліджень: процеси формування структури і морфологічних характеристик порошків срібла.

Предмет досліджень: технологія обробки порошків Ag для виготовлення медичних композитів.

Методи досліджень: аналіз діаграм стану систем Ag–Au, Ag–Cu і Au–Ag–Cu, інженерний аналіз технологічних процесів, методи оптичної і електронної мікроскопії.

Інформаційну базу досліджень наукові праці вітчизняних і зарубіжних вчених з порошкової металургії дорогоцінних металів і сплавів та досвід вітчизняних науковців в області медичного матеріалознавства.

Апробація результатів досліджень. Робота пройшла апробацію на наукових семінарах кафедри матеріалознавства і технології металів Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ МАТЕРІАЛІВ І ТЕХНОЛОГІЙ ВИГОТОВЛЕННЯ СРІБЛОВМІСНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

1.1. Антисептичні біополімери, наповнені порошками срібла

Розвиток напрямів військової медицини безпосередньо пов'язаний зі створенням нових перев'язочних матеріалів з підвищеними антисептичними властивостями. На даний час найбільш переважливими вважаються біополімерні композиції, наповнені частинками Ag, Cu, ZnO розміром до 100 мкм, які надають їм протимікробної, протизапальної та імуномодуючої дії. В роботах [1, 3, 6, 7, 18] висвітлюються їх структурні особливості і функціональні властивості. Для формування матриці часто застосовуються полімери природного походження та штучно створені композиції, до яких висуваються вимоги високої механічної міцності, біосумісності, нетоксичності. Це можуть бути стерильні пов'язки, які застосовуються у комплексній терапії для лікування виразок, опіки, пролежнів. Антимікробна дія срібла поєднується з адсорбційними властивостями полімерних матеріалів, в результаті чого утворюється герметичне середовище, що сприятиме загоєнню ран.

В роботі [1] авторами було розкриті перспективи так званих «зелених методів» синтезу наночастинок срібла, утворення яких відбувається через відновлення за допомогою рослинних екстрактів. Електронно-мікроскопічне (ПЕМ) зображення порошоків Ag, синтезованих у середовищі картоплі, білої цибулі, часнику, редьки, перцю, апельсину, яблука наведено на рис. 1.1. Цей спосіб є екологічний і енергоефективним. Проте проблемним питанням вважається неконтрольований процес утворення їх форми і розміру. Формування частинок відбувається при температурі 80 °C. Підвищення температури до 100 °C робить процес протікання реакцій більш інтенсивнішим, що запобігатиме їх подальшому росту.

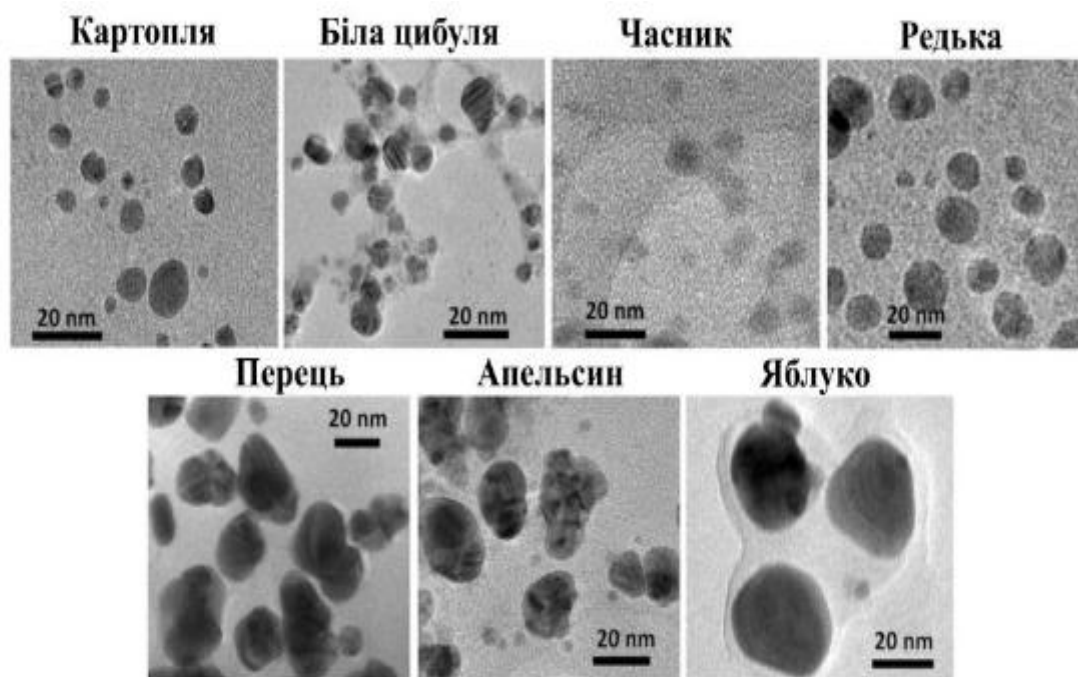


Рис. 1.1. Наночастинки, вирощені у присутності рослинних екстрактів [1]

Форма частинок срібла безпосередньо залежить від температури і екзотермічних процесів з цим пов'язаних. Зміна форми підпорядковується наступній послідовності: спочатку порошки набуватимуть сферичної форми, потім перетворюються на нанострижні, а далі стають нанопластинками.

Дифрактограми, які наведено на рис. 1.2 свідчать про одночасне утворення наночастинок срібла і хлориду срібла як результату реакції іонів Ag з іонами, характерними для овочів і фруктів. Саме ці процеси й визначатимуть їх антибактеріальну активність.

На рис. 1.3 наведено мікрофотографію срібловмісного розчину, отриманого за участю прополісу [18]. Застосування такої композиції сприятиме зниженню інфекційних вірусів грипу, герпесу та також використовується для виготовлення мозольних пластирів і стерильних пов'язок від загоєння.

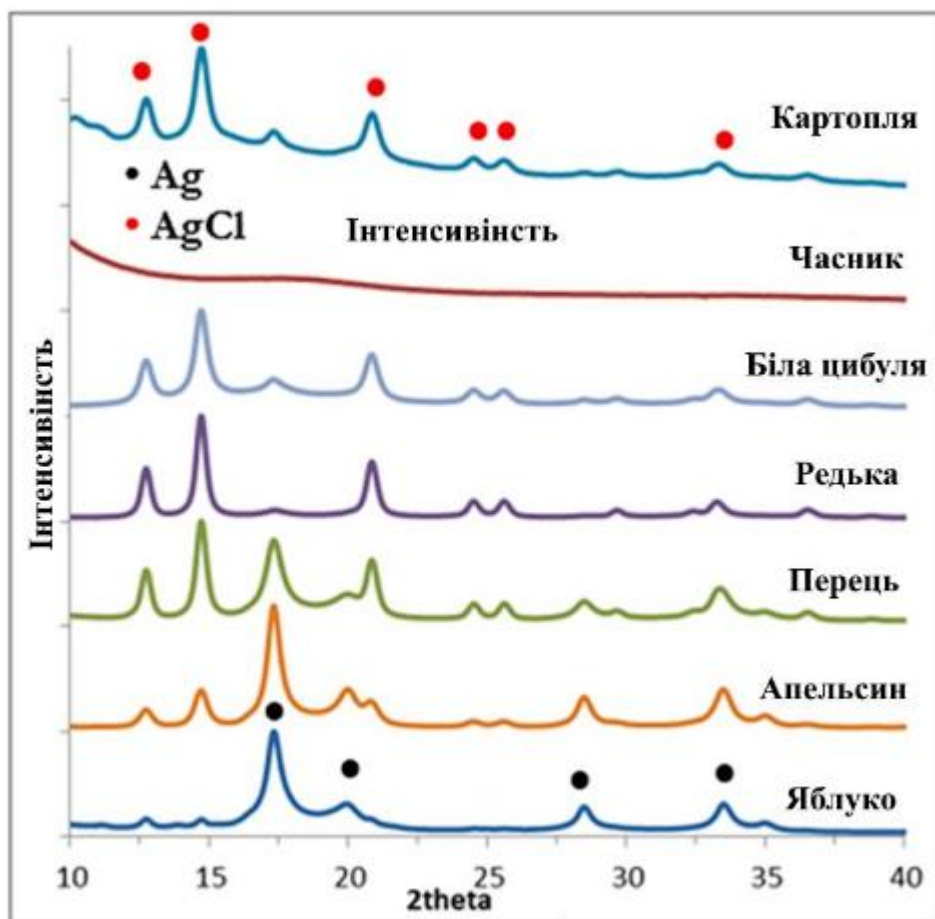


Рис. 1.2. Рентгенограма наночастинок срібла, синтезованих за допомогою рослинних екстрактів: картоплі, часнику, білої цибулі, редьки, перцю, апельсину, яблука [1]

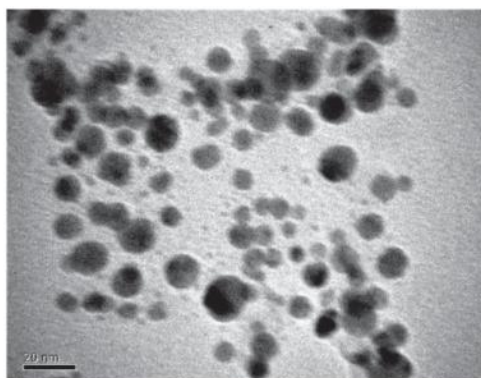


Рис. 1.3. Мікрофотографія срібловмісного розчину, отриманого за участю прополісу [18]

Альтернативою полімерам рослинного походження слід вважати застосування поліуретанових матриць. Частинки срібла інтегруються у спінений матеріал. Протягом композиція витримується і частинки Ag зв'язуються з атомами азоту поліуретану. Сформовані композиції є надмірно легкими та характеризуються негативним коефіцієнтом Пуасону; з них роблять фільтри для води та інших рідин.

На рис. 1.4 схематично зображено найпростіший спосіб отримання срібловмісних порошкових матеріалів [18].

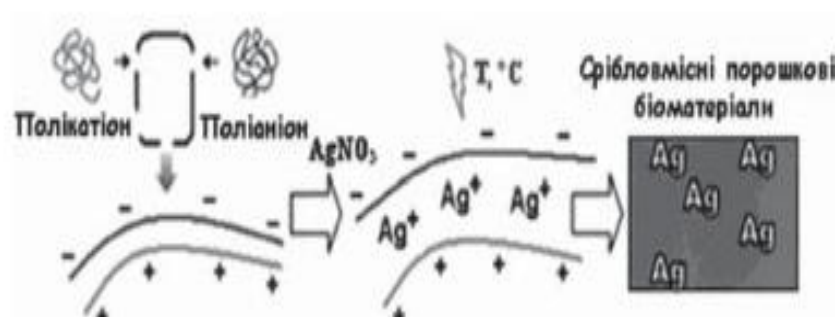


Рис. 1.4. Схема формування срібловмісних порошкових матеріалів [18]

Спосіб полягатиме у змішуванні водних розчинів аніонного та катіонного поліелетролітів, після чого відбувається термохімічне відновлення іонів Ag у полі-електроліт-металічних комплексах з масовим вмістом порошків срібла в об'ємі полімерного композиту у кількості від 0,1 до 20 %. Композиція зазнає рівномірного нагрівання в діапазоні температур 100...160 °C протягом 30 хв.

На рис. 1.5 зображено схему приготування срібловмісних плівкових матеріалів з використанням хітозану [18]. Ця технологія застосовується для формування плівкових композицій товщиною близько 110 мкм. Технологія ґрунтується на процесах відновлення під час витримки при температурі 160 °C протягом 5 хв. Масовий вміст порошків Ag не перевищує 1...4 %.

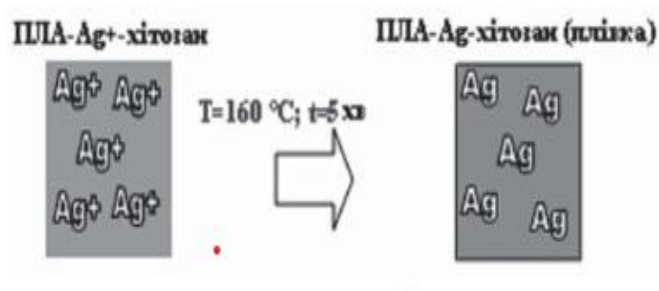


Рис. 1.5. Схема приготування срібловмісних плівкових матеріалів з використанням хітозану [18]

Не менш конкурентоспроможною вважається технологія наплення наночастинок срібла на поверхню полімерної плівки [18]: процес схематично наведено на рис. 1.6. В технології застосовується срібрана фольга, іонне наплення здійснюється у вакуумі (вакуум $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па) на поверхню поліактивної плівки.

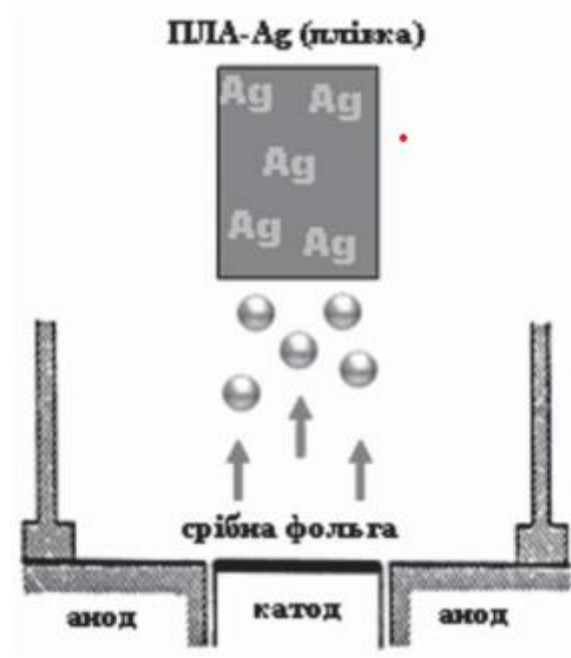


Рис. 1.6. Схема наплення наночастинок срібла на поверхню полімерної плівки [18]

На рис. 1.7 наведено мікрофотографії плівкових полімерних систем [18]. На мікроснімках чітко видно рівномірний розподіл частинок Ag розміром $\approx 4,2$ мкм у полімерній матриці

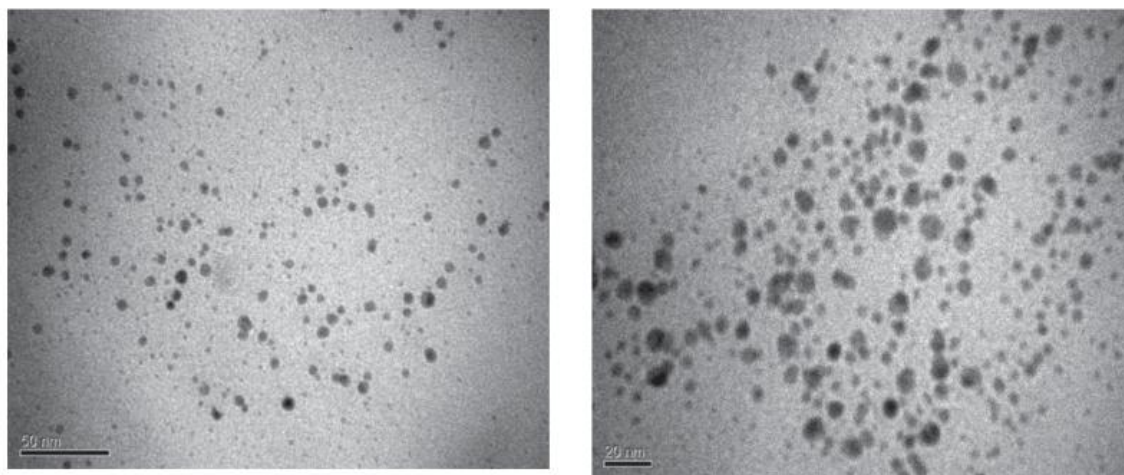


Рис. 1.7 Плівкові полімерні системи ПЛА–Ag–хітозан
(мікрофотографії) [18]

В роботі [18] авторами доведено, що зі збільшенням вмісту частинок зростатиме антимікробна дія композиту.

1.2. Аналіз методів отримання і обробки порошків срібла

За результатами робіт [1, 3, 6, 7, 18] проаналізовано сутність методів отримання і обробки порошків Ag, які далі використовуються у технологіях полімерних композицій медичного призначення; визначено їх переваги і недоліки. Виконаний аналіз стисло представлений у табличній формі (табл.1.1). Далі проаналізуємо кожний з методів.

Аналіз

[складено автором за джерелами, 1, 3, 6, 7, 18]

Технології одержання і обробки порошків Ag	Переваги і недоліки
Хімічні методи	
Хімічне відновлення (зокрема у мікроемульсіях)	Переваги: економічна ефективність, низький коефіцієнт домішок, термічна стабільність, можливість використання великої кількості стабілізаторів Недоліки: великі енергетичні витрати, токсичність, велика витратність хімічних речовин
Фотоіндуктивне відновлення (відновлення ультрафіолетовими променями)	
Мікрохвильовий синтез	
Електрохімічний синтез	
Синтез із застосуванням випромінювання	
Механічні методи	
Випаровування-конденсації	Переваги: відсутність забруднень частинок розчинником, рівномірність розподілу частинок за розміром. Недоліки: необхідність застосування високих температур, високоенергетичні витрати, застосування складного обладнання і високоточних приладів
Лазерна абляція	

Хімічне відновлення у мікроемульсіях ґрунтується на протіканні відновлювальних реакцій у середовищах поверхнево-активні речовини/емульсії у присутності відновників NaBH_4 /гідразин /аскорбат, які перетворюють Ag^+ на Ag^0 . Саме застосування поверхнево-активні речовини/емульсій обмежує зростання порошків срібла та формують їх морфологічні властивості, а саме форму частинок. Під час реакції необхідно здійснювати контроль за рН

активного середовища, температурою та точно дотримуватись умов концентрації компонентів. Технологія характеризується високою продуктивністю процесу, проте під час хімічного відновлювання утворюються сольові стоки, які негативно впливатимуть на екологію.

Фотоіндуктивне відновлення. Метод ґрунтується на генеруванні радикалів з фоточутливих агентів реакцій, таких як цитрат, ПВА тощо, які сприятимуть відновленню Ag^+ . Процес відновлення відбуваються при температурах, наближених до кімнатних. Морфологія частинок залежить від інтенсивності ультрафіолету, часу випромінювань і застосованих стабілізаторів. За технологією фотоіндуктивного відновлення можна отримувати тонкі плівкоподібні покриття. Незважаючи на всі переваги (табл. 1.1) можливості технології обмежуються через наявність та інтенсивність ультрафіолетових джерел. Процес можна вважати екологічним, не вимагаючим великих обсягів органічних матеріалів.

Мікрохвильовий синтез забезпечує високошвидкісне нагрівання розчину, який складається із відновника/стабілізатора і Ag^+ . Процес ґрунтується на локальному розігріванні частинок, який може призвести до перегрівання та піноутворення. Метод дозволяє отримувати порошки срібла, дисперсність яких розподілятимемся у вузькому діапазоні. Технологія вважається енергоефективною, дає змогу мінімізувати органічні розчинники та агресивні відновники, що суттєво зменшує шкідливий вплив на екологію.

Електрохімічний синтез дає змогу отримувати порошки срібла високої хімічної чистоти з регульованими розмірами та формою. Проте технологія вимагатиме застосування поверхнево-активних речовин з інтенсивним перемішуванням речовин задля запобігання агрегації. Апаратурний супровід вимагатиме електроспоживання на середньому рівні. Екологічність процесу зумовлена відміною від відновників та повторною переробкою виробничих відходів, зокрема відпрацьованих електролітів, що містять нітрати срібла.

Синтез із застосуванням випромінювання (іонізуючого та електромагнітного) дає змогу спостерігати за процесами відновлення Ag^+ без застосування додаткових хімічних відновників. Опромінення створює гідратовані електрони/радикали, що саме й відновлюють срібло. Розмір частинок залежить від дози потужності. Енергоефективність процесу залежить від швидкості протікання реакції. Не зважаючи на мінімальність виділення хімічних стоків, до апаратного супроводу висуваються вимоги радіаційної безпеки.

Випаровування-конденсація дає змогу отримувати порошки срібла з високою хімічною чистотою, переважно сферичної форми. Процес відбувається у вакуумі або інертному газі і вимагатиме застосування дорогого обладнання. Обмеженість технології зумовлена необхідністю застосування високих температур, низьким виходом продукту (порошків срібла), високим енергоспоживанням на грам порошку.

Лазерна абляція ґрунтується на процесах випаровуванні Ag -мішені у рідині або газі. Морфологію частинок визначають середовище і наявність (склад) поверхнево-активних речовин. Технологія дає можливостей отримувати порошки високої хімічної чистоти, проте має невисоку продуктивність. Екологічність процесу зумовлена мінімальними викидами хімоводів.

1.3. Висновки до розділу та постановка завдань досліджень

1. Порошки срібла ефективно використовуються для виготовлення спеціальних складів та нанокомпозитів з антибактеріальними властивостями, сферами застосування яких є антибактеріальні покриття, виготовлення стерилізаційних сенсорів і чипів, елементів контейнерів для тривалого зберігання ліків.

2. Вимогам високої механічної міцності, біосумісності, нетоксичності у найбільшій мірі відповідатимуть біополімерні композиції, у яких антимікробна дія срібла поєднуються з адсорбційними властивостями полімерних матеріалів.

Для формування полімерної матриці використовуються рослинні речовини і синтетичні полімери.

3. Аналіз відомих літературних джерел показав доцільність використання двох технологічних напрямів обробки порошків Ag: фізичних (хімічне відновлення, зокрема у мікроемульсіях; фотоіндуктивне відновлення – відновлення ультрафіолетовими променями, мікрохвильовий синтез, електрохімічних синтез, синтез із застосуванням випромінювання) і хімічних (випаровування-конденсації та лазерна абляція); визначення їх переваги і недоліки.

Методи додаткової обробки порошків Ag потребують подальшого дослідження з розробкою технологічних заходів, лабораторного оснащення, практичних пропозицій та вивчення впливу на навколишнє середовище.

Мета роботи полягає у ґрунтовному аналізі технологій обробки порошків Ag, дослідженні процесів формування їх структури і морфологічних характеристик та розробці технологічних заходів з їх використання для виготовлення медичних композитів.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити наступні **завдання:**

1) на підставі аналітичного огляду літературних джерел надати порівняльний аналіз існуючих технологій обробки порошків срібла, які використовуються для виготовлення композиційних матеріалів медичного призначення;

2) проаналізувати процеси формування структури і морфологічних характеристик порошків срібла, визначити важливі технологічні фактори;

3) обрати вихідні матеріали, запропонувати раціональну технологічну схему обробки порошків срібла з розробкою практичних рекомендацій щодо вибору устаткування і подальшого виготовлення медичних композитів;

4) розробити заходи щодо організації виробництва на дільниці з обробки порошків срібла, проаналізувати шкідливі заходи впливу на навколишнє середовище, розглянути заходи щодо охорони праці;

5) надати техніко-економічне обґрунтування доцільності впровадження розроблених технологічних пропозицій.

Об’єкт досліджень: процеси формування структури і морфологічних характеристик порошків срібла.

Предмет досліджень: технологія обробки порошків Ag для виготовлення медичних композитів.

Методи досліджень: аналіз діаграм стану систем Ag–Au, Ag–Cu і Au–Ag–Cu, інженерний аналіз технологічних процесів, методи оптичної і електронної мікроскопії.

Інформаційну базу досліджень наукові праці вітчизняних і зарубіжних вчених з порошкової металургії дорогоцінних металів і сплавів та досвід вітчизняних науковців в області медичного матеріалознавства.

РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ І МОРФОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКІВ СРІБЛА

2.1. Методологія постановки досліджень

Додаткова обробка вважається однією з обов'язкових технологічних операцій отримання порошків срібла і їх наступної підготовки для формування медичних композитів.

В роботі використовуються теоретичні методи досліджень, які включатимуть у себе аналіз діаграм стану систем Ag–Au, Ag–Cu і Au–Ag–Cu, інженерний аналіз технологічних процесів, методи оптичної і електронної мікроскопії. Інформаційну базу досліджень наукові праці вітчизняних і зарубіжних вчених з порошкової металургії дорогоцінних металів і сплавів, висвітлені у роботах [1-15]. Основі етапи роботи і методологія розв'язання поставлених завдань систематизовано у табличному форматі (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Методологія постановки досліджень

[складено автором]

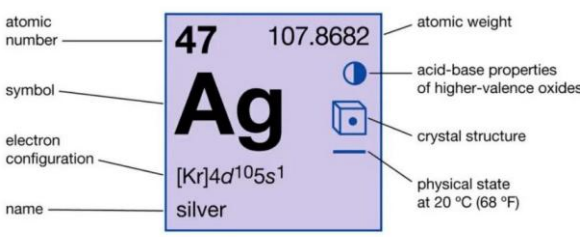
Етапи досліджень	Теоретичні передумови, методи і засоби
Виявлення особливостей будови сплавів на основі срібла	Аналіз діаграм стану Ag–Au, Ag–Cu і Au–Ag–Cu
Дослідження морфологічних характеристик (форми, розміру, стану поверхні) і фізико-хімічних процесів одержання порошків Ag	Порівняльний аналіз впливу температури і складу розчинів, додаткового впливу турбулізації (в'язкості і швидкості обтікання речовиною) середовища на геометрію і форму кристалів
Розробка технологічної схеми обробки порошків Ag	Інженерний аналіз технологічних процесів обробки порошків Ag [5-7, 17,18]
Техніко-економічне обґрунтування ефективності впровадження проекту	Методологія фінансового аналізу інженерних розробок [16]

2.2. Особливості структури і властивостей сплавів систем Ag–Au, Ag–Cu і Au–Ag–Cu

Срібло – хімічний елемент з атомним номером 47 і атомною масою 107,87, являє собою метал білого кольору і входить до складу багатьох мінералів самородне срібло, електрум, аргентит, піраргірит, прустит, фрейбергіт, стефаніт, полібазит, аргентоярозит, дискразит, гесит та агвіларит. Фізичні і механічні властивості чистого срібла наведено у табл.

Таблиця 2.2

Властивості срібла [11]

Фізичні властивості		Механічні властивості	
Щільність, г/см ³	10,49	Міцність у відпаленому стані, МПа	140...160
Температура плавлення, °C	960	Твердість (НВ) у відпаленому стані	24...26
Температура кипіння, °C	2210	Відносне подовження, %	50...60
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)	454	Відносне звуження, %	80...95
Кристалічна будова			
		Кристалічна гратка – кубічна гранецентрована з періодом 4,090 Å і розташуванням атомів Ag у кутках кубічної комірки, а також у центрі кожної грані, що зумовлює пластичність сплавів	

В основу аналізу фізико-хімічних процесів одержання і обробки порошків Ag покладено аналіз діаграм стану Ag–Au, Ag–Cu і Au–Ag–Cu, чому присвячено роботи [8, 11, 12].

Ювелірні сплави срібла являють собою двокомпонентні системи Ag–Au (рис. 2.1) і Ag–Cu (рис. 2.2) та трьохкомпонентна система Au–Ag–Cu (рис. 2.3).

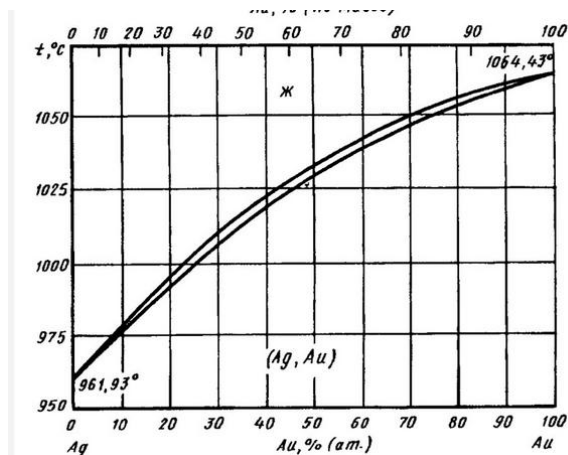


Рис. 2.1. Діаграма стану системи Ag–Au [11]

Подвійна система Ag–Au описує стан більшості гомогенних ювелірних та медичних сплавів з регульованими властивостями і являє собою класичний приклад системи з повними розчиненням компонентів один у одному без утворення інтерметалідів. Ag і Au є ізоморфними металами, здатними заміщати один одного у кристалічній ґратці.

Сплави цієї системи також застосовуються у фотоніці та електроніці. Особливістю діаграми стану Ag–Au (рис. 2.1) є близькість розташування ліній ліквідусу (яка характеризує температуру початку кристалізації сплаву в залежності від концентрації Au) і солідусу (яка характеризує температуру кінця кристалізації сплавів). Діаграма складається з двох фаз: L – рідкої фази і твердої фази fcc – гранецентрованої кубічної ґратки, які утворюються безперервну серію розчинів. Сплави цієї системи характеризуються високими оптичними властивостями, прикладом яких є наночастинки Au–Ag з проміжними смугами поглинання між чистими металами, які є характерними для локалізованого поверхневого плазмового резонансу (LSPR). Зі збільшенням концентрації Au підвищується хімічна стабільність сплавів.

Сплави системи Ag–Cu є характерними для виготовлення ювелірних виробів: збільшення вмісту Cu надає сплавам жовтоватий колір. Найбільшої популярності набувають сплави з вмістом Ag більш ніж 72 %. Діаграма стану системи Ag–Cu наведена на рис. 2.2.

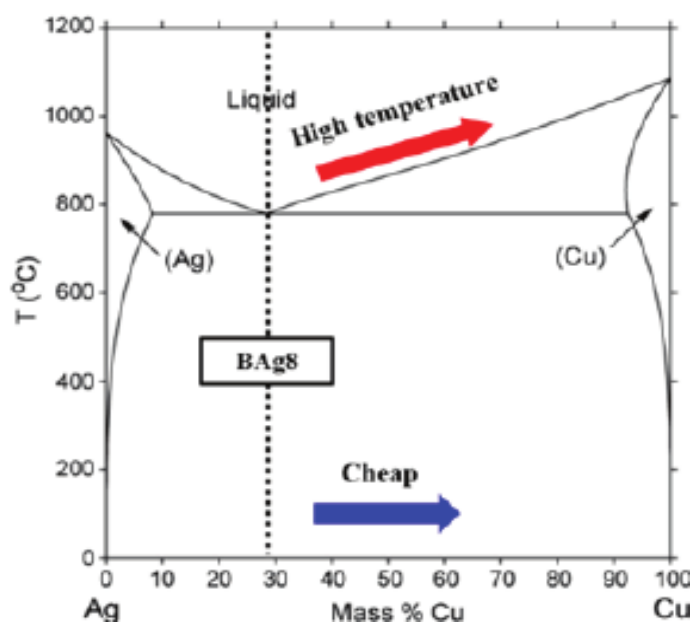


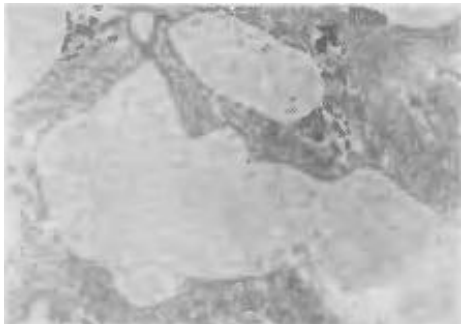
Рис. 2.2. Діаграма стану Ag–Cu [11, 12]

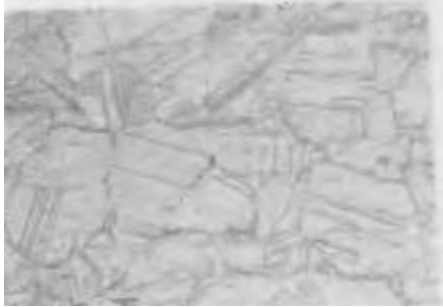
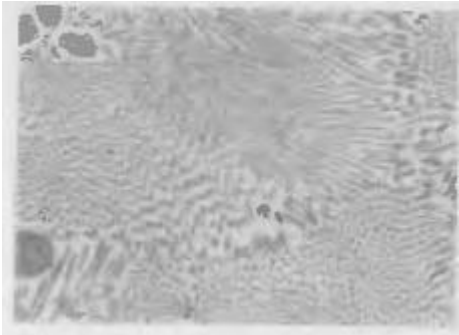
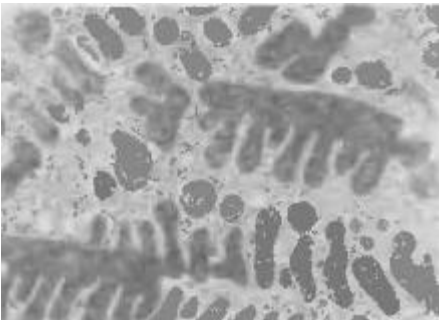
Структуру сплавів системи Ag–Cu стисло проаналізовано у табл. 2.3. У таблиці також наведено мікрофотографії доєвтектичних, внеєвтектичних, евтектичних і заєвтектичних сплавів.

Таблиця 2.3

Сплави системи Ag–Cu

[складено автором за джерелами 8, 11-12]

Сплави системи Ag–Cu	Особливості структури і властивостей
Доевтектичні сплави  Мікроструктура ($\times 320$)	Сплави з вмістом Ag вище 72 %. При затвердінні при $t=840\text{ }^{\circ}\text{C}$ з розплаву виділяються кристали α-фази, збагачені Ag. Вміст Ag у розплаві зменшується і при $t=779\text{ }^{\circ}\text{C}$ решта сплаву затвердіває у вигляді евтектики, розташованої по границях зерен α-фази.
Внеєвтектичні сплави	Якщо вміст Cu у сплаві відповідатиме складу α-фази, то утворюється гомогенний твердий розчин, який має назву <i>внеєвтектичного</i>. До

Сплави системи Ag–Cu	Особливості структури і властивостей
 Мікроструктура (× 400) твердого розчину внеэвтектичного сплаву Ag–Cu	внеэвтектичних сплавів відносяться сплави з вмістом Ag вище 91 %
Евтектичний сплав  Мікроструктура (×400) евтектичного сплаву Ag–Cu: світлий фон – α-твердий розчин; темні зерна – β-твердий розчин	Склад сплаву: 72 % Ag і 28 % Cu При $t = 779\text{ }^{\circ}\text{C}$ одночасно кристалізуються дві тверді фази: α-твердий розчину і β-твердий розчину Сплав має рівномірну дрібнозернисту структуру
Заевтектичні сплави  Мікроструктура (×250) заевтектичного сплаву Ag–Cu	Сплави з вмістом Ag менше 72 % з характерною наявністю кристалів β-фази. Під час кристалізації при досягненні температури $t=779\text{ }^{\circ}\text{C}$ залишкова рідка фаза у вигляді евтектики кристалізується навколо крупних кристалів β-фази, тобто відбувається одночасне утворення α- і β- фаз

Зміну механічних властивостей зі збільшенням (зменшенням) співвідношення компонентів Ag і Cu в системі Ag–Cu наочно описує графічна залежність, наведена на рис. 2.3.

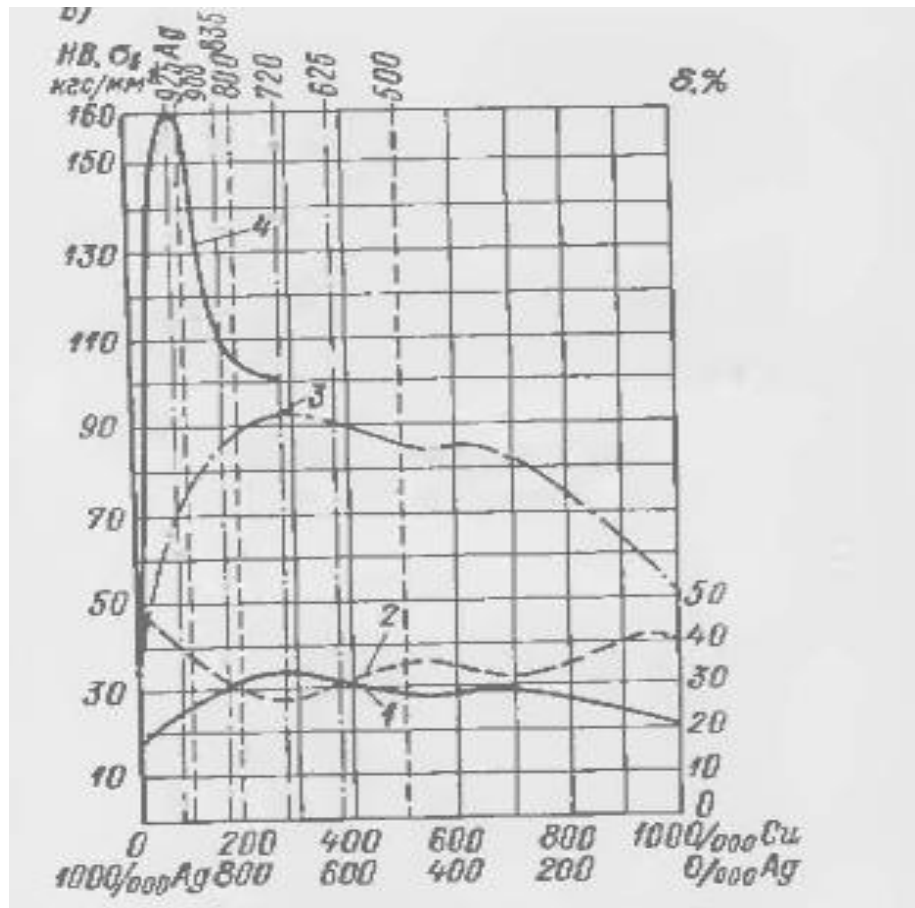
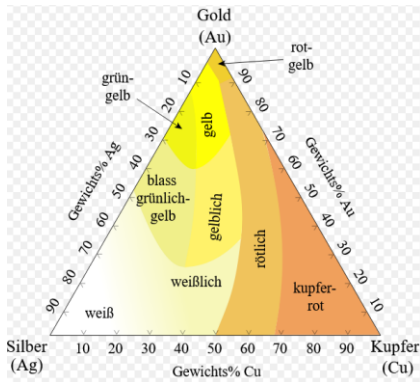


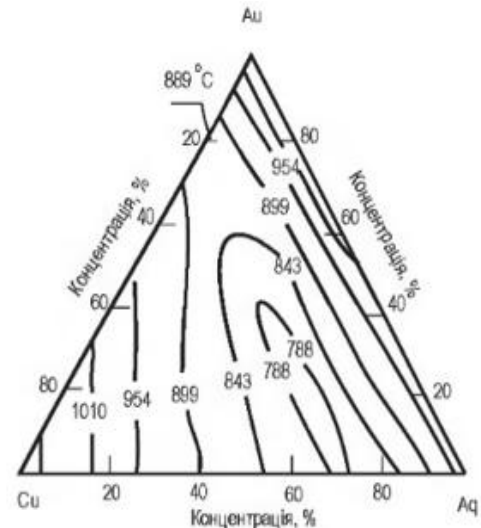
Рис. 2.3. Зміна механічних властивостей у системі Ag–Cu [12]:

- 1 – границя міцності σ ; 2 – відносне подовження δ ; 3 – твердість НВ;
4 – твердість НВ після старіння

Сплави системи Au–Ag–Cu. Повна розчинність компонентів у системі Ag–Au зумовлює необхідність аналізу третього компоненту, для чого проаналізуємо систему Au–Ag–Cu (рис. 2.4).



а

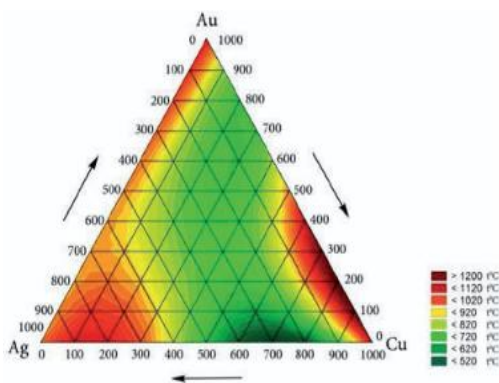


б

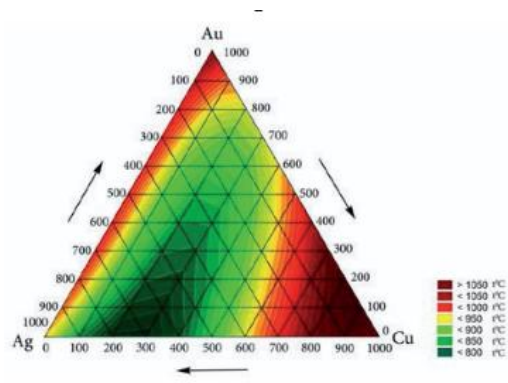
Рис. 2.4. Взаємодія компонентів в системі Au–Ag–Cu:

а – діаграма стану сплаву; б – розподіл ліній ліквідусу [8, 10, 12]

Сплави системи Au–Ag–Cu (рис. 2.4., а) використовуються для виготовлення припоїв та отримання ювелірних виробів. Поверхні ліквідусу (рис. 2.4, б) має характерний сідловидний вигін з широким інтервалом температур. Прогнозуванню властивостей ювелірних сплавів системи присвячено роботи [8, 10]. Температура плавлення срібляних сплавів з вмістом Au і Cu дорівнюється 100 °С і з підвищенням вмісту Ag знижується. Актуальним залишається питання регулювання показників густини і твердості ливарних сплавів, для чого в роботі [8] використовуються методи математичного моделювання, результати якого у графічному вигляді наведено на рис. 2.5.



а



б

Рис. 2.5. Зміна температури солідус та ліквідус сплавів системи Au–Ag–Cu після литва: а – солідус; б – ліквідус [8]

Як показали результати досліджень, наведених в роботі [8] максимум границі міцності на розтяг ($\sigma_p = 410 \dots 500$ МПа) припадає на сплави, які містять: 25...80 % Au, до 50 % Ag і 25...35 % Cu. Це наочно показано на рис. 2.5.

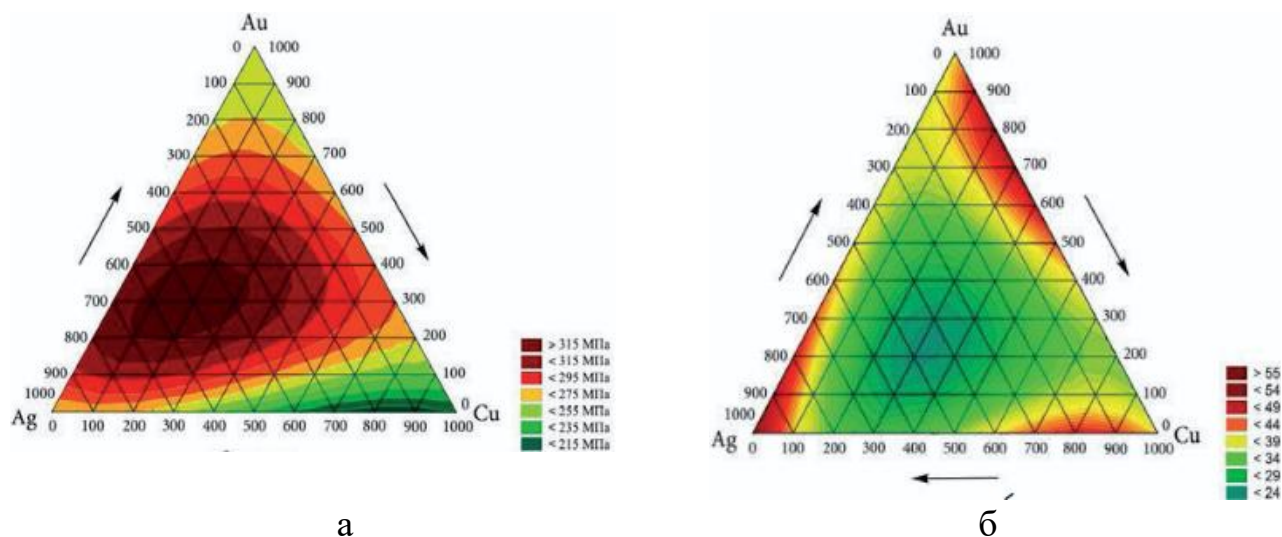


Рис. 2.6. Зміна механічних властивостей сплавів системи Au–Ag–Cu:

а – міцність на розрив; б – відносне подовження [8]

Підвищення вмісту Cu (від 20 % до 30 %) збільшує твердість сплавів за Віккерсом (HV) з 120 до 150 МПа. При зниженні вмісту Cu до 5...10 % сплави втрачати́ть твердість і стають м'якими (HV=84...124 МПа). В табл. 2.4 проаналізовано вплив домішок (Ni, Fe, Pb, Sn, Zn, Cd, Si, P, S) у складі срібляних сплавів на їх властивості.

Таблиця 2.4

Вплив домішок на властивості Ag

[складено автором за джерелом 11]

Домішки	Вплив домішок на властивості Ag
Нікель (Ni)	Вміст Ni до 1 % зумовлює зростання розміру зерен, проте підвищує міцність Ag. Вміст Ni до 2,5 % погіршує оброблюваність сплавів, понад 2,5 % Ni призводить до підвищеної ламкості сплаву

Домішки	Вплив домішок на властивості Ag
Залізо (Fe)	Fe не розчиняється у Ag і має вигляд чужорідних частинок, які погіршують механічну оброблюваність сплавів
Свинець (Pb)	Pb надає крихкості сплавам при їх нагріванні, при досяганні температури 304 °C утворює евтектику по границях зерен Ag, що призводить до червоноламкості сплаву
Олово (Sn)	Максимальна розчинюваність Sn у Ag – 19 %. Малі концентрації Sn знижують температуру плавлення. Вміст Sn понад 9 % сприятиме утворенню інтерметалідної сполуки Cu ₄ Sn
Алюміній (Al)	До 5 % Al розчиняється у Ag з утворенням інтерметалідної сполуки Ag ₃ Al. При відпалюванні і виплавленні утворюється сполука Al ₂ O ₃ , що розташовується по границях зерен Al, що призводить до окрихчування сплаву
Цинк (Zn)	Знижує температуру плавлення припоїв на основі Ag
Кадмій (Cd)	Максимальна розчинюваність Cd у Ag – 30 %. Сплави системи Cd–Ag є пластичними, стійкими до атмосферної корозії, не тьмяніють і добре обробляються
Кремній (Si)	Максимальна розчинюваність Si у Ag – 1,5 %, при збільшенні концентрації Si розташовується по границях зерен Ag у вигляді евтектики з температурою плавлення 830 °C, що призводить до окрихчування сплаву та його не придатності до пластичного деформування
Фосфор (P) Сірка (S)	Сірка та фосфор утворюють зі Ag та Cu тверді сполуки, які розташовуються як у середині зерен Ag, так і по границях зерен. Сплави стають крихкими та тьмяними, на них погано лягають гальванічні покриття

Аналіз діаграм стану, температурних діапазонів та взаємодії домішок та легуючих елементів з Ag є науковим підґрунтям для досліджень фізико-хімічних процесів, що надають знання, необхідні для визначення технологічних режимів обробки порошків Ag.

2.2. Морфологія і фізико-хімічні процеси одержання порошків Ag

Вплив морфології частинок срібла на антибактеріальні властивості композицій на їх основі наочно проілюстровані на рис. 2.7.

Головними морфологічними властивостями є розмір частинок, їх форма і стан поверхні. В роботі [1] торами проаналізовано позитивний вплив зменшення розміру частинок срібла з 50 нм до 10 нм (і менше) на антибактеріальні властивості композитних складів та механізми їх взаємодії з людським організмом. Розглядаючи форму частинок ефект від їх застосування зростатиме при переході у наступній послідовності: трикутна частинка → частинка → паличкоподібна частинка → сферична частинка.

Дослідженням морфологічних характеристик порошків Ag, отриманих за різними технологіями, присвячено роботи авторів [1-7], у яких вони визначають вплив технологічних факторів на формування певної будови і морфології частинок. Проаналізуємо їх окремо.

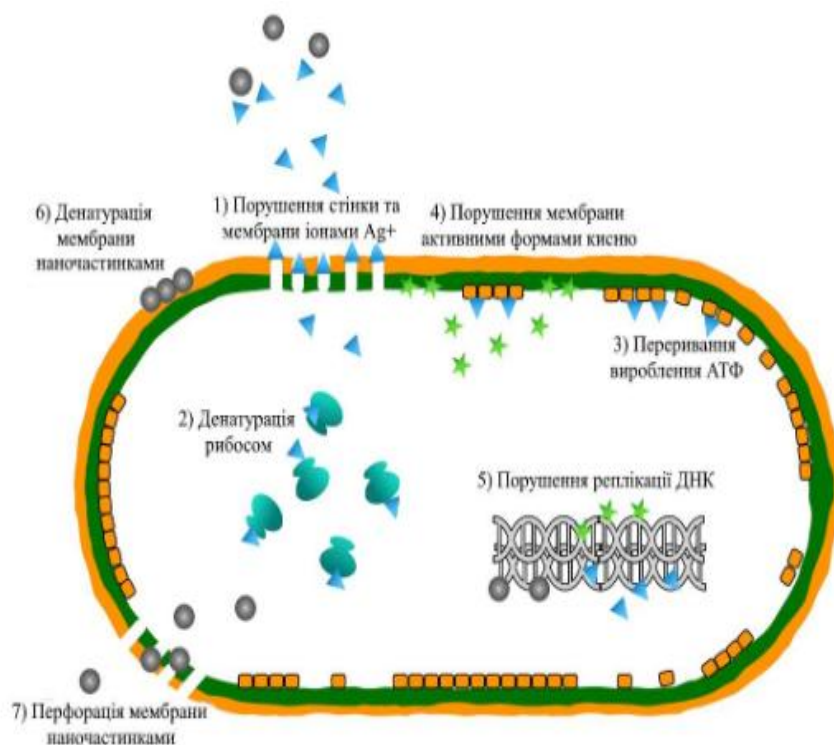


Рис. 2.7. Антибактеріальна дія наночастинок Ag [1]

Температура – головний це головний технологічний фактор. Змінюючи температурні режими можна отримувати порошки різної форми. Порівнюючи мікрофотографії (рис. 2.8) порошків срібла, отриманих методом контактного осадження з використанням магнієвої стружки як цементатора для вилучення чистого срібла зі срібряного ламу ювелірних виробів та монет, можна зробити висновок про відсутність суттєвої різниці між розміром і формою порошків в діапазоні температур від 293K до 323 K [7].

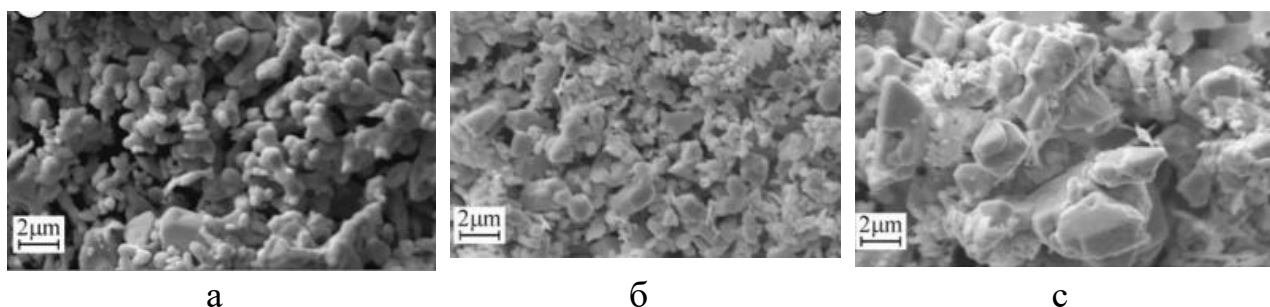


Рис. 2.8. Мікрофотографії порошку срібла, одержаних при температурах:
а – 293K; б – 313 K; в – 323 K [7]

Для порівняння в табл. 2.5 наведено температури нагрівання металів і температури підкладки, на якій відбувається процес осадження, які застосовуються на практиці для формування порошків довжиною до 40 мкм.

Таблиця 2.5

Температурні режими формування кристалів кольорових і дорогоцінних металів

[складено автором за джерелами 11, 12]

Метали	t нагрівання °C	t підкладки °C	Метали	t нагрівання °C	t підкладки °C
Алюміній	–	500...630	Мідь	900	600...700
Барій	–	550...650	Нікель	1049...1271	700...900
Ванадій	–	800...850	Платина	1616	750...960
Германій	900	750...800	Титан	1247	765
Залізо	1198	661...753	Срібло	800	600...650
Золото	1092...1111	557...630			

Довжина кристалів від долей мм до 40 мкм

Традиційно застосований метод контактного осадження парів срібла на підкладку дає змогу отримувати кристали довжиною до 40 мкм, на їх геометричну форму впливають температура ($t_{\text{нагрівання}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{підкладки}} = 600\ldots 650\text{ }^{\circ}\text{C}$) та хімічний склад розчинів, у яких розчиняються відходи срібла, зокрема сріб'яний лам ювелірних виробів.

Хімічний склад розчинів, з яких осаджуються частинки срібла визначатиме умови кристалізації та розмір кристалів. В роботі [7] автор розглядає вплив концентрації розчинів аргентуму (I) нітрату, який одержується через розчинення твердих відходів Ag у нітратній кислоті (HNO_3). Зниження концентрації амонію нітрату приводить до зниження розміру частинок срібла, як це можна побачити з електронних мікрофотографій, наведених на рис. 2.8.

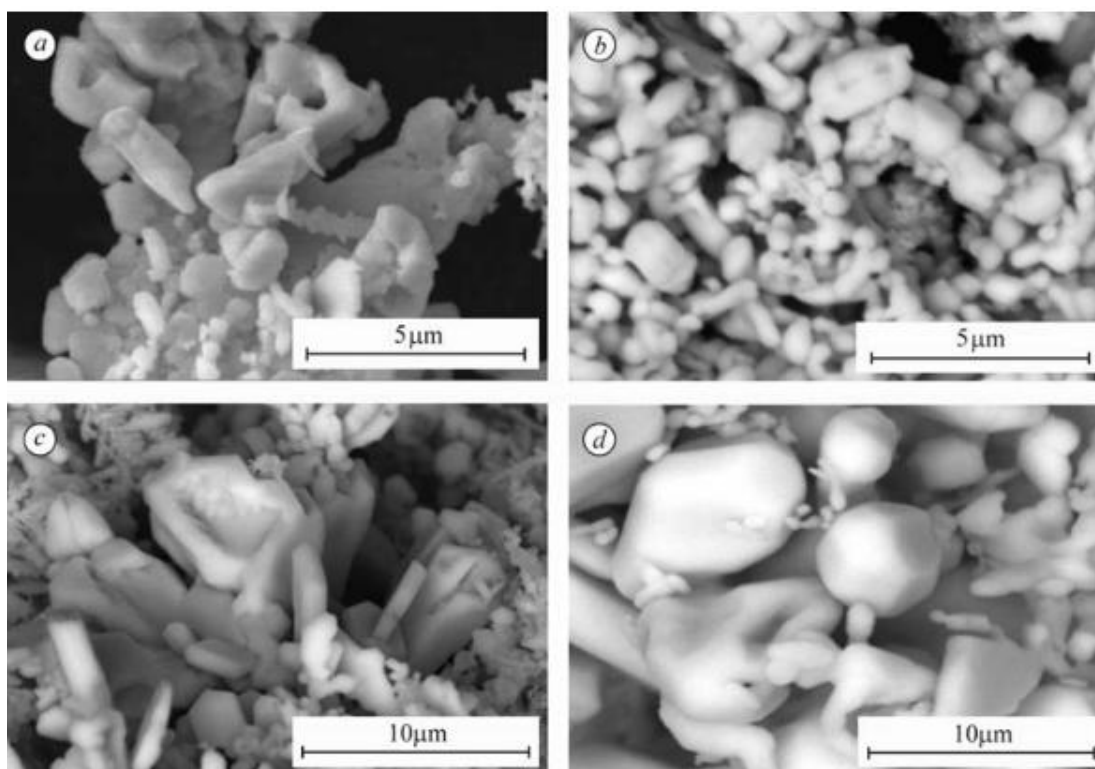


Рис. 2.9. Мікрофотографії порошоків Ag, осаджених в умовах різної турбулізації [7] (з числом Рейнольдса) Re_v : а – 12950; б – 24200; с – 35500; d – 46700

В роботі [7] автором проаналізовано вплив турбулізації (в'язкості і швидкості обтікання речовиною) середовища з ефектом від турбулізації $Re_v = 12950$ на формування і зростання кристалів срібла (рис. 2.10). Частинки матимуть переважно тетра- і гексагональну симетрію по відношенню до зростання. На рис. 2.10 також наведено процес зростання гексагональних пірамід з правильною геометричною формою.

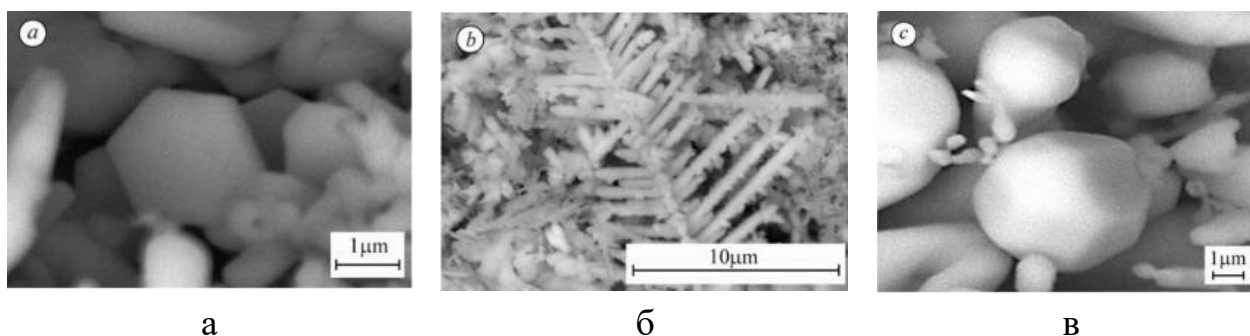


Рис. 2.10. Форми росту частинок срібла : а – гексагональні кристали;
б – дендрити; в – надбудова гексагональних пірамід [7]

В таблицях 2.6 і 2.7 висвітлено порівняння властивостей одержаних порошків з нормативними вимогами [7]

Таблиця 2.6

Порівняння фізико-механічних властивостей одержаних порошків срібла з вимогами ISO 9001 [7]

Показник	Норма для марки	
	AG-101	одержаний порошок
Вміст срібла, mass. %	99,9	99,9
Насипна густина, g/cm ³	1,7	1,09
Розмір частинок, μm	1,0...5,0	1,0...3,0
Вміст домішок (mass. %) не більше:		
міді	0,00014	Відсутній
заліза	0,0003	Відсутній
свинцю	0,00003	Відсутній
натрію	0,0084	Відсутній

Таблиця 2.7

Порівняння фізико-хімічних властивостей порошків срібла з вимогами ТУ
1752-001-59839838 [7]

Показник	Марка порошку			Одержаний порошок
	ПС-1	ПС-2	ПС-3	
Зовнішній вигляд	від темно-сірого до чорного кольору	сірого кольору	світло-сірого кольору	світло-сірого кольору
Насипна густина, g/cm ³	0,8...1,5	0,6...1,2	0,9...1,4	1,09
Питома поверхня: за БЕТ, m ² /g, за газопроникністю, cm ² /g	>1,5 —	0,6...1,4 4500...6500	— 2500...3400	— 2520
Розподіл частинок за розміром, %:	Розмір частинок, μm			
	10	< 1,5	1,2...2,5	1,5...3,5
	50	< 4,0	2,5...5,0	4,0...8,0
	90	< 10,0	6,0...13,0	9,0...18,0
Вміст срібла (mass.%) не менше	98,0	98,5	99,0	99,9

Примітка: БЕТ – метод Брунауера, Еммета і Теллера.

Через високу вільну енергію, як це показано у табл 2.6, частинки матимуть тенденцію до зростання під час спікання. Це вимагатиме їх додатковому обробленню поверхнево активними речовинами.

2.4. Висновки до розділу 2

1. Проаналізовано діаграми стану Ag–Au, Ag–Cu і Au–Ag–Cu та вплив легуючих елементів на будову сплавів на основі Ag, що являє собою наукове підґрунтя для досліджень фізико-хімічних процесів порошків срібла.

2. Проаналізовано вплив технологічних факторів на морфологію і процеси зростання кристалів Ag, визначено вплив температури і хімічний склад розчинів осадження.

3. Визначено, що дисперсні частинки срібла через високу вільну енергію поверхні схильні до зростання під час спікання, що зумовлює необхідність їх додаткового оброблення поверхневими речовинами.

РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ОБРОБКИ ПОРОШКІВ СРІБЛА

3.1. Технологічна схема обробки порошків срібла

3.1.1. Складання технологічної схеми обробки порошків Ag

До порошків срібла висувається низка вимог, що зумовлюють їх подальше введення до складу біополімерних композицій: таблетованих, плівкових, волокнистих тощо. Технологічні особливості їх виготовлення ґрунтуються на вимогах, які висуваються до морфологічних характеристик, спеціальних властивостей та фізико-хімічних процесів, які відбуваються з порошками срібла під час їх додаткового оброблення (табл. 3.1).

Таблиця 2.1

Вимоги до порошків Ag для виготовлення медичних композитів

[складено автором за джерелами 1-3, 18]

Критерії	Вимоги
Морфологічні властивості порошків	- розмір частинок (до 50 нм) - форма частинок: трикутна, паличкоподібна, сферична - стан поверхні: перевага надається обробці поверхнево активними речовинами
Спеціальні властивості порошків	- антимікробні властивості - мінімальна кількість домішок (тобто висока хімічна чистота) - хімічна інертність і опір до окиснення
Фізико-хімічні процеси, які відбуваються під час оброблення	- адсорбція (поглинання поверхнево-активної речовини поверхневим шаром частинки) - залагоджування мікродефектів поверхні

Розроблена технологічну схему (рис. 3.1) включатиме у себе наступні технологічні етапи:

- механічне здрібнення срібного ламу;
- обробку і промивання кислотами задля зменшення домішок;
- магнієрмічне відновлення з контактним осадженням;
- диспергування порошку у полімерну матрицю з ультразвуковим змішуванням колоїдного розчину.

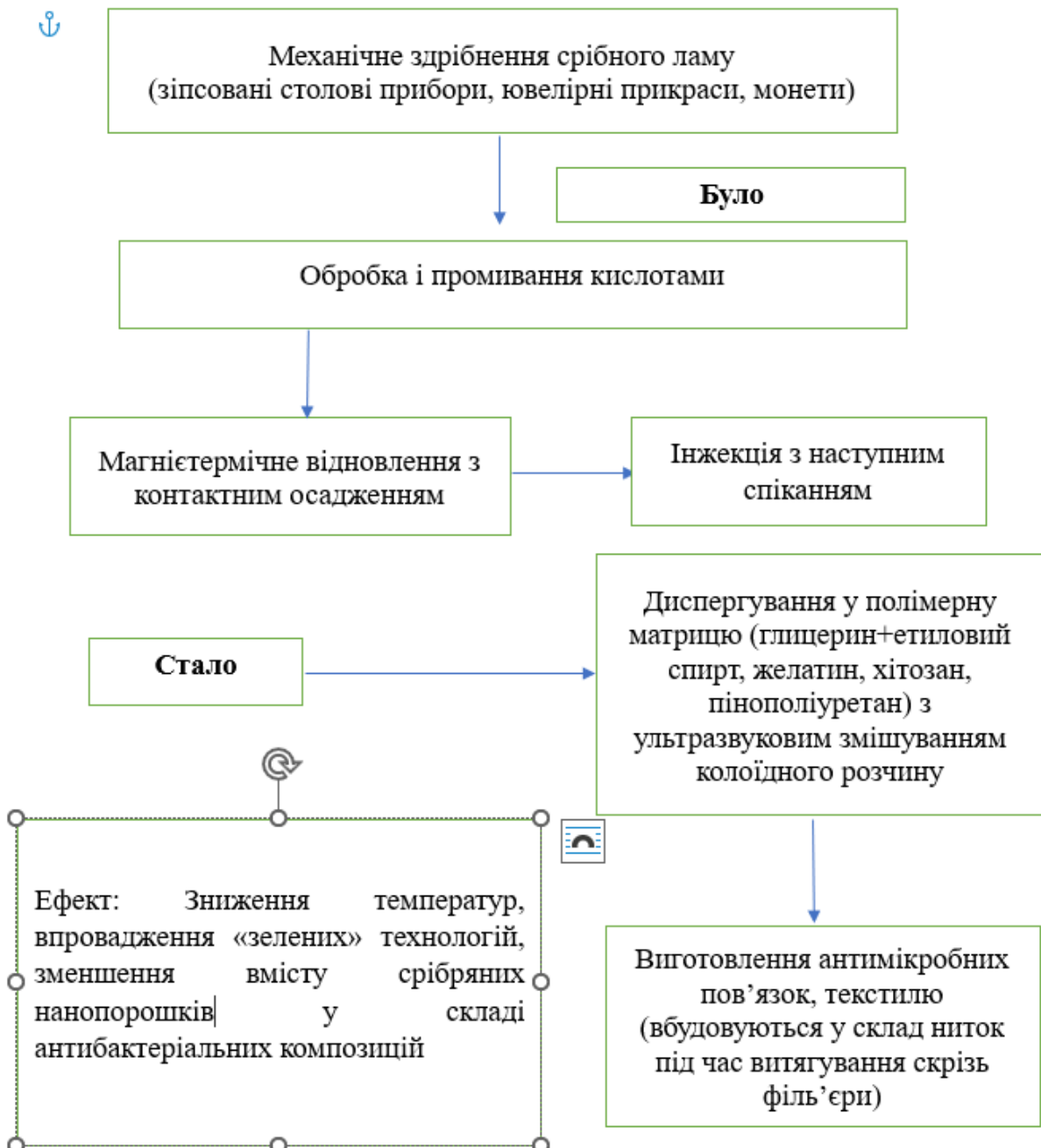


Рис. 3.1. Технологічна схема обробки порошку срібла

[складено автором]

Проаналізуємо окремо кожний технологічний етап.

3.1.2. Механічне здрібнення срібного лому.

Як вихідні матеріали можна використовувати зіпсовані столові прибори, ювелірні прикраси, монети тощо. В табл. 3.2 наведено хімічний склад і властивості ювелірних сплавів срібла за ДСТУ 6836-2004 [10, 11].

Таблиця 3.2

Хімічний склад і властивості ювелірних сплавів срібла [10, 11]

Таблиця 1.7 – Хімічний склад і властивості ювелірних сплавів срібла

Марка	Проба	Склад, %		Вміст домішок, не більше ніж %						Щільність, г/см ³	Температура плавлення, °C			
		Ag	Cu	Pb	Fe	Sb	Bi	O	усього					
СрМ 800	800	80,0... 80,5	решта	0,005	0,13	0,002	0,002	0,01	0,15	10,13	779...810			
СрМ 830	830	83,0... 83,5								10,19	779...830			
СрМ 875	875	87,5... 88,0		0,004	0,10				0,12	10,28	779...855			
СрМ 925	925	92,5... 93,0								10,36	779...896			
СрМ 950	950	95,0... 95,5								10,43	880...930			

Вплив міді впливатиме на механічні властивості сплавів: Сплави з вмістом Cu 20 (срібло проби СрМ800) матимуть міцність на 20 % більше, ніж сплави з вмістом Cu 5 % (срібло проби 5 %), Крім того твердіть сплаву СрМ800 вище на 60 %. Крім срібно-мідних сплавів стандарт ДСТУ 6836-2004 регламентує срібно-платинові сплави(марки СрПл 94-4), який містить Ag 94,6...95,4 % і Pt 3,6...4,4 %; срібно-паладієві сплави (марка СрПд80-20), що містить Ag 79,6...80,4 % і Pd 19,6...20,4 %; срібно-паладієво-мідні сплави (марки СрПдМ 50-30), до складу якого входить Ag 49,2...50,8 %. Pd 29,4...30,6 %, решту складати Cu.Стерлінгове срібло (марки СрМ925) застосовується для виготовлення високоякісних прикрас і інших ювелірних виробів і декору (свічників, статуєток тощо). Вироби, виготовлені зі стерлінгового срібла відрізняються характерним маркуванням: *sterling*, *sterling silver*, *ster* або .925.

Переробка срібряного лому здійснюється за допомогою молоткових дробарок, приклад якої (схему) наведено на рис. 3.2.

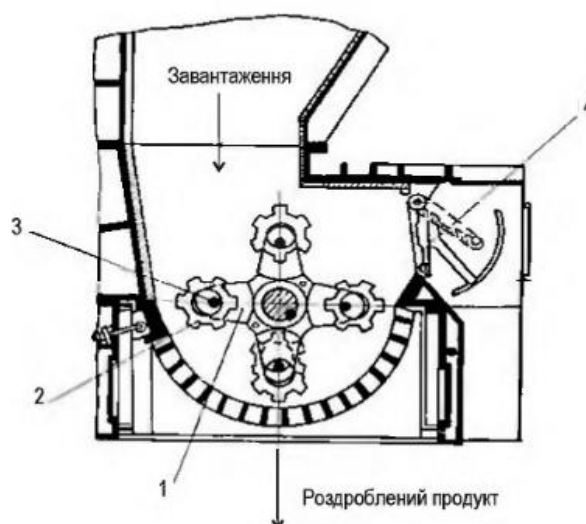


Рис. 3.2. Молоткова дробарка фірми «Беккер» [11]:

1 – ротор; 2 – молоток-фреза; 3 – вісь молоту; 4 – шибер для видалення предметів, що не дроблені

Лом подається конвеєром в зону обробки, відкушені фрагменти лому зазнають розклинювання між ротором і решітками. Молотки мають форму кілець із зубами, ротор дробарки приводиться до руху двигуном і здійснюється через гідromуфту.

3.1.3. Обробка і промивання кислотами.

Обробка і промивання кислотами використовуються для зменшенні домішок і підвищення хімічної чистоти порошків срібла. Схема [11], яка наведена на рис. 3.3 наочно ілюструє технологічний процес. Екзотермічні реакції відбуваються при температурі близької до 40 °С у спеціальному реакторі, включеному у систему циркуляції.

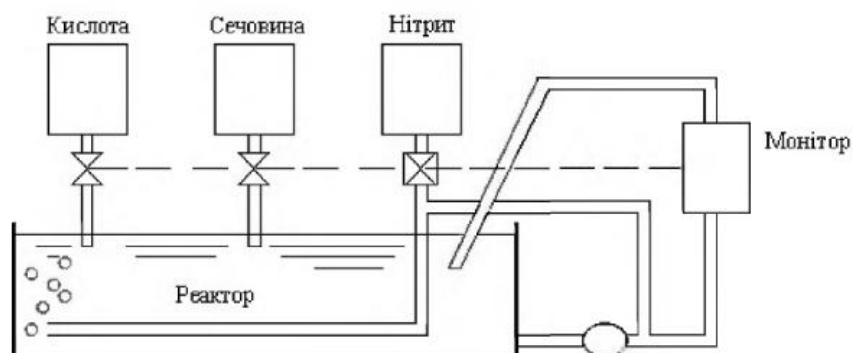


Рис. 3.3. Схема обробки срібла кислотами [11]

3.1.4. Магнієтермічне відновлення з контактним осадженням

В роботі [3] пропонується технологія контактного осадження, технологічну схему якого наведено на рис. 3.4. Процес відбувається у спеціальному реакторі, виготовленому з графіту і розташованому у технологічній камері установки, в роботі [3] автори застосовують установку УЕ-142. У нижній частині установки розміщується ємність 3 для випарюваного матеріалу. Спрямований паровий потік рухається через отвір 4 з насадком 5 до охолоджуваної ємності 6, де розміщено матеріал носія. Випарювання срібла забезпечує випарник, який нагрівається за допомогою гармати 8. У камері створено вакуум 10^{-4} мм рт.ст.

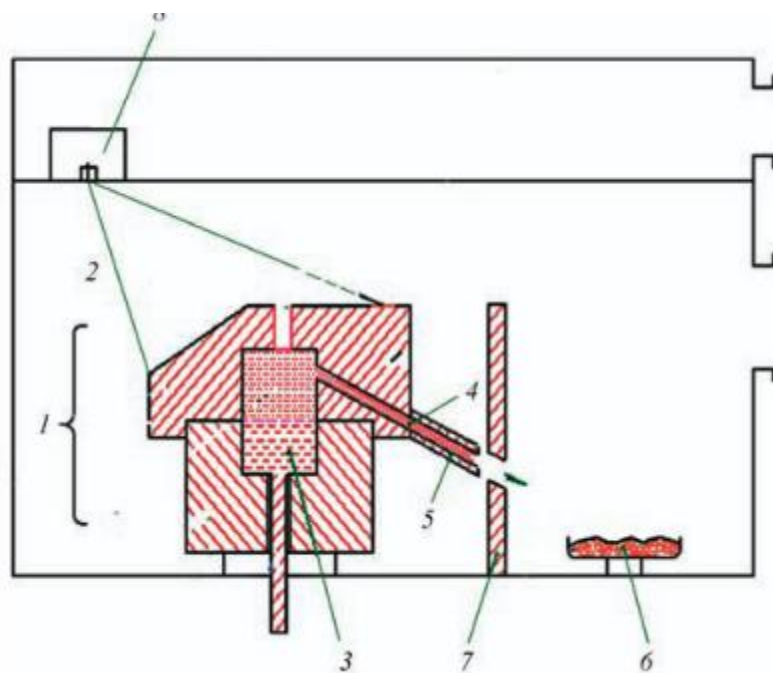
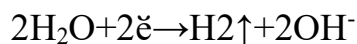


Рис. 3.4. Технологічна схема контактного осадження наночастинок Ag [3]: 1 – реактор; 2 – технологічна камера; 3 – ємність для випарюваного матеріалу; 4 – отвір; 5 – насадок; 6 – ємність з матеріалом носія; 7 – екран; 8 – гармата

В роботі [7] для контактної конденсації застосовано скляний реактор невеликого об'єму (800 см^3), оснащений мішалкою з лопатями, виготовленими з фторопласту. Як метал-цементатор застосовано магнієву стружку з насипною щільністю 1750 кг/м^3 . Температура, при якій відбувається процес осадження

дорівнюється 313 K, вміст у початковий розчин 0,06...0,1 моль/л AgNO_3 і 0,25 моль/л NH_4NO_3 , кількість магнієвої стружки є стехіометричною, інтенсивність перемішування відповідатиме критерію Рейнольдса $R_{\text{ev}} = 24200$. Процес відбувається за хімічною реакцією, яка спричиняє утворенню AgO і за $\text{pH} \geq 9,4 - \text{Mg}(\text{OH})_2$



За допомогою вакуум-фільтру здійснювалося відокремлення порошку Ag від розчину, після чого порошок зазнавав 3-4 разового промивання дистильованою водою з наступним просушуванням у сушильній шафі при температурі $(50 \pm 2^\circ\text{C})$. Отриманий порошок містить не менше 99,9 % Ag , домішок Cu не більше 0,005 %, домішок металів (Fe , Zn , Pb , Bi , Al) не більше 0,01 %, домішок сульфатів (SO_{4-2}) не більше 0,004 %, нітратів (NO_3^-) не більше 0,001 %, вміст домішок, нерозчинних у нітратній кислоті не перевищує 0,005 % мас. Вологість порошку до 0,05 %.

3.1.5. Диспергування порошку у полімерну матрицю з ультразвуковим змішуванням колоїдного розчину.

Важливим технологічним етапом є вибір полімерної матриці, від якої залежать фізико-механічні і спеціальні властивості композицій. Аналіз сучасного досвіду, викладеного в роботах [1, 3, 6, 8, 18] показав ефективність використання для створення срібловмісних полімерних композитів медичного призначення пластодону, пектину, хітозану, желатину, глицерину у етилоуому спирті. Проте найбільша перевага надається поліуретану (ПУ) та поліетиленоксиду (ПЕО).

Поліуретан (ПУ) використовують як полімерну матрицю для срібловмісних композитів з антибактеріальними властивостями. Це системи $\text{PU}-\text{Ag}_3\text{PO}_4$, $\text{PU}-\text{AgBrI}$, $\text{PU}-\text{AgPO}_4@\text{AgBr}$, які ефективно використовуються для виготовлення стерильних пов'язок при лікуванні пролежнів. Перевага надається технологіям литва з розчинника і методу електроспінінга (метод електроформування Ag на поліуретанову мембрану). Зі збільшенням вмісту наночастинок срібла (НЧС) зростає динамічна в'язкість наповненої полімерної

композиції. Диспергування частинок колоїдних розчинів пінополіуретану надає їм високу електропровідність і підвищує міцність на стискання. Різниця в електропровідності між поліуретаном і сріблом утворює «ефект міжфазної поляризації, що позитивно впливає на поглинання електромагнітних хвиль» [1]. Задля підвищення стійкості системи до розпаду, окиснення, коагуляції, гідролізу та стійкості до зовнішніх факторів до складу композицій вводяться стабілізатори, які адсорбуються у поверхню наночастинок срібла, згладжують їх дефекти і підвищують формувальні властивості. Для утворення полімерних композицій, наповнених порошками Ag пропонується вводити тринатрійцитрат з розгалуженою структурою (рис. 3.5).

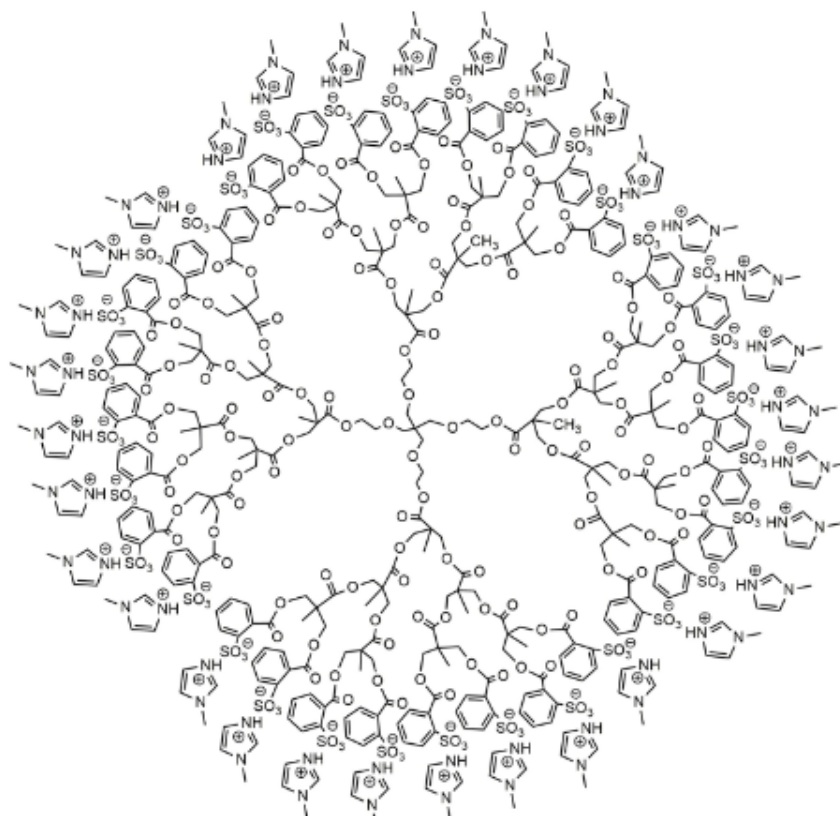


Рис. 3.5. ГПП-(SO₃)-[HMin⁺]₃₂ [1]

При введенні у цю матриці наночастинок срібла залишаються з кристалічною будовою, як це показано на дифрактограмі (рис. 3.6).

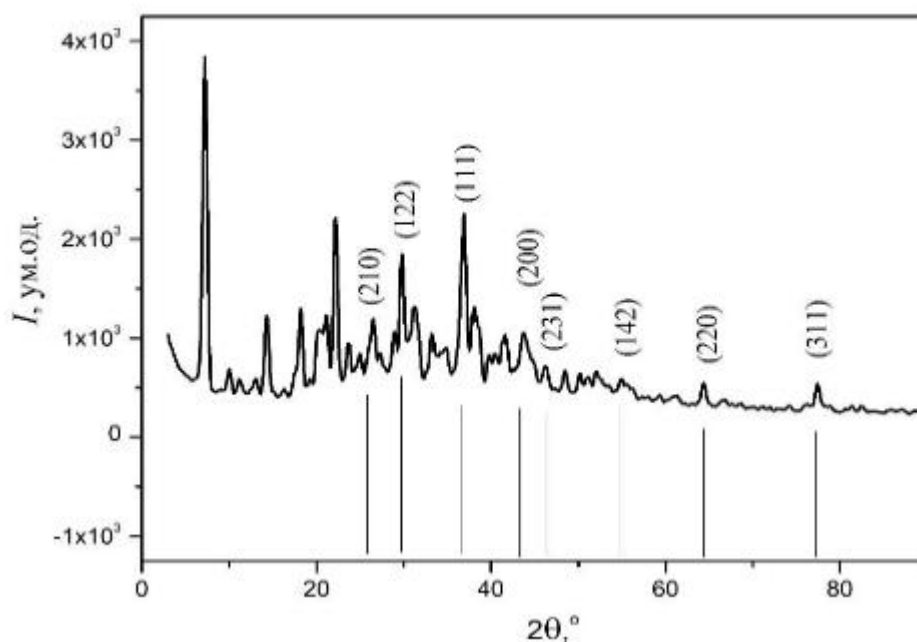


Рис. 3.6. Дифрактограма наночастинок срібла [1]

Поліетиленоксид (ПЕО) – тверда речовина з густиною 1070 кг/м³ і температурою плавлення 34-35 °С, використовується для інкапсуляції частинок Ag, що реалізується «методом наносекундної лазерної абляції в розчині з використанням органічного розчинника» [1, с. 76]. Інтенсифікація процесу диспергування та змішування композитного складу досягається шляхом ультразвукового змішування. Як було показано в роботі [19] високочастотні коливання в діапазоні 22...24 кГц створюють явища кавітації, формують потужні гідрожинамічні сили, які сприятимуть руйнуванню утворених агломератів наночастинок. Така додаткова обробка покращує гомогенність суміші та адгезію. Розподіл наночастинок срібла у матриці ПЕО схематично зображено на рис.3.7. В роботі [1] для ультразвукового змішування у розплаві використовується ультразвуковий диспергатор марки УЗД-А650 потужністю 150 Вт. Вміст наповнювача (порошку срібла) складатиме від 0,5 до 3 % мас., час диспергування – 5 хв.

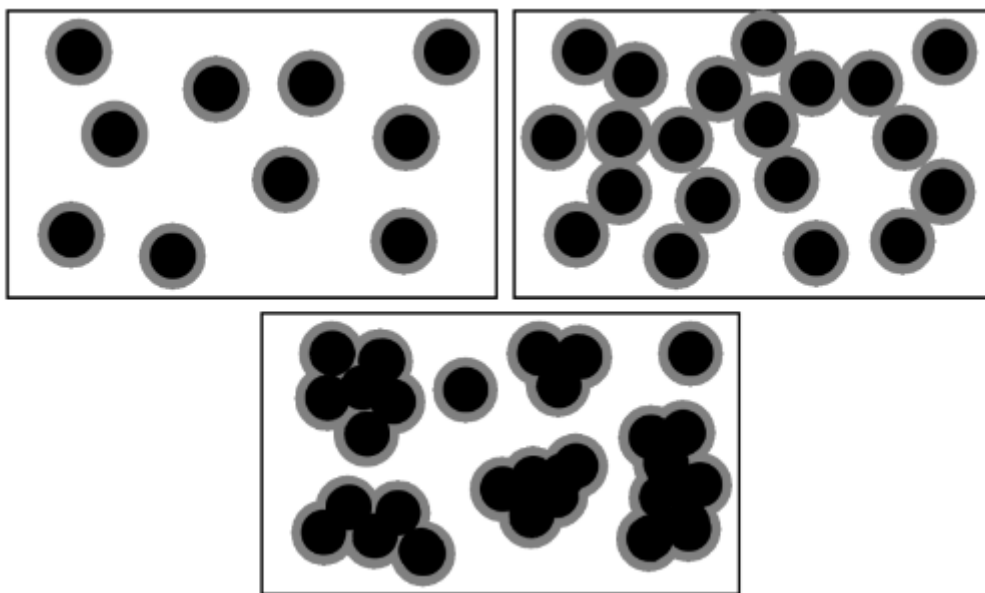


Рис. 3.7. Схематичне зображення розподілу наночастинок Ag у матриці ПЕО (чорни кольором показано ядро Ag, сірим – оболонка міжфазного шару) [1]

Оброблений таким чином порошок срібла (рис. 3.8) можна вбудувати у склад ниток для вироблення антибактеріального трикотажу.

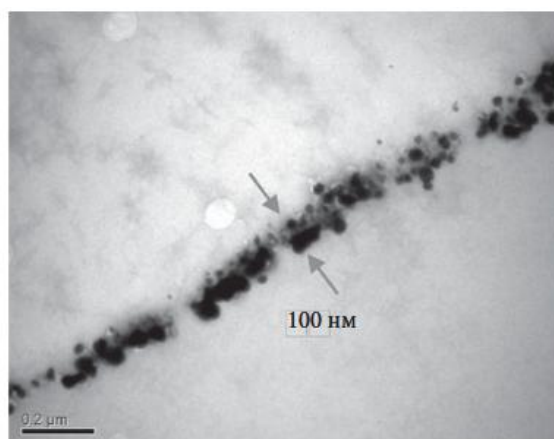


Рис. 3.8. Електронна мікрофотографія нанопорошку Ag, диспергованого у полімерну матрицю [18]

Запропонована технологія спрямована на вирішення задач зниження енерговитрат і впровадження «зелених» технологій.

3.2. Удосконалення конструкції змішувача для пластичних мас

Промислові змішувачі використовуються для гомогенізації в'язких речовин і паст (кремів, фарб, мастик тощо) і являють собою промислове обладнання з різноманітними мішалками (шнековими, лопатями різної форми), улаштовані функціями підігрівання/охолодження, вакуумування тощо. Розглянемо основні типи змішувачів та приклади їх застосування:

- для паст та пластичних мас: змішувачі з якорними лопатями, що ефективно перемішують густі, кашоподібні продукти, такі як тісто, креми, мастики, клей.
- для рідких та в'язких речовин: міксери з різними типами лопатей та функціями підігріву/охолодження, підходять для сиропів, соусів, емульсій.
- для косметики та фармацевтики: ємності з конусним дном, пароводяною/паровою сорочкою для підігріву/охолодження, вакуумуванням, для кремів, мазей, суспензій.

Основні функції:

- гомогенізація: перемішування до однорідної консистенції.
- нагрівання/охолодження: за допомогою теплоізованих сорочок (парових, електричних ТЕНів).
- вакуум (опційно): видалення повітря з продукту для покращення якості.
- перекидання/вивантаження: можливість перекидання ємності для легкого спорожнення, часто з автоматизацією.

Як конструкторська розробка в роботі пропонується удосконалення конструкції змішувача (рис. 3.8) для пластичних мас, який застосовується на технологічному етапі диспергування порошку срібла у полімерну матрицю. Підігріта до 32...35 °С полімерна маса, яка являє собою колоїдний розчин порошку Ag у полімері (наприклад, поліетиленоксиді), подається у корпус змішувача, виготовлений з нержавіючої сталі, крізь патрубок 3. Прототипом конструкції є зразок, запропонований авторами [17]. На відміну від нього в роботі пропонується наявність двох патрубків для постійного прокачування

теплоносія задля безперервного підігрівання колоїдного розчину. Оброблена гомогенна суміш з рівномірним розподілом частинок срібла виходить через патрубок 4 і далі подається до ультразвукового оброблення.

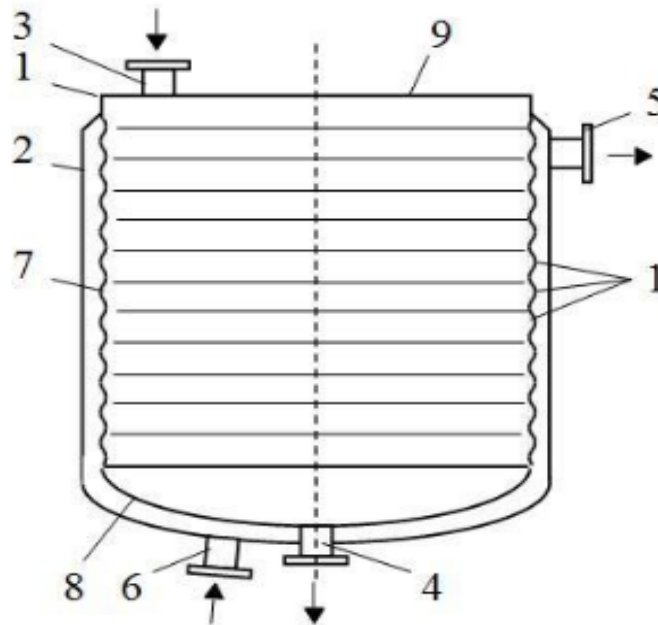


Рис. 3.8. Конструкція змішувача для пластичних мас [складено автором на основі джерела 17]: 1 – корпус змішувача; 2 – мембранна оболонка; 3 – вхідний патрубок для інжекції колоїдного розчину; 4 – патрубок для виходу гомогенної суміші; 5, 6 – патрубки для прокачування теплоносія; 7 – обичайка; 8 – днище змішувача; 9 – кришка змішувача

Наявність двох патрубків для прокачування теплоносія сприятиме запобіганню розшаруванню полімерного компонента. Днище змішувача 8 виконано як напівсфера. На внутрішню поверхню корпусу приклеєна гумова обичайка, яка у місця днища повторює його напівсферичну форму. Обичайка амортизує вібрації корпусу та компенсує всебічний гідростатичний тиск, який створює колоїдний розчин на стінки корпусу. Накладна кришка змішувача 9 кріпиться на метричній різьбі.

3.3. Організація виробництва на дільниці для виготовлення срібловмісних біополімерів

Спроектовано план дільниці, на якій планується виготовляти срібловмісні полімерні вироби медичного призначення. План дільниці схематично зображено на рис. 3.9. Дільниця складається з двох приміщень: виробничого (А) і технологічного (Б), що зумовлено просторовою організацією робочих місць ц необхідністю оптимального розміщення технологічного устаткування, оснащення, технологічної документації, інструменту і матеріалів, необхідних для виконання основного процесу. Норма вільної площі на одного робочого не повинна бути меншою за 10 м². Під час проведення робіт на ділянці на робочому місці повинні бути як мінімум два працівника. Мінімальні значення відстаней між робочими майданчиками, робочими місцями, обладнанням та елементами будівель прийнято згідно загальноприйнятим нормам: прохід між штабелями матеріалів, деталей повинен бути висотою не більше 1 м (приймаємо 1 м); - прохід між обладнанням – 1,5 м; відстань між стіною (колоною) і обладнанням – 1 м; прохід навколо робочого місця – 1 м. Розрахунок ширини і довжини дільці виконано з урахуванням габаритних розмірів обладнання, відстанями між обладнанням і відстанями між стінами і обладнанням.

Довжина: $L = 500 + 750 + 2000 + 750 + 500 + 200 + 1300 + 1500 = 7500$ мм.

Ширіна: $B = 450 + 500 + 900 + 1000 + 1200 + 500 + 450 = 5000$ мм.

Площа: $S = L \cdot B = 7500 \cdot 6500 = 48750000$ (мм²) = 48,75 (м²).

На дільниці розташовано: стелаж для основних і допоміжних матеріалів (1 шт); формувальний стіл з конвеєром (2 шт.); шафа для зберігання спецодягу та засобів захисту (1 шт); 4 – шафа для готової продукції (1 шт); тумбочка для лабораторного приладдя (1 шт.); ваги (1 шт.); змішувач для пластичних мас (1 шт); дозатор автоматичний (1 шт.); припливно-вентиляційна система (1 шт.); автоматичний інжектор AutoFour/15H-12 15 (1 шт.); піч муфельна СНОЛ 15/900, (1 шт); ультразвуковий апарат PANASONIC NN-SD361MZ (1 шт.); щит електроживлення (1 шт.)

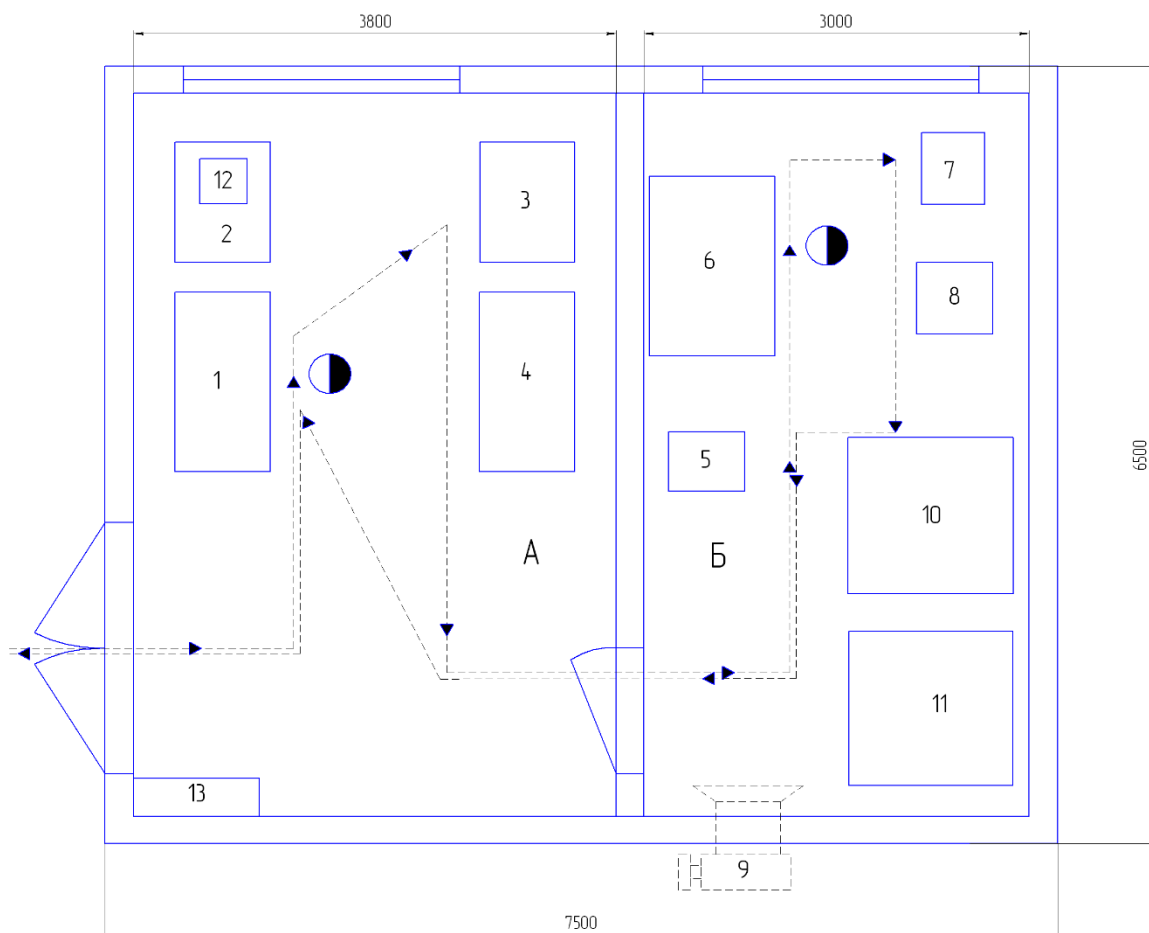


Рис. 3.7. Дільниця для виготовлення біополімерів (виробниче *A* і технологічне *Б* приміщення) [складено автором]:

1 – стелаж для основних і допоміжних матеріалів, 1500x1000x750 - 1 шт.; 2 – формувальний стіл з конвеєром, 1500x750x750 - 2 шт.; 3 – шафа для зберігання спецодягу та засобів захисту, 1500x750x2000 - 1 шт.; 4 – шафа для готової продукції, 1500x1000x2000 – 1 шт.; 5 – тумбочка для лабораторного приладдя, 500x600x1000 - 1 шт.; 6 – ваги, – 1 шт.; 7 – змішувач для пластичних мас – 1 шт.; 8 – дозатор автоматичний 510x750x750– 1 шт.; 9 – припливно-вентиляційна система - 1 шт.; 10 – автоматичний інжектор AutoFour/15H-12 15, 1300x1300x2000– 1 шт.; 11– піч муфельна СНОЛ 15/900, 1300x1300x2000 – 1 шт.; 12 – ультразвуковий апарат PANASONIC NN-SD361MZ – 1 шт.; 13 – щит електроживлення 600x600x1000 - 1 шт.

Таблиця 3.3

Технічне обґрунтування норм для ефективного планування робіт

[складено автором за джерелом 20]

Показники	Розрахунки
Під розміром партії (N_{ont}) деталей розуміють кількість однакових деталей одночасно оброблених на кожній операції на одному або декількох робочих місцях з одноразовою витратою підготовчо-заключного матеріалу.	$N_{ont} = B_{cm}$, де B_{cm} - денний виробіток ділянки $B_{cm} = A / D$, де A - річна програма виробництва, шт; D - кількість робочих днів у році
Штучно- калькуляційні час необхідно розрахувати для визначення необхідної кількості обладнання, кількості основних працівників на ділянці, а також для розрахунку заробітної плати основним працівникам.	$T_{шт.к} = t / N$, де t - необхідна норма часу на операцію, хв; N - розмір партії деталей, шт.
Календарний фонд часу роботи обладнання (Φ_k)	$\Phi_k = D_k$, де D_k - кількість календарних днів у році
Номінальний фонд часу роботи устаткування (Φ_n) - це кількість робочих днів у році відповідно до певним режимом роботи обладнання без урахування планованих втрат часу на ремонт обладнання	$\Phi_n = D_p \cdot T_{зм} \cdot S - (1 \cdot D_n)$, де D_p - кількість робочих днів у році; $T_{зм}$ - тривалість зміни; S - кількість змін; D_n - кількість передсвяткових днів скорочених на 1 год.
При розрахунку ефективного фонду часу (Φ_e) планують втрати часу на планово-передбачений ремонт обладнання	$\Phi_e = \Phi_n \cdot (1 - \mu)$, де Φ_n - номінальний фонд часу обладнання; μ - коефіцієнт, який враховує простої обладнання в планово- передбаченому ремонті устаткування
Необхідна кількість обладнання на ділянці (C_p) розраховується за формулою	$C_p = TH_i / (\Phi_e \cdot K_{вн})$, де Φ_e - ефективний річний фонд часу одиниці обладнання; $K_{вн}$ - коефіцієнт виконання норм часу; TH_i - річна трудомісткість виготовлення виробів на i - тому обладнанні;

Показники	Розрахунки
Річна трудомісткість виготовлення виробів на i - тому обладнанні	$TH_i = t_{um.k} \cdot A$, де $t_{um.k}$ - штучно-калькуляційні час обробки однієї деталі на i - тому обладнанні; A - річний обсяг випуску деталей
Коефіцієнт завантаження обладнання (K_z) по дільниці визначають за формулою	$K_z = C_p / C_{np}$, де C_p - розрахункова кількість обладнання на дільниці; C_{np} - прийнята кількість обладнання на дільниці

За розрахунками: номінальний фонд часу роботи обладнання складатиме $\Phi_n = 2002$ год, ефективний фонд часу на планово-передбачений ремонт обладнання $\Phi_e = 1522$ год. На дільниці працюватимуть два інженери.

Одержані результати далі будуть використані у розрахунках техніко-економічних показників ефективності виготовлення срібловмісних полімерних антибактеріальних композитів.

3.4. Висновки до розділу 3.

1. Розроблено технологічну схему, особливість якої полягає у тому, що на відміну від існуючих технологій, які застосовують інжекційне формування з наступним спіканням, в роботі пропонується диспергування порошку у полімерну матрицю з ультразвуковим змішуванням колоїдного розчину (глицерин+етиловий спирт, желатин, хітозан, пінополіуретан, поліетиленоксид).

2. Удосконалено конструкцію змішувача для пластичних мас, особливістю якої є наявність двох патрубків для прокачування теплоносія, що сприятиме запобіганню розшаруванню полімерного компонента.

3. Розглянуто організацію виробництва для виготовлення срібловмісних полімерів. Розроблено план дільниці, яка складається з виробничого і технологічного приміщень.

РОЗДІЛ 4. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ЕФЕКТИВНОЇ РЕАЛІЗАЦІЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОБРОБКИ ПОРОШКУ СРІБЛА

В основу техніко-економічного обґрунтування реалізації удосконаленої технології обробки порошку срібла покладено розроблену у роботі технологічну схему обробки порошку срібла (рис. 3.1) і план ділянки для виготовлення біополімерів за їх участю, на якому нанесено робочі місця, використане обладнання, допоміжне устаткування (рис. 3.9). Для оцінки параметрів економічної ефективності застосовано методично-розрахунковий апарат і засади матеріально-технічного забезпечення, покладені в основи розвитку сучасного виробництва, викладені в роботі [20].

За критерії дослідження обрано показники технологічної собівартості продукції, яка враховує матеріальні витрати, визначені у грошовому еквіваленті, відношеному на річну програму продукції. При цьому розглядаються матеріальні витрати на закупівлю сировинних матеріалів та обладнання, амортизацію обладнання, електрообладнання і опалення приміщень, витрати на їх поточний ремонт, нарахування заробітної плати (основна і додаткова заробітна плата), відрахування від заробітної плати.

Річна програма складатиме 100 000 комплектів стерильних пов'язок, виготовлених зі срібловмісних полімерних композитів. Для зручності розрахунків в роботі доцільно обмежитися тільки тими показниками, які відрізняються від загально прийнятих технологічних схем. За цільову функцію моделі прийнято принцип економії матеріальних ресурсів. Згідно з рекомендаціями, висунутими у роботі [1] «всі показники, що характеризують матеріально-технічне забезпечення підприємства, обчислюються у натуральному, умовно-натуральному та вартісному виразі» [1, с. 27]

В табл. 4.1 наведено основні параметри і функції матеріально-технічного забезпечення виробництва.

Таблиця 4.1

Параметри і функції матеріально-технічного забезпечення виробництва
[складено автором]

Параметри	Функції
Виріб	Комплекти стерильних пов'язок
Річна програма	100 000 шт
Технологія виготовлення	Диспергування порошку Ag у полімерну матрицю з накладанням ультразвуку
Технологія-аналог, за якої виготовляються відомі композиції	Інжекція пластичної маси з наступним спіканням
Показники витрат	На виконання річної програми з виробництва готової продукції
Показники ефективності удосконаленої технології	- коефіцієнт корисного використання матеріалів - енерговитратність технології

Тому в роботі пропонується власна система показників, за якими визначається ефективність впровадження удосконаленої технології обробки порошку срібла (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Критерії ефективності реалізації удосконаленої технології
[складено автором]

Критерії	Показники
Ефективність запропонованої технології	
Зниження витрат на дороговартісний порошок Ag	За рахунок полімерної матриці скорочуються витрати порошку Ag майже на 90 %
Енергоємність технологічного процесу	Відмова від застосування високотемпературної технології спікання Короткочасність технологічного циклу
Недоліки запропонованої технології	
Збільшення витрат на амортизацію обладнання	Необхідність автоматизації процесу, збільшені витрати на амортизацію обладнання

Розподіл по статтям розходу наочно підтверджується порівняльними розрахунками виготовлення стерильних комплектів за удосконаленою і базовою технологіями (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Порівняльні техніко-економічні показники
та економічна ефективність розробки
[складено автором]

Найменування статті витрат	Базова технологія	Удосконалена технологія
Матеріали, грн	38640	32260
Обладнання, грн	271355	92610
Електроенергія, грн	402172	335
Основна заробітна платня, грн	240000	240000
Додаткова заробітна платня, грн	22500	18750
Відрахування від заробітної платні, грн	174075	14556
Амортизація обладнання, грн	630745	65642
Витрати на поточний ремонт, грн	1312,25	109000
Собівартість одного стерильного комплекту (розмір 240×150×30 мм), грн	2320	2910
Економічна ефективність розробки, %	≈20%	

Середня вартість обробленого порошку Ag складатиме 10 євро за 10 г. Порівняльний розрахунок показав можливість зниження собівартості одержання срібловмісного полімерного композиту для стерильного пакету приблизно на 20 %. Підсумок дослідження реалізовано у вигляді моделі економічної ефективності розробки (рис. 4.1).

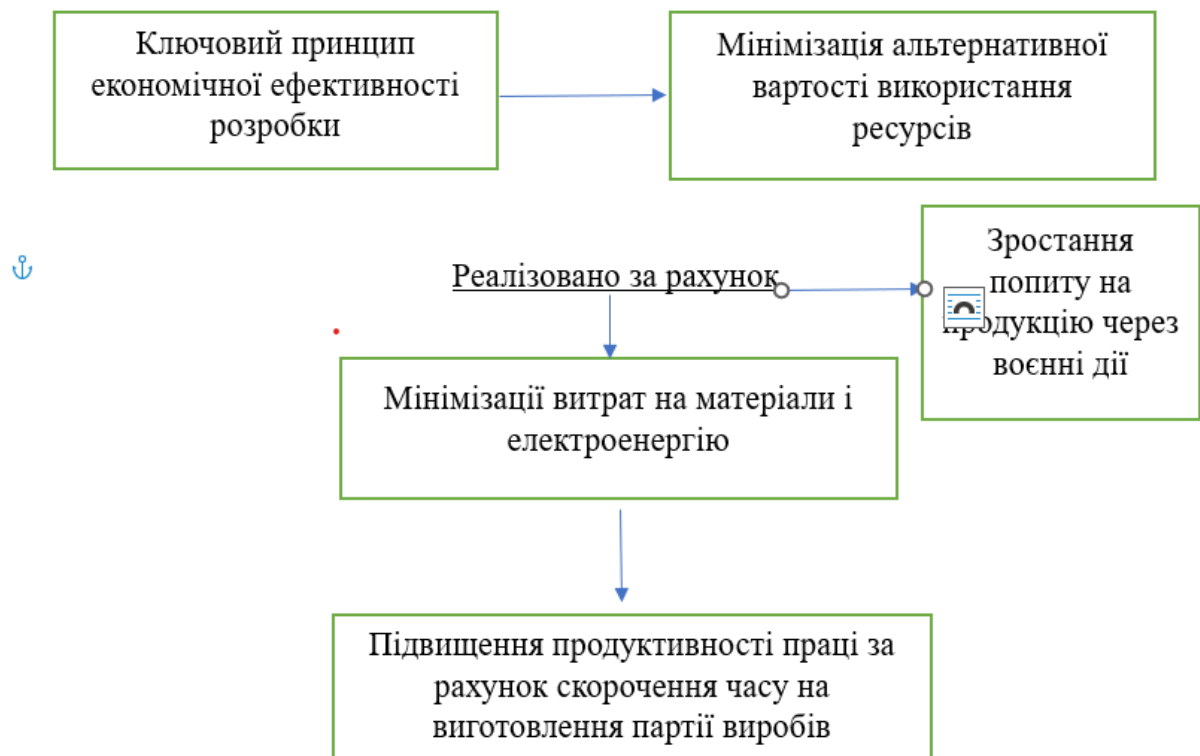


Рис. 4.1. Модель економічної ефективності розробки
[складено автором]

Висновок: Визначено економічну ефективність, переваги і недоліки впровадження удосконаленої технології обробки порошку срібла у виробничий процес виготовлення срібловмісних полімерних стерильних комплектів.

РОЗДІЛ 5

ОХОРОНА ПРАЦІ І ДОВКІЛЛЯ ПРИ ПОВОДЖЕННІ З ПОРОШКАМИ СРІБЛА

Робота зі сплавами срібла вимагатиме ретельного вивчення проблемних питань з охорони довкілля. Це пов'язано з операціями нагрівання, випаровування, конденсації, обробки кислотами, що шкідливо впливатиме на викиди у атмосферу.

Через незначні обсяги видобутку в Україні кольорових металів, зокрема срібла, ювелірні заводи вимушені працювати з відходами: так званим «електричним» ломом, вилученим з електроприладів, імпортними лігатурами, які застосовуються при виготовленні припоїв. Це потребує глибокого очищення від домішок (афінажу), що здійснюється за допомогою електролізу, розчинення у кислотах, зокрема у «царській горілці», хлорування [11]. Процеси рафінування є дорогими і вимагатимуть використання складного і вартісного обладнання, яке б забезпечувало вилучення з лігатур таких елементів як Cd, Pb, Zn, Hg, Fe, Sn, Mn, Cr, які негативно впливатимуть як на довкілля, так й на здоров'я людини. Вивченню і аналізу впливу шкідливих факторів у металургії кольорових і благородних металів присвячено роботи [11, 15, 21].

На відміну від ювелірного у складі чорнового срібла концентрація домішок перевищує двозначні числа. Процес його оброблення пов'язаний з використанням електролітів, їх очищення шляхом стадійної цементації Ag, і являє собою ручну працю, шкідлива дія якої посилюється утворенням відходів і стоків. На рис. 5.1 наведено схему очищення нітрату срібла від металевих домішок, технологічна послідовність процесу включатиме у себе етапи випаровування, нагрівання і гідролізу. В табл. 5.1 наведено величини стандартних окиснювально-відновлювальних потенціалів переходу $Ag^+ \leftrightarrow Ag^0$ при температурі $t=25\text{ }^\circ\text{C}$ [11].

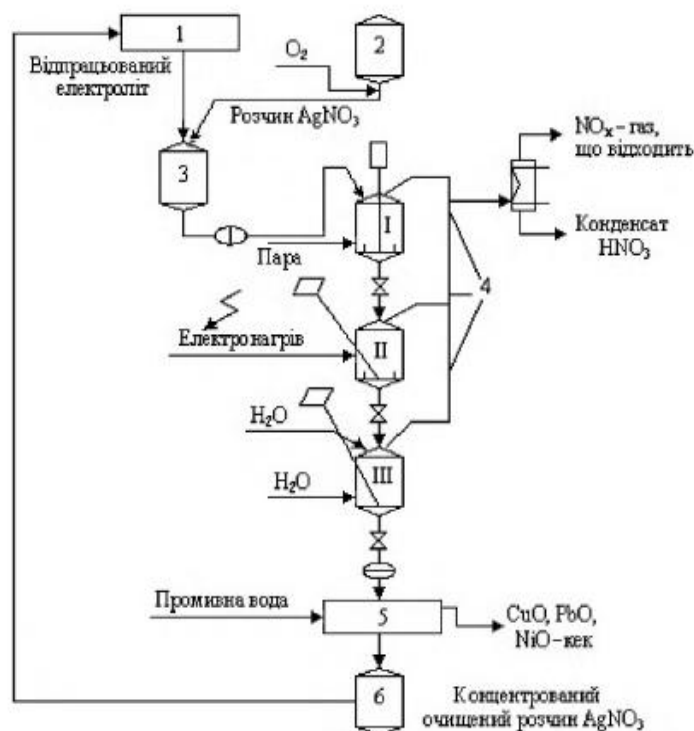


Рис. 5.1. Схема очищення нітрату срібла від металевих домішок [11]:
 1 – електролітичне рафінування срібла; 2 – розчинення срібла в реакторів; 3 –
 Збір забрудненого розчину AgNO_3 ; 4 – трьохстадійне очищення розчину AgNO_3
 (I – концентрація випарюванням; II – термічна обробка; III – гідроліз)
 5 – фільтрація; 6 – збирання очищеного розчину AgNO_3

Таблиця 5.1

Величини стандартних окиснювально-відновлювальних потенціалів переходу

$\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^0$ при температурі $t=25\text{ }^\circ\text{C}$ [11]

Реакція	Потенціал, В
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,7994
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}^+ + e = \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	0,1172
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + e = \text{Ag} + \text{OH}^-$	0,3450
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Hg} = 2\text{Ag} + \text{HgO}$	0,2446
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e = \text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0,4468
$\text{AgN}_3 + e = \text{Ag} + \text{N}_3^-$	0,2933
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	-0,0362
$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,2223
$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,0713
$\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,1521

Охорона праці у металургії дорогоцінних металів містить захист від фізичних, хімічних та теплових небезпек. Для цього використовуються індивідуальні засоби захисту, впроваджується механізація технологічних процесів та контролюється обов'язкове дотримання правил безпеки. Це охоплює використання захисних екранів від стружки та бризок, застосування надійних кріплень для захисних пристроїв, запобігання гострим краям на обладнанні та, зокрема, захист від токсичних випарів, які можуть виділятися при плавленні та обробці металів.

Заходи з охорони праці являють собою комплексну систему знань, які визначатимуть оперативні дії за певних загроз хімічної небезпеки, температур та механічних пошкоджень тощо при роботі та безпосередньому контактні із срібляними виробами. Інформацію узагальнено і наведено у табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Заходи з охорони праці при роботі зі сріблом

[складено автором за джерелами 11, 15, 21]

Можливі загрози	Заходи з охорони праці
Хімічна безпека	Слід уникати контакту срібла з агресивними хімічними речовинами (кислоти, луги), йодом та хлором, оскільки вони викликають потемніння або пошкодження. Працюючи з чистячими засобами, необхідно знімати прикраси. При використанні мідного купоросу (у ювелірній справі) наносити його слід лише пензлем.
Температура та механічні пошкодження	Під час роботи з нагріванням (наприклад, пайка, лиття) необхідно використовувати рукавиці та не допустимо торкання гарячих заготовок.
Вентиляційні заходи	Працуйте в добре провітрюваному приміщенні, щоб уникнути вдихання пилу від полірування чи окалини.
Зберігання виробів зі срібла	Зберігайте срібні вироби у сухому місці, подалі від вологи (ванна кімната) та агресивних парів, що викликають потемніння.

Можливі загрози	Заходи з охорони праці
	Використовуйте шкатулки з м'якою підкладкою або герметичні пакети, а також пакети з силікагелем чи активованим вугіллям для захисту від вологи.
Загальна безпека	Тримайте робоче місце вільним від зайвих предметів, а інструменти надійно закріпленими. Використовуйте щітку для видалення пилу та окалини

Проаналізовано можливі види небезпек і складено програму заходів як безпосередню реакцію на фізичну, хімічну, теплову небезпеку, що висвітлено в табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Аналіз і програма заходів при різних видах небезпек
[складено автором за джерелами 11, 15, 21]

Види небезпек	Програма заходів
Захист від фізичних небезпек	Використання захисних екранів і щитів для захисту від стружки, бризок і осколків, що відлітають під час обробки металу. Надійна фіксація захисних пристроїв, що унеможлиблює випадкове відкриття. Відсутність гострих кромek і задирок на верстатах та обладнанні, що може призвести до травм.
Захист від хімічних небезпек	Використання засобів індивідуального захисту, таких як респіратори та рукавички, для захисту від токсичних випарів і пилу, що утворюються під час плавлення, лиття та інших процесів обробки дорогоцінних металів. Забезпечення належної вентиляції робочих зон для видалення шкідливих речовин.
Захист від теплових небезпек	Застосування термостійкого одягу, взуття та рукавиць для захисту від високих температур, що виникають під час плавлення та обробки металів. Наявність обладнання для оперативного гасіння пожеж

Види небезпек	Програма заходів
Ергономіка та механізація	Застосування механізованих інструментів та обладнання для мінімізації ручних операцій, що зменшує ризик травм та перевантаження. Забезпечення зручних робочих місць для зменшення фізичного навантаження на працівників.

Порошки срібла являють собою пилоподібні частинки, які під час тривалого зберігання або транспортування зазнають комкування, агломерації. Зберігання порошків срібла здійснюється у герметичній, світлостійкій та прохолодній тарі. Це запобігатиме окисненню, забрудненню та втраті якості. Тара повинна мати чітку етикетку, що вказують на небезпеку (зокрема, від вогню та світла). При цьому необхідно дотримуватися правил техніки безпеки для уникнення контактів зі шкірою та вдихання пилу, використовуючи засоби індивідуального захисту. Вимоги до тари та упаковки наведено у табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Вимоги до тари та упаковки, яку застосовують
для зберігання порошків срібла
[складено автором за джерелом 22]

Вимоги	Рекомендації
Герметичність	Використовуйте герметично закриті контейнери (нагвинчувані кришки з прокладками, термозварювання), щоб захистити порошок від вологи та повітря
Захист від світла	Срібло чутливе до світла, тому зберігайте його в темних або непрозорих контейнерах
Захист від температури	Зберігати в прохолодному місці
Маркування:	На етикетках обов'язково зазначаєте назву речовини, склад, дату приготування/отримання, термін придатності та попереджувальні знаки («Берегти від вогню», «Поводитись обережно!», «Зберігати у захищеному від світла місці»)

Охорона довкілля на підприємствах порошкової металургії спрямована на мінімізацію викидів пилу, газових забруднювачів (оксиди вуглецю, сірки, азоту), очищення стічних вод та управління твердими відходами. Для цього використовуються сучасні технології фільтрації, замкнені цикли водопостачання. При роботі зі сріблом заходи з охорони праці охоплюють захист від хімічних речовин, таких як кислоти, луги, йод, високих температур, пилу. Передусім це використання рукавичок, захисних окулярів, респіраторів. Роботи слід виконувати у періодично провітрюваному місці. Слід уникати агресивних побутових засобів. Вироби повинні зберігатися у сухому місці задля запобігання потемнінню.

Висновки

Проаналізовано небезпечні ризики при роботі зі сріблом у вигляді лома і порошку. Висвітлено заходи щодо охорони праці на виробництві.

ВИСНОВКИ

Науково-практичне значення отриманих результатів полягатиме в удосконаленні методу обробки порошків срібла, який на відміну від існуючих містить диспергування порошку у полімерну матрицю з ультразвуковим змішуванням колоїдного розчину, що підвищує морфологічні властивості порошків і сприятиме подальшому введенню у склад полімерних ниток для отримання антибактеріального трикотажу.

В результаті виконання роботи зроблено наступні висновки

1. Аналіз відомих літературних джерел показав доцільність використання двох технологічних напрямів обробки порошків Ag: фізичних (хімічне відновлення, зокрема у мікроемульсіях; фотоіндуктивне відновлення – відновлення ультрафіолетовими променями, мікрохвильовий синтез, електрохімічних синтез, синтез із застосуванням випромінювання) і хімічних (випаровування-конденсації та лазерна абляція); визначено їх переваги і недоліки.

2. Проаналізовано вплив технологічних факторів на морфологію і процеси зростання кристалів Ag, для чого застосовано аналіз діаграм стану сплавів на основі срібла (Ag–Au, Ag–Cu і Au–Ag–Cu) і аналіз пливу хімічних домішок; визначено вплив температури і хімічного складу розчинів осадження.

3. Розроблено технологічну схему, яка включає у себе: механічне здрібнення срібряного ламу, обробку і промивання кислотами, магнієтермічне відновлення з контактним осадженням. На відміну від існуючих технологій, які застосовують інжекційне формування з наступним спіканням, в роботі пропонується диспергування порошку у полімерну матрицю з ультразвуковим змішуванням колоїдного розчину.

4. Удосконалено конструкцію змішувача для пластичних мас, особливістю якої є наявність двох патрубків для прокачування теплоносія, що сприятиме запобіганню розшаруванню полімерного компонента. Розглянуто організацію виробничого процесу на ділянці для виготовлення біополімерів.

5. Проаналізовано шкідливі виробничі чинники на навколишнє середовище; розглянуто заходи щодо охорони праці; надано техніко-економічне обґрунтування розробки.

СПИСОК ВИКОРИСТАХ ДЖЕРЕЛ

1. Лисенков Е.А., Строцький О.В., Клименко Л.П. Антимікробні срібловмісні полімерні наноматеріали : монографія. – Миколаїв : Вид-во ЧНУ ім. Петра Могили, 2023. – 152 с.
2. Технологія виробництва та переробки полімерів медико-біологічного призначення : навч. посібник / В.Л. Авраменко, Л.П. Підгорна, Г.М. Черкашина, О.В. Близнюк. – Харків : Видавництво та друкарня «Технологічний центр», 2018. – 358 с.
3. Дідікін Г. Г. Електронно-променева технологія отримання наноструктурних покриттів срібла та антимікробна дія лікарських нанокompозитів. *Електронно-променеві процеси*. 2023. № 2. С. 14-22 с.
4. Пат. 35790 Україна, МПК (2006) C22B3/44 C22B11/00. Спосіб отримання порошку срібла / Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок, Т.В. Орєхова, Т.М. Горова. Нац. техн. ун-т «Харківський політехнічний інститут. – № U200803918; заявл. 28.03.2008; опубл. 10.10.2008, Бюл. № 19 – 3с.
5. Петрик І., Кравченко А., Єременко А., Оранська О., Руденко А., Гриц Т., Малишева М., Штанова Л., Цимбалюк О. Властивості гемостатичних порошків на основі дисперсного кремнезему, альгілату натрію та наночастинок срібла. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2022. Т.1. С. 221-233.
6. Загорний М. М., Яворовський О. П., Рябовол В. М., Тищенко Н. І., Лобунець Т. Ф., Томила Т. В., Широков О. В., Рагуля А. В., Анісімов Є. М. Морфологічні, спектральні й токсикологічні особливості нового композиційного матеріалу нанодіоксиду титану з наносріблом для використання в медицині та біології. *Медичні перспективи*. 2022. Т. 27, № 1. С. 152-159.
7. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Мудрий О.О. Фізико-хімічні властивості порошків срібла, одержаних контактним осадженням магнієм. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2013. № 1. С. 72-77.

8. Артюх Т. М., Григоренко І.В. Прогнозування властивостей ювелірних сплавів на основі золота в системі Au–Ag–Cu. *Технологія органічних і неорганічних речовин*. 2015. № 6/7 (26). С. 17-20.

9. Артюх Т.М. Товарознавча експертиза ювелірних коштовностей. Теорія практика : монографія. – К.: Київ. нац. торг-екон. ун-т. 2005. – 305 с.

10. Піркович К. А., Черняк Л. В. Хімічний склад предметів сервірування столу зі срібла. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2015. № 2. С. 136-140.

11. Маняк М.О., Бредихін В.М., Гольцова М.В., Ігнат'єв В.С., Пожуєв В. І., Червоний І.Ф., Грицай В.П. Металургій кольорових металів. Частина 4: Металургія благородних металів : підручник. – Запоріжжя : Видавництво ЗДІА, 2009. – 548 с.

12. Бреполь Е. Теорія і практик ювелірної справи. – Л.: Машинобудування. – 1973. – 384 с.

13. Федоров М. М., Фесенко А. М. Технологія і обладнання ювелірного лиття. – Краматорськ : ДДМА, 2016. – 182 с.

14. Крюковська О.А., Левчук К.О. Охорона праці в галузі (для хімічних спеціальностей) / за ред. О.А. Толока : навчальний посібник. – 2011. – 230 с.

15. Матухно О.В., Шматков Г.Г., Белоконь К.В., Сибір А.В. Дослідження екологічної безпеки металургійного виробництва методом оцінки життєвого циклу. *Екологічні науки*. 2020. С. 32-37.

16. Цибенко О. С., Кришук М. Г. Системи автоматизованого проектування та інженерного аналізу у машинобудуванні : навчальний посібник. Київ : НТУУ «КПІ», 2018. 100 с.

17. Апарат для оброблення рідин: пат. 102682 У Україна. № u201505211 ; заявл. 27.05.2015 ; опубл. 10.11.2015, Бюл. № 21

18. Демченко В.Л., Рябов С.В., Кобилінський С.М., Гончаренко Л.А., Юрженко М.В., Рибальченко Н.П., Науменко К.С., Загородня С.Д. Срібловмісні наноматеріали: отримання, морфологія, антимікробна та протівірусна активність. *Полімерний журнал*. 2023. 45 № 1. С. 56-58.

19. Семенюк Н.Б., Левіцька Х.В., Дзяман І.З., Дудок Г.Д., Скорохода В.Й. Використання ультразвуку у реакціях одержання кополімерів полівілпролідону та (нано)композитів на їх основі. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. С. 220-225.
20. Гордійчук А.С., Стахів О.А., Кузнєцова Т.В., Збагерська Н.В. Організація і технологія матеріально-технічного забезпечення підприємства : навч. посібник / За заг. Ред. А.С. Гордійчука. – Рівне: НУВГП, 2012. – 256 с.
21. Артюх Т.М., Григоренко І.В. Проблеми безпеки і надійності ювелірних виробів. *Товари і ринки*. 2008. № 1. С. 131-138.
22. Зрезарцев М.П., Зрезарцев В.М., Параніч В.П. Товарознавство сировини та матеріалів :навч. посібник. – Київ: Центр учбової літератури, 2008. – 404 с.
23. Методичні вказівки до написання випускних кваліфікаційних робіт зі спеціальності G8 Матеріалознавство для здобувачів освітньо-кваліфікаційного ступеня «бакалавр» і «магістр» за освітньо-професійною програмою «Композиційні та порошкові матеріали, покриття» / Ю. О. Казимиренко, А. А. Карпеченко, Н. Ю. Лебедєва. – Миколаїв : НУК, 2025. – 53 с.