

ЮГО-ЗАПАДНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Королев Михаил Сергеевич

**Разработка и исследование коррозионностойких  
свинцово-сурьмянистых сплавов, полученных искровым  
плазменным сплавлением диспергированных электроэрозией отходов  
сплава ССуЗ**

Специальность 2.6.1. Металловедение и термическая  
обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, доцент  
Агеева Екатерина Владимировна

Курск – 2023

## Оглавление

<b>Введение</b>	8
<b>Глава 1. Анализ состояния проблемы повышения коррозионной стойкости свинцово-сурьмянистых сплавов</b>	15
1.1 Промышленные способы получения свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ	15
1.1.1 Пирометаллургические способы получения свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ	19
1.1.2 Химические способы получения свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ	34
1.1.3 Электрохимические способы получения свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ	35
1.2 Области практического применения свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ	36
1.3 Состав, структура, технология получения и свойства свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ	38
1.4 Методы повышения коррозионной стойкости свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ	50
1.5 Выводы по главе 1	52
<b>Глава 2. Metallургические особенности получения мелкодисперсных материалов и сплавов на их основе</b>	54
2.1 Теоретические особенности процесса электроэрозионного диспергирования металлоотходов	54
2.1.1 Особенности процесса электрической эрозии металлоотходов	63
2.1.2 Оборудование, применяемое при электроэрозионном диспергировании металлоотходов	68
2.1.3 Рабочие жидкости, применяемые в процессе электроэрозионного диспергирования металлоотходов	74
2.2 Теоретические предпосылки получения мелкодисперсных сплавов методом искрового плазменного сплавления	80

2.2.1	Существующие методы получения сплавов на основе мелкодисперсных частиц	80
2.2.2	Теоретические особенности получения сплавов на основе мелкодисперсных частиц методом искрового плазменного сплавления	84
2.3	Выводы по главе 2	91
<b>Глава 3. Материалы, оборудование, методики получения и исследования мелкодисперсных материалов</b>		<b>93</b>
3.1	Технологические особенности процесса электроэрозионного диспергирования свинцово-сурьмянистых металлоотходов	93
3.2	Материалы, оборудование и методики исследования мелкодисперсных материалов	107
3.2.1	Материалы, оборудование и методика исследования микроструктуры и элементного состава мелкодисперсных материалов	107
3.2.2	Материалы, оборудование и методика исследования фазового состава мелкодисперсных материалов	112
3.2.3	Материалы, оборудование и методика исследования гранулометрического состава мелкодисперсных материалов	113
3.3	Технологические особенности получения сплавов на основе мелкодисперсных свинцово-сурьмянистых частиц методом искрового плазменного сплавления	116
3.4	Материалы, оборудование и методики исследования сплавов, полученных искровым плазменным сплавлением мелкодисперсных материалов	121
3.4.1	Материалы, оборудование и методика пробоподготовки сплавов	121
3.4.2	Материалы, оборудование и методика исследования микроструктуры и элементного состава сплавов	125
3.4.3	Материалы, оборудование и методика исследования фазового состава сплавов	126

3.4.4	Материалы, оборудование и методика исследования твердости сплавов	127
3.4.5	Материалы, оборудование и методика исследования пористости сплавов	128
3.4.6	Материалы, оборудование и методика исследования коррозионной стойкости сплавов	129
3.4.7	Материалы, оборудование и методика удельного электрического сопротивления сплавов	131
3.4.8	Методика оптимизации процессов электродиспергирования металлоотходов и сплавления частиц	133
3.5	Выводы по главе 3	136
<b>Глава 4.</b>	<b>Разработка и исследование технологии электроэрозионного диспергирования металлоотходов сплава ССуЗ</b>	<b>138</b>
4.1	Результаты предварительных исследований состава, структуры и свойств дисперсных свинцово-сурьмянистых материалов	138
4.1.1	Результаты предварительных исследований морфологии электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ	138
4.1.2	Результаты предварительных исследований элементного состава электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ	140
4.1.3	Результаты предварительных исследований фазового состава электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ	143
4.1.4	Результаты предварительных исследований гранулометрического состава электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ	146
4.2	Оптимизация процесса электроэрозионного диспергирования металлоотходов сплава ССуЗ в 2-х рабочих жидкостях	149
4.3	Результаты исследования состава, структуры и свойств дисперсных материалов, полученных при оптимальных условиях	155

4.3.1 Результаты исследования морфологии электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ	155
4.3.2 Результаты исследования элементного состава электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ	158
4.3.3 Результаты исследования фазового состава электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ	160
4.3.4 Результаты исследования гранулометрического состава электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ	163
4.4 Результаты исследования влияния рабочих жидкостей и параметров электроэрозионного диспергирования на состав, структуру и свойства дисперсных материалов	165
4.5 Выводы по главе 4	166
<b>Глава 5. Разработка и исследование технологии искрового плазменного сплавления мелкодисперсных материалов, полученных электроэрозионным диспергированием металлоотходов сплава ССуЗ в 2-х рабочих жидкостях</b>	<b>168</b>
5.1 Результаты предварительных исследований состава, структуры и свойств новых свинцово-сурьмянистых сплавов	168
5.1.1 Результаты предварительных исследований морфологии и элементного состава новых свинцово-сурьмянистых сплавов	168
5.1.2 Результаты предварительных исследований фазового состава новых свинцово-сурьмянистых сплавов	176
5.1.3 Результаты предварительных исследований микротвёрдости новых свинцово-сурьмянистых сплавов	178
5.2 Оптимизация процесса искрового плазменного сплавления мелкодисперсных материалов	180
5.3 Результаты исследования состава, структуры и свойств новых свинцово-сурьмянистых сплавов, полученных при оптимальных параметрах установки для искрового плазменного сплавления	184

5.3.1 Результаты исследования морфологии и элементного состава новых свинцово-сурьмянистых сплавов	185
5.3.2 Результаты исследования фазового состава новых свинцово-сурьмянистых сплавов	188
5.3.3 Результаты исследования пористости и размера зерна новых свинцово-сурьмянистых сплавов	190
5.3.4 Результаты исследования микротвёрдости новых свинцово-сурьмянистых сплавов	191
5.3.5 Результаты исследования удельного электрического сопротивления новых свинцово-сурьмянистых сплавов	192
5.3.6 Результаты исследования коррозионной стойкости новых свинцово-сурьмянистых сплавов	193
5.3.7 Обобщенные результаты исследования физико-механических свойств новых коррозионностойких сплавов	195
5.4 Результаты исследования влияния технологии сплавления, состава, структуры и свойств мелкодисперсных материалов на состав, структуру и свойства новых коррозионностойких сплавов	197
5.5 Рекомендации по практическому применению новых свинцово-сурьмянистых сплавов на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава $SSu_3$	199
5.6 Экономическая эффективность применения новых свинцово-сурьмянистых сплавов на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава $SSu_3$	201
5.7 Выводы по главе 5	202
Заключение	205
Список использованных источников	207
Приложение А1 – Акт внедрения в производство	233
Приложение А2 – Акт внедрения в производство	234
Приложение Б – Акт внедрения в образовательный процесс	235

Приложение В1 – Патент на изобретение РФ №2782593	236
Приложение В2 – Патент на изобретение РФ №2795311	237
Приложение В3 – Патент на изобретение РФ №2802693	238
Приложение В4 – Заявка на изобретение РФ №2022128109	239

## Введение

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время свинцово-сурьмянистые сплавы нашли широкое применение в промышленности при изготовлении изделий электротехнического назначения.

Одним из существенных недостатков, влияющих на ресурс изделий из свинцово-сурьмянистых сплавов, является относительно невысокая коррозионная стойкость, которая обеспечивается их составом, структурой, технологией изготовления и свойствами.

Одним из перспективных способов изготовления мелкодисперсных сплавов (МДС) с возможностью регулирования его состава является искровое плазменное сплавление (ИПС) мелкодисперсных материалов (МДМ).

К числу перспективных металлургических методов получения МДМ из любых токопроводящих материалов, в том числе и металлоотходов свинцово-сурьмянистых сплавов, относится электроэрозионное диспергирование (ЭЭД).

Реновация свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ, будет способствовать ресурсосбережению, импортозамещению и обеспечению технологического суверенитета РФ.

Актуальность работы подтверждается ее поддержкой в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» и «Всероссийского инженерного конкурса», организуемых и финансируемых Минобрнауки РФ.

**Степень разработанности темы.** Работы в области исследования свинцово-сурьмянистых сплавов ведутся в научных и высших образовательных учреждениях, таких как Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, НИТУ МИСиС, МПУ, Юго-Западный государственный университет, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Институт химии им. В.И. Никитина (Таджикистан) и других организациях. Этим направлением занимались такие ученые, как Ганиев И.Н., Ниёзов О.Х., Казаринов И.А., Кузьменко А.П., Муллоева Н.М., Сафаров А.Г., Иванов Н.И., Борисов П.Ю. и др. Однако в



современной научно-технической литературе отсутствуют полноценные сведения о составе, структуре и свойствах свинцово-сурьмянистых сплавов, изготовленных ИПС мелкодисперсных материалов, полученных ЭЭД металлоотходов свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ.

**Целью работы** является разработка и исследование, пригодных к промышленному применению, новых коррозионностойких свинцово-сурьмянистых сплавов, изготовленных ИПС мелкодисперсных материалов, полученных ЭЭД металлоотходов сплава ССуЗ в жидких диэлектриках.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. На основе анализа современной научно-технической литературы осуществлен выбор метода измельчения металлоотходов сплава ССуЗ в мелкодисперсные порошковые материалы.

2. Разработка и исследование технологии ЭЭД металлоотходов сплава ССуЗ:

– предварительные исследования состава, структуры и свойств дисперсных свинцово-сурьмянистых материалов;

– оптимизация процесса ЭЭД металлоотходов сплава ССуЗ в 2-х рабочих жидкостях;

– исследования состава, структуры и свойств дисперсных материалов, полученных при оптимальных условиях;

– исследование влияния рабочих жидкостей и электрических параметров ЭЭД на состав, структуру и свойства дисперсных материалов.

3. Разработка и исследование технологии ИПС МДМ, полученных ЭЭД металлоотходов сплава ССуЗ в 2-х рабочих жидкостях:

– предварительные исследования состава, структуры и свойств новых сплавов;

– оптимизация процесса ИПС МДМ;

– исследования состава, структуры и свойств МДС, полученных при оптимальных условиях ИПС;

– исследование влияния технологии сплавления (температуры, давления, времени выдержки), состава, структуры и свойств МДМ на состав, структуру и свойства новых коррозионностойких свинцово-сурьмянистых сплавов.

4. Апробация, патентование и внедрение новых коррозионностойких свинцово-сурьмянистых сплавов и технологий их изготовления в образовательный процесс и производство.

### **Научная новизна**

1. Получены модели процессов ЭЭД металлоотходов сплава  $SSu3$  в 2-х рабочих жидкостях, устанавливающие корреляционные зависимости дисперсного состава продуктов электродиспергирования сплавов  $SSu3$  от энергетических параметров процесса электродиспергирования (напряжения на электродах, ёмкости разрядных конденсаторов и частоты следования импульсов), и позволяющие обеспечить требуемые для ИПС параметры МДМ.

2. Получены модели процессов ИПС МДМ, изготовленных ЭЭД металлоотходов сплава  $SSu3$  в 2-х рабочих жидкостях, устанавливающие корреляционные зависимости микротвердости новых свинцово-сурьмянистых сплавов от технологических параметров ИПС (температуры, давления и времени выдержки), и позволяющие обеспечить требуемые для практического применения свойства сплава.

3. Установлена зависимость состава, структуры и свойств новых коррозионностойких свинцово-сурьмянистых сплавов от состава, структуры и свойств свинцово-сурьмянистых мелкодисперсных материалов, полученных электродиспергированием отходов сплава  $SSu3$  в воде дистиллированной и керосине осветительном, позволяющая оказывать влияние на их физико-механические свойства.

4. Установлена зависимость между составом, структурой и параметрами коррозионной стойкости новых свинцово-сурьмянистых сплавов. Отмечено, что свинцово-сурьмянистые сплавы из диспергированных электроэрозией частиц сплава  $SSu3$ , полученные искровым плазменным сплавлением в условиях быстрого нагрева и малой продолжительности рабочего цикла,

обладают более высокой коррозионной стойкостью в сравнении с промышленными, что достигается за счет подавления роста зерна и получения мелкозернистой структуры.

**Теоретическая и практическая значимость** состоит в исследовании, разработке и апробации новых коррозионностойких свинцово-сурьмянистых сплавов, пригодных к промышленному применению, на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава  $SSu3$ , полученных в воде дистиллированной и в керосине осветительном, включая:

- разработку и патентование способа получения свинцово-сурьмянистого сплава из свинцово-сурьмянистых мелкодисперсных материалов, полученных электродиспергированием отходов сплава  $SSu3$  в воде дистиллированной (патент на изобретение РФ № 2795311) и керосине осветительном (заявка на изобретение РФ № 2022128109);

- разработку и патентование способа получения свинцово-сурьмянистых мелкодисперсных материалов, полученных путем электродиспергирования отходов сплава  $SSu3$  в воде дистиллированной (патент на изобретение РФ № 2782593) и керосине осветительном (патент на изобретение РФ № 2805515).

**Диссертационная работа** по тематике, содержанию и результатам соответствует п. 3, 8 и 9 паспорта научной специальности 2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

**Методология и методы исследования.** При решении поставленных задач использовались современные методы испытаний и исследований, в том числе: электродиспергирование металлоотходов осуществлялось на оригинальной установке (Патент на изобретение РФ № 2449859); на лазерном анализаторе размеров частиц «Analysette 22 NanoTec» исследовался гранулометрический состав и средний размер частиц; на электронно-ионном сканирующем (растровом) микроскопе с полевой эмиссией электронов «QUANTA 600 FEG» и энерго-дисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы «EDAX» определялась форма и морфология поверхности

частиц, выполнялся рентгеноспектральный микроанализ, исследовался элементный состав; на рентгеновском дифрактометре «Rigaku Ultima IV» проводился рентгеноструктурный (фазовый) анализ; с помощью прибора «AFFRI DM-8» определялась микротвердость; сплавление частиц свинцово-сурьмянистого сплава проводилось методом искрового плазменного сплавления с использованием системы «SPS 25-10 (Thermal Technology)»; с помощью оптического инвертированного микроскопа «OLYMPUS GX51», оснащенного системой автоматизированного анализа изображений «SIAMS Photolab», проводились металлографические исследования (микроструктура, пористость); на многоканальном потециостат-гальваностате «Elins P-20X8» с программным обеспечением «ES8» проводилось исследование коррозионной стойкости; с помощью системы для измерения термоэлектрических характеристик «ZEM-3, ULVAC» проводилось исследование удельного электрического сопротивления; оптимизация технологических процессов электродиспергирования металлоотходов и сплавления электроэрозионной шихты проводилась путем постановки полного факторного эксперимента и метода крутого восхождения Бокса и Уилсона и др.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Теоретические и технологические решения, позволяющие получать пригодные к промышленному применению новые коррозионностойкие свинцово-сурьмянистые сплавы, изготовленные ИПС мелкодисперсных материалов, полученных ЭЭД металлоотходов свинцово-сурьмянистого сплава  $SSu3$  в жидких диэлектриках.

2. Теоретические и технологические решения, позволяющие получать пригодные к промышленному применению свинцово-сурьмянистые частицы из разрушенного электроэрозией сплава  $SSu3$  в двух рабочих средах (воде дистиллированной и керосине осветительном).

3. Результаты апробации, патентования и внедрения новых коррозионностойких свинцово-сурьмянистых сплавов и технологии их изготовления в образовательный процесс и производство.

### **Степень достоверности полученных результатов**

Обоснованность и достоверность выносимых на защиту научных положений и выводов обеспечиваются принятой методологией исследования, включающей в себя современные научные методы физического материаловедения. Репрезентативность, доказательность и обоснованность разработанных положений и полученных результатов подтверждены апробацией основных положений диссертационной работы на международных научно-технических конференциях. Достоверность теоретических положений и выводов диссертации подтверждена положительными результатами при внедрении в практическую деятельность, отмеченными в подразделе «Реализация результатов работы».

### **Реализация результатов работы**

Разработанные технологии апробированы и внедрены в ООО «Курский Аккумуляторный Завод» г. Курск и ООО «РУ46» г. Курск.

Материалы исследований внедрены в образовательном процессе ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» при изучении дисциплины «Теория и технологии новых материалов» (3 курс направления подготовки аспирантов 22.06.01 «Технологии материалов», направленность «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»).

**Личный вклад автора.** Автором лично выполнен весь объем экспериментальных исследований, обработка результатов и их анализ, выбран комплекс методик для аттестации диспергированных частиц и свинцово-сурьмянистых сплавов. Автором осуществлены анализ, интерпретация и патентование полученных в ходе исследований экспериментальных данных.

### **Апробация результатов**

Основные положения диссертационной работы доложены, обсуждены и одобрены на конференциях в Москве, Санкт-Петербурге, Воронеже, Брянске, Орле, Курске и др.: Электроэнергетика сегодня и завтра; Перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении;

Инновационные идеи в машиностроении; Современные автомобильные материалы и технологии; Современные материалы, техника и технология; Современные проблемы и направления развития металловедения и термической обработки металлов и сплавов и др.

Результаты диссертационного исследования доложены и одобрены в финале «Всероссийского инженерного конкурса», организуемого Минобрнауки РФ.

## **Глава 1. Анализ состояния проблемы повышения коррозионной стойкости свинцово-сурьмянистых сплавов**

### **1.1 Промышленные способы получения свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ**

Свинцово-сурьмянистые сплавы обычно получают двумя способами: методом плавки первичных материалов (свинцовой и сурьмяной шихты), переработкой вторичного сырья [1-7].

Сурьмянистые концентраты перерабатывают пирометаллургическими методами. Для получения сурьмяной шихты производится обжиг сульфидных руд с последующим восстановлением оксида углём. Концентраты сурьмы, как правило, встречаются в природе в виде сульфидов (минерал-антимонит  $Sb_2S_3$ ) [8]. Методы получения сурьмы, используемые на сегодняшний день, предусматривают плавку концентрата двумя способами: с предварительным обжигом или без такового [9].

Существуют технологии переработки сурьмяного сырья с помощью восстановительного выщелачивания концентрата в слабом растворе щелочи с добавлением алюминиевого порошка в качестве восстановителя. Добавление восстановителя позволяет совместить такие технологические операции, как выщелачивание и выделение сурьмы из раствора в виде порошка. При определенных параметрах удается добиться содержание сурьмы в металле – 94,5 % [10].

Галенит является основной рудой, из которой добывают свинец. В самом начале флотационным методом получают концентрат, в котором содержится 40...70 % свинца. Следующим этапом является переработка свинцовых концентратов. Различают следующие методы переработки:

- шахтная восстановительная плавка;
- кислородно-взвешенная циклонная плавка;
- плавка в печи Ванюкова.

На рисунке 1.1 изображена схема получения свинцовой шихты из минеральных руд.

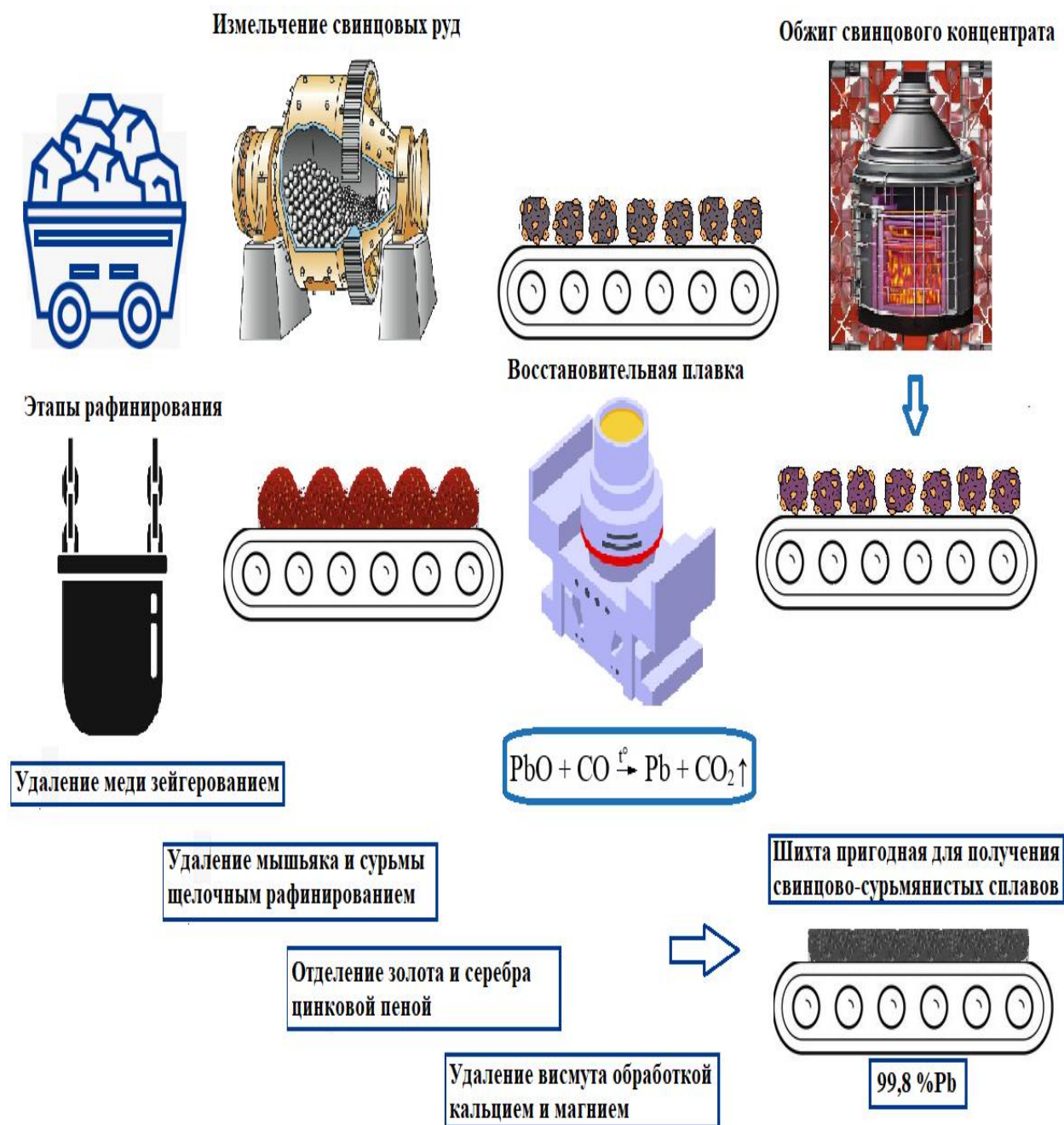


Рисунок 1.1 – Схема получения свинцовой шихты

Полученную шихту нагревают и плавят в котлах с электрообогревом, оборудованных механической мешалкой, вращающейся со скоростью приблизительно 42...52 рад/с. Могут быть использованы и другие виды обогрева, например, газовый или нефтяной [11-13].



Загрузку свинца и сурьмы в котел производят с помощью загрузочного транспортера. Для составления сплавов выбирают различные марки свинца и сурьмы, используя данные таблицы 1.1.

Этапы процесса шахтной восстановительной плавки свинцовых концентратов представлены на рисунке 1.2

Таблица 1.1 – Марки исходных металлов, применяемых для отливки решеток и деталей аккумуляторов различных типов

Наименование изделия и тип аккумулятора	Решетки, детали и паяльные прутки для больших типов АКБ	Решетки автомобильных и других типов аккумуляторов	Мелкие детали, паяльные прутки и формационные прутки
Марка свинца	С0, С1	С0, С1, С2, С3	С0, С1, С2, С3
Марка сурьмы	Су0, Су1	Су0, Су1, Су2, Су3	Су0, Су1, Су2, Су3
Марка сплава	ССу3	ССуА, ССу2, ССу3	ССуА

На рисунке 1.2 представлена печь для изготовления сплавов, в которую по конвейерной ленте – 7 подается шихта. В котел, обозначенный на рисунке цифрой 5, загружается свинец, который нагревают до 400 °С, используя электропечь – 6 и нагревательный элемент – 2. Через 15 минут после начала плавления с поверхности свинца снимают нерастворимый слой окислов через кран (3), при этом температуру увеличивают до 450...500 °С и добавляют в котел необходимое количество сурьмы [14].

Затем определяют состав сплава и температуру его кристаллизации. Состав сплава корректируется добавлением сурьмы или свинца в нужном количестве. Если для изготовления сплава используют свинец марки С0 и сурьму марки Су0, в его состав в количестве 0,1 % от массы сплава добавляют эбонит (высоко вулканизированный каучук с содержанием серы 30...50 % в расчете на массу каучука), который способствует измельчению структуры

сплава, улучшает его литейные свойства и снижает риск возникновения брака по трещинам [15].

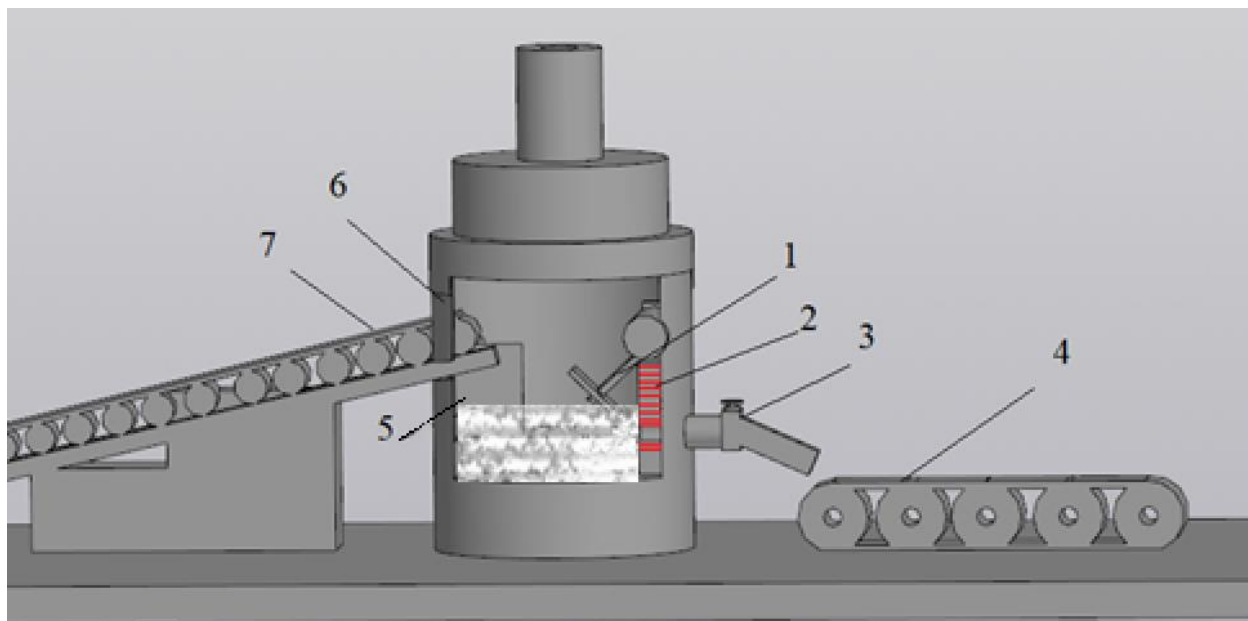


Рисунок 1.2 – Электропечь для приготовления сплава:

1 – мешалка; 2 – нагревательный элемент; 3 – кран; 4 – разливочный транспортер; 5 – котел; 6 – электропечь; 7 – конвейерная лента для подачи ШИХТЫ

Готовый сплав выпускают из нижней части котла (5) в изложницы, установленные на транспортной ленте. Таким образом получают свинцово-сурьмянистые сплавы из первичных материалов [16].

Однако в мировой практике свинцово-сурьмянистые сплавы чаще получают в результате переработки вторичного свинца, аккумуляторного лома, оболочек электропроводящих кабелей, типографских сплавов, рольного свинца и других видов свинец-содержащих отходов. Существует несколько методов переработки свинцово-сурьмянистого лома – пирометаллургические, химические и электрохимические способы [17], которые будут рассмотрены ниже.

### 1.1.1 Пирометаллургические способы получения свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ

Пирометаллургические методы переработки свинцово-сурьмянистого лома подразделяют на переработку в шахтных печах совместно с первичным сырьем, самостоятельно в шахтных печах, в отражательных печах, в короткобарабанных вращающихся печах, также известны способы переработки в электротермических печах. В каждом способе, каким бы методом плавка не выполнялась, выделяются определенные стадии [11]:

- диссоциация химических соединений путем предварительного нагрева перерабатываемого сырья;
- окисление сульфидов;
- расплав легкоплавких составляющих, результатом которого становится образование первичных оксидно-сульфидных расплавов;
- растворение тугоплавких включений в первичных расплавах;
- разделение продуктов плавки на фракции.

Опыт использования вторичной металлургии свинца подтверждает, что определяющим фактором для выбора того или иного метода переработки сырья является не себестоимость технической переработки, а затраты на экологическое обеспечение процесса и подготовку сырья, такую как разделку аккумуляторного лома и захоронение неперерабатываемых отходов [18].

Так как температура плавления свинца составляет 327 °С, а температура рафинирования расплава не превышает 600 °С, при термической переработке свинцового-сурьмянистого лома могут быть использованы все типы печных агрегатов [19].

По виду используемой для плавки сплавов энергии плавильные печи делят на топливные и электрические (рисунок 1.3, 1.4).

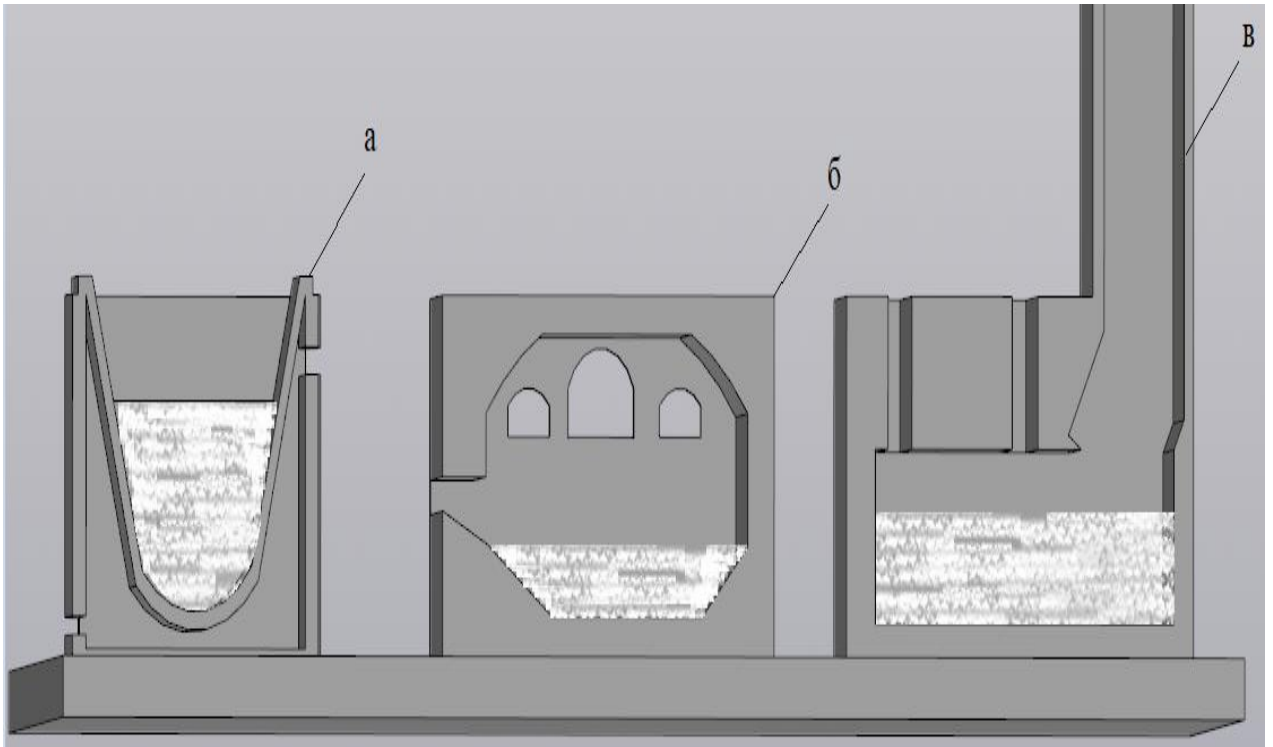


Рисунок 1.3 – Топливные плавильные печи:

а) тигельная; б) отражательная; в) шахтно-ванная

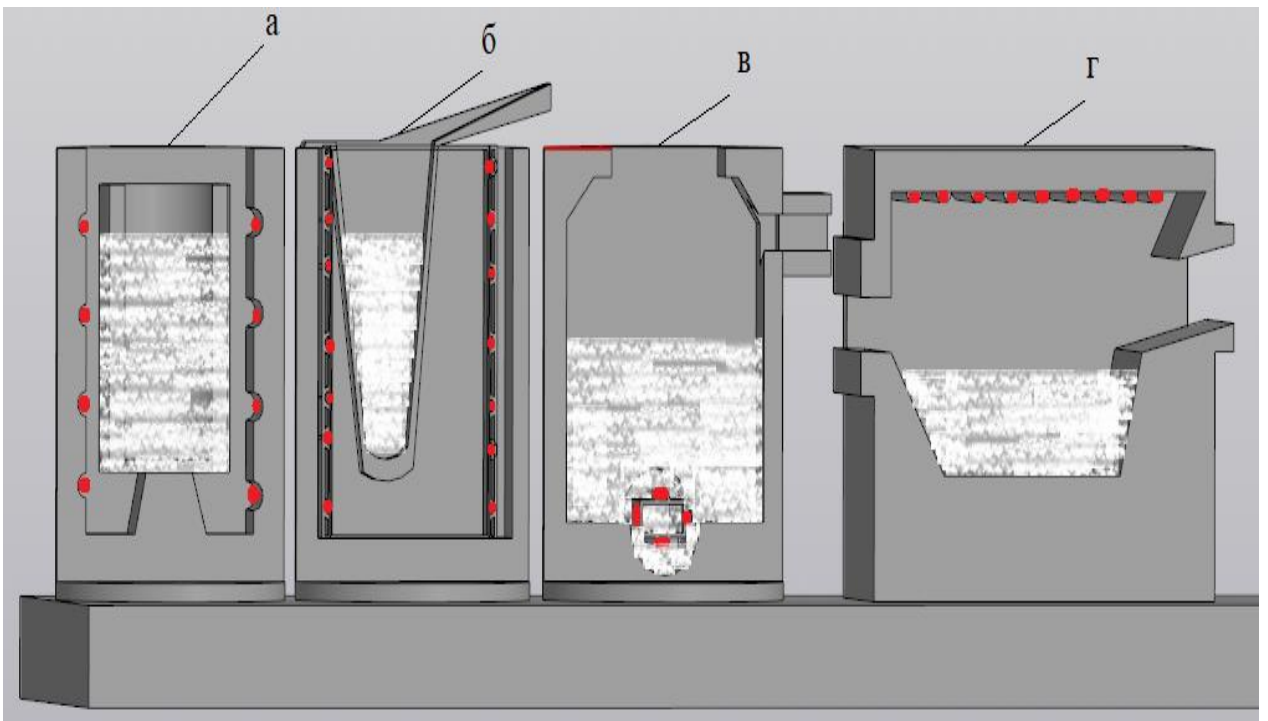


Рисунок 1.4 – Электрические печи (сопротивления и индукционные):

а) тигельная; б) отражательная; в) индукционная тигельная; г) индукционная канальная

При выборе оборудования учитывают [11]:

- объемы переработки;
- наличие, мощности и экономичность определенных энергоносителей;
- эксплуатационные расходы;
- средства на защиту окружающей среды;
- уровень качества выходного изделия.

К отходам производства свинцовых аккумуляторных батарей (АКБ) следует относить: изгарь от котлов, в которых получают сплав; продукты засорения литейных котлов, с помощью которых производится отливка аккумуляторных решеток и мелких деталей, паяльных и формировочных прутков; отбракованные на разных стадиях производства электродные пластины (свеженамазанные, высушенные, отформованные), а также электроды, отходы активной массы, детали от разборки аккумуляторов, на которых проводились стендовые испытания, извлекаемая из фильтров-пылеуловителей свинцовая пыль и кек с очистных сооружений [11].

Прежде чем приступить к переработке аккумуляторного лома, требуется провести его разделку и сортировку на следующие фракции: металлическую часть, пластмассу, оксидно-сульфатную фракцию и эбонит. Основной задачей разделки является разделение на металлы и неметаллы, тем самым выбрав для каждой группы оптимальные способы переработки. Из корпусов аккумуляторов, крышек и сепараторов после измельчения и промывки водой получают полипропиленовую крошку [20].

Существуют ручные и механизированные средства разделения аккумуляторного лома. При механизированной разделке, батареи вместе с электролитом загружают в кислотоупорный бункер для измельчения и слива кислоты. Электролит направляется на нейтрализацию и фильтрацию, а измельченные остатки загружают в бункер, посредством вибрационного питателя измельченный лом подается на ленточный конвейер, оборудованный магнитным сепаратором. Задача магнитного сепаратора заключается в том, чтобы извлечь посторонние металлические предметы [11].

После этого в молотковых дробилках отходы лома измельчаются, затем следует процедура гидравлической классификации с целью отделения пасты от твердых компонентов. Суспензия пасты отправляется в отдельный резервуар, где из неё извлекают воду и уплотняют. Остальные компоненты, в виде металла и пластика, оказываются в гидродинамическом сепараторе, принцип работы которого заключается в разделении металлических масс и пластика на основании различающейся плотности перерабатываемых материалов. С помощью рециркуляционного потока технической воды металлические части отделяются от полипропилена, эбонита и сепараторов. Металлы, обладающие большей плотностью, оседают на дне сепаратора, а неметаллические включения вместе с рециркуляционной водой попадают на вибрационный просеиватель [21].

Металлическая часть переплавляется в свинцово-сурьмянистый сплав при интервале температур 450...500 °С, либо вместе с обезвоженной пастой отправляется в печи высокотемпературной переработки [11].

Одним из промышленно применяемых способов переработки свинцово-сурьмянистых отходов является шахтная восстановительная плавка. Для данного вида плавки используется шихта, состоящая из кокса и офлюсованного агломерата, в состав которого входит свинец и сопутствующие с ним металлы, такие как золото, серебро, олово, медь, цинк, висмут, мышьяк и др., а также составляющие, необходимые для получения шлака [12].

Схема устройства шахтной печи представлена на рисунке 1.5. Шихта для плавки загружается в колошниковое устройство сверху, снизу через фурмы подается поток воздуха, обогащенный кислородом.

Загрузка агломерата и кокса в печь осуществляется послойно. В горне печи аккумулируются жидкие продукты плавки, такие как шлак, черновой свинец и штейн. Поверх слоя шлака пролегает слой шихты, нижняя часть состоит преимущественно из раскалённого до высокой степени кокса [13].

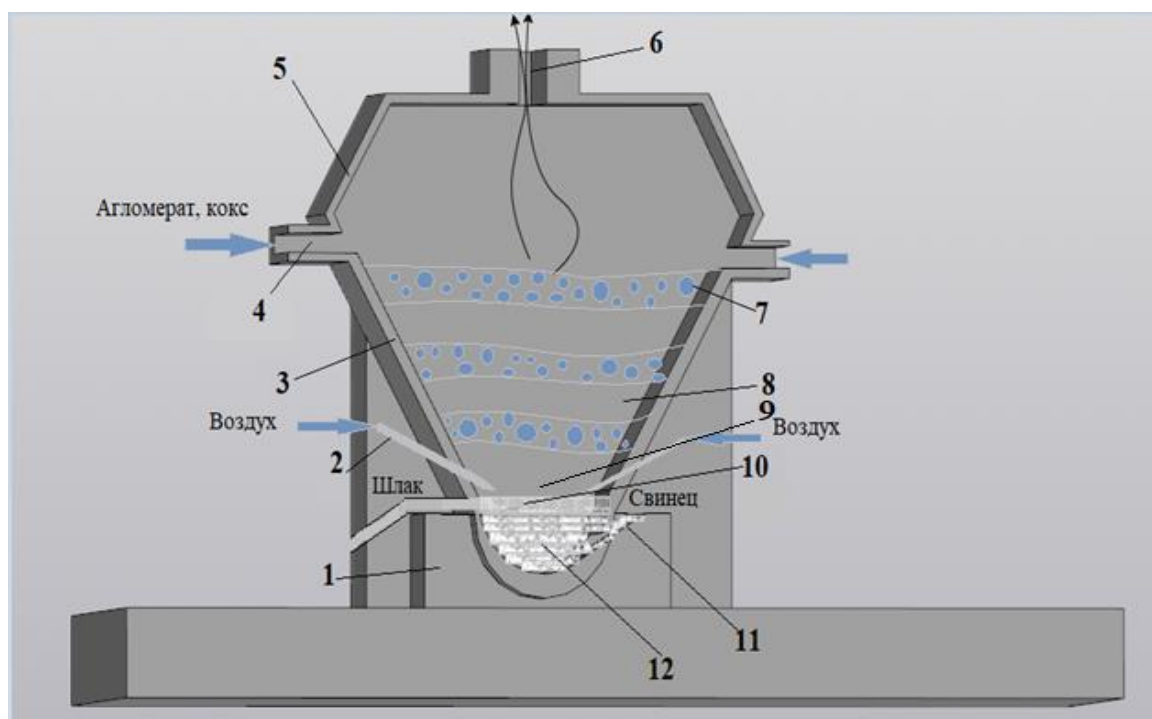


Рисунок 1.5 – Схема процесса плавки в шахтной печи:

1 – горн; 2 – фурмы печи; 3 – плавильная шахта; 4 – бункера для загрузки шихты; 5 – колошник; 6 – газоход; 7 – слой агломерата; 8 – коксовый слой; 9 – фокус печи; 10 – слой шлака; 11 – сливной сифон для свинца; 12 – черновой свинец

Чтобы поддерживать горение кокса, через нагнетательные фурмы в печь подается сжатый воздух. При этом температура внутри печи достигает 1250...1300 °С. Раскалённые печные газы проходя сквозь столб шихты, передают ей тепло и участвуют в реакциях восстановления. Столб шихты, высотой от 4 до 6 метров, вследствие выгорания кокса опускается вниз, скорость переработки составляет 1 м/ч. Бункер постоянно пополняют новыми послойными загрузками кокса и агломерата. Получаемый в результате расплав стекает вниз к внутреннему горну. Внутри, из-за разностей плотности, выделяются такие фракции, как штейн, шлак и слой металла. После накопления горна эти продукты удаляются из печи для последующей переработки [22].

Черновой свинец, шпейза, штейн, отходящие газы и пыль являются продуктами свинцовой шахтной плавки. Внутри горна стекают жидкие продукты металлоплавки, которые из-за плохой растворимости друг в друге и разницы в удельном весе формируют три дифференцированных слоя расплавов: на самом верху располагается шлак, ниже штейн и в самом низу черновой свинец [13].

Шлак – это расплав из оксидов пустой породы и добавленных примесей, он используется для разделения компонентов пустой породы и свинца, а также для вывода всех компонентов из печи. Шлак обладает следующими характеристиками: температурой плавления 1100...1150 °С, плотностью 3,5...3,8 г/см<sup>3</sup>, вязкостью – 0,5 Па·с [23].

Штейн – это смесь сульфидов меди, цинка, свинца и железа, под действием которых растворяются такие металлы, как золото, серебро, железо, медь и свинец. Штейн плавится при температуре 950...1100 °С. Переработка штейна связана с материальными затратами и потерей ценных компонентов. Получение штейна при плавке свинцового концентрата с большим содержанием цинка нежелательно, поскольку, распределяясь между шлаком и штейном, цинк препятствует их разделению [13].

В том случае, когда в процессе агломерирующего обжига концентрата недостаточно удалены такие компоненты, как мышьяк и сурьма, между слоями свинца и штейна появляется слой шпейзы, на этом участке расплава они концентрируются [24].

Шпейза – промежуточный продукт плавки, он тяжелее, чем штейн, и более тугоплавкий, поэтому переработка шпейзы представляет определенные трудности. В ходе шахтной восстановительной плавки вынос пыли вместе с отходящими газами колеблется в интервале от 0,5 до 2 %. Для извлечения ценных компонентов вся уловленная пыль отправляется на специальную переработку [25].

Колошниковые газы, состоящие в основном из N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, не пригодны для использования в качестве горючего и выбрасываются в атмосферу [13].



Химический состав продуктов шахтной плавки представлен в таблице 1.2 [14].

Таблица 1.2 – Химический состав жидких продуктов плавки свинцового агломерата в шахтной печи

Компонент	Продукты плавки, %			
	Свинцовый агломерат	Черновой свинец	Штейн	Шлак
Pb	5...36	92...98,8	7,5...29	1,5...25
Cu	0,5...1,0	0,5...7,0	7,0...37,5	0,1...0,9
As	–	0,02...0,3	–	–
Sb	–	0,1...0,3	–	–
Bi	–	0,001...0,05	–	–
Fe	10...15	0,01...0,1	7,0...45,0	–
S	1,0...2,0	0,1...0,3	15...23	3,4...10,5
Zn	5,0...10,0	0 ...0,05	5,0...8,5	1,2...5,4
SiO <sub>2</sub>	3,0...5,0	–	–	17...30
FeO	–	–	–	28...41
CaO	7,0...8,0	–	–	6,0...19
MgO	–	–	–	0,7...4,0
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	–	–	–	3,5...7,0
ZnO	–	–	–	6...17

Существует ряд проблем, связанных с переработкой богатых свинцовых концентратов, содержание свинца в которых не превышает 65 %. При обжиге таких концентратов формируется большое количество расплава. В результате этого частицы, загружаемые в печь, обволакиваются плёнкой, которая препятствует процессу полного обжига. В итоге концентрат разбавляют большим количеством флюсов, что приводит к увеличению стоимости процесса агломерации. Чтобы переработать такие концентраты, используют

более рациональный и экономически эффективный способ – реакционная плавка [13].

Для горновой плавки используются свинцовые концентраты с содержанием 75...78 % Pb. Свинцово-сурьмянистый лом для горновой плавки включает в себя 60...75 % свинцового концентрата, 20...25 % оборотной пыли, 2...8 % извести и 3...10 % кокса. С целью снижения выноса пыли из агрегата, перед поступлением в горн весь перерабатываемый лом увлажняют до 9...12 %. Лом загружается в заранее нагретый горн. После этого через фурмы подается поток воздуха. За счёт сжигания кокса внутри горна поддерживается температура – 750...850 °С. Помимо этого, кокс ускоряет восстановление оксида свинца до состояния металла. Внутри шихты находится известь, она помогает обеспечивать поддержание расплава в горне в более вязком состоянии. Кислород окисляет свинец до фаз оксидов и сульфатов. Находящийся на поверхности слой оксидов и сульфатов реагирует вместе с сульфидом свинца, за счет этого обеспечивается протекание тех реакций, на которых и основана реакционная плавка [15].

Горн представляет собой чугунный ящик, закрепленный на металлической станине. Пространство горна, в котором происходит тепловая реакция, ограничено с трёх сторон водоохлаждаемыми кессонами, спереди смонтирована шторка. К передней части горна примыкает плита для выгрузки шлака из печи. Над ящиком установлен вытяжной зонд, соединённый с эксгаустером. На боковой стенке располагается летка, она необходима для выпуска расплавленного свинца. Загружаемые внутрь горна металлоотходы располагаются откосом и с помощью перегревателя перемешиваются во время плавки [15].

В горне накапливается расплавленный свинец, который впоследствии выпускают, а твёрдый остаток, который принято называть серым шлаком, снимают с поверхности расплава и отправляют на последующую переработку. Вместе с отходящими газами происходит вынос пыли из горна, он составляет 25...30 % от общего объема. Отходящие газы направляются в газоход,

предназначенный для адсорбирования грубой пыли. В рукавных фильтрах происходит сепарация отходящих газов и тонкой пыли. Пыль может содержать около 60...70 % свинца. После грануляции пыль снова отправляется на первый цикл процесса плавки [15].

Получение свинца непосредственно из черного свинца составляет всего лишь – 70...75 %. Из пыли получают – 20...25 %, а из шлака – 10...15 %. В сером шлаке концентрируется до 30 % свинца. Полное извлечение свинца по завершении процесса переработки пыли и шлака составляет 95...98 %. Отходящие газы включают в себя 5 %  $SO_2$  и могут быть использованы для получения серной кислоты [26].

К минусам горновой плавки можно отнести низкую производительность плавки, достаточно слабую автоматизацию в ходе плавки, а также достаточно высокие требования к шихте, низкое прямое извлечение свинца в черновой металл и вредные условия работы в производственном помещении [26].

В настоящее время горновая плавка используется как вспомогательный инструмент, позволяющий извлечь из обогащенных свинцовых концентратов достаточно большую часть свинца без высоких затрат на топливо и флюс [27].

Отражательные печи используются для плавки мелкодисперсных материалов (концентратов), а также вторичных металлов и сплавов. Плавка в отражательных печах – это наиболее используемый способ переработки аккумуляторного лома [15]. Восстановление производится при температуре, превышающей 900 °С, и во многом процесс похож на восстановительную шахтную плавку. В ходе плавки в отражательных печах производится расплав свинца и сурьмы, диссоциация их оксидов и сульфатов и последующее взаимодействие с компонентами, входящими в состав шихты [11].

По принципу нагрева отражательные печи относятся к типу пламенных печей, где тепло нагреваемому металлу передается от пламени при сжигании топлива. Поэтому отражательные печи подобны нагревательным печам различных конструкций (методические, камерные и др.) [28].

В процессе работы продукты аккумуляторного лома разделяются на две жидких фракции: шлак и металлический сплав. Плавка металлоотходов в таких печах с добавлением кокса позволяет обогащать свинцом и сурьмой сплав, сохраняя тем самым большую часть металлов от шлаков, однако это действие увеличивает иногда до 12...16 % от веса сырья выход спрудины, обогащенной свинцом. Общее извлечение свинца при этом методе плавки достигает 95 %, однако существенным недостатком принято считать низкое прямое извлечения свинца [15].

В короткобарабанной печи, как правило, сплавляют предварительно обожжённый свинцовый концентрат, содержание свинца в котором составляет 70...80 %. Обжиг выполняется таким способом, чтобы в полученном агломерате оксиды свинца имели отношение к сульфитам свинца в пропорции 1 к 2. В агломерат добавляют 3...4 % кокса и загружают полученный состав в разогретую печь. Плавка выполняется при температуре 1200...1250 °С. На рисунке 1.6 представлена схема устройства короткобарабанной печи [15].

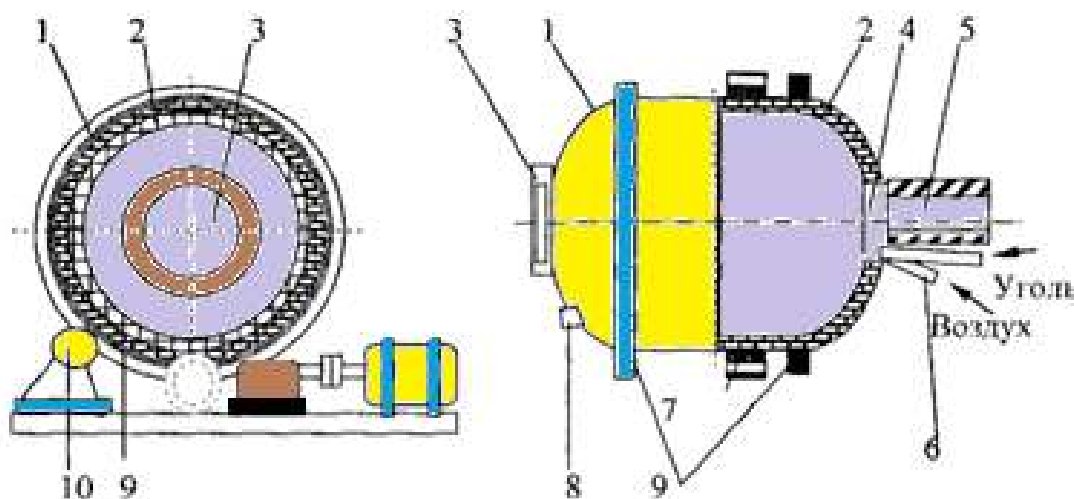


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение короткобарабанной печи:

- 1 – наружный корпус печи; 2 – огнеупорная кладка; 3 – бункер для загрузки; 4 – бункер для сжигания топлива; 5 – горизонтальный дымоход для отвода газов; 6 – форсунка для подачи топлива; 7 – венец; 8 – отверстие для слива жидких продуктов плавки; 9 – укрепляющее бандажное кольцо; 10 – опорный ролик

Печь состоит из стального цилиндра, внутри которого футеровка из огнеупорного высокоглиноземистого кирпича. После загрузки концентрата и начала плавки, внутрь барабана подается поток воздуха, а сам барабан приводят во вращательное движение. Это способствует хорошему контакту между частицами перерабатываемой шихты и продуктами, введенными для плавки. Печь вращается со скоростью 0,5...1,0 об/мин. [15].

Через 1,5...2,0 часа все этапы реакционной плавки завершены. Продуктами плавки являются шлак и черновой свинец. Вращение барабана печи останавливают, через 1...1,5 часа, по мере остывания, разделяют и отстаивают продукты плавки. После разделения и отстаивания шлак и черновой свинец по отдельности извлекают из печи. Продолжительность плавки в барабанной печи составляет 6...6,5 ч. За один цикл производят 4...5 тонн свинца [15].

При плавке в барабанных печах коэффициент полезного действия выше, чем в горновой плавке, и прямое извлечение в черновой металл свинца составляет 80...88 %. В пыли содержится порядка 6...8 %, а 4...12 % свинца приходится на долю шлака. Шлак отправляется на переработку методом восстановительной шахтной плавки, пыль же отправляют на термическое окускование. Всего из свинца после переработки шлака и пыли извлекают 97...98 %. Помимо этого, вместе с содовыми шлаками из расплава удаляется до 98 % серы, это позволяет значительно снизить загрязнение экологии сернистым газом [29].

К недостаткам плавки в короткобарабанных печах стоит отнести: периодичность процесса, невысокую производительность печи, недостаточно высокое прямое извлечение черного металла из свинца и необходимость в переработке шлаков [15].

Электротермическая восстановительная плавка включает в себя ряд процессов, таких как грануляция шихты, агломерирующий обжиг, плавка агломерата в черновой свинец, реакционное взаимодействие оксидно-сульфатной части лома с компонентами шихты [30].

Грануляция шихты выполняется следующим образом: поверх частиц оборотного агломерата поэтапно наносится пылевой слой, затем слой известняка и в конце – концентрата. Посредством такого разделения гранулы в процессе агломерации выжигают до 95...96 % сульфатов. В итоге получается агломерат, содержащий свыше 70 % свинца [15].

Вновь произведенный агломерат подвергают дроблению и разделению по размеру. Самую крупную фракцию запускают в процесс агломерации, где эта фракция используется как укрывной материал агломерационной ленты. Фракции среднего размера считают оборотным агломератом, они отправляются на окатывание. Самая мелкая фракция размер, которой не превышает 8...10 мм, перерабатывается с помощью электроплавки [15].

Состав шихты подвергаемой электроплавке включает в себя 85 % агломерата, до 10 % пыли, от 3...5 % известняка и содержит до 2,5...5,0 % кокса [31].

К жидким продуктами плавки относят шлак и черновой свинец. Температура внутри печи достигает 1350...1450 °С. Шлак, полученный таким образом, характеризуется следующим составом: CaO – 33...36 %, FeO – 20...23 %, SiO<sub>2</sub> – 20...22 %, ZnO – до 12 %, Pb – до 3 %. Из этого следует, что количество свинца в шлаке достаточно низкое, потери колеблются в районе 1,5...2 %. Извлечение свинца в черновой металл достигает 97 %. [15]

Существует также способ, при котором реакционная плавка проводится в электрической печи, где свинцовый концентрат находится во взвешенном состоянии. При таком способе плавки раствор сульфидного концентрата и известняка дробят до размера 2 мм и подсушивают, снижая содержание влаги в шихте ниже 1 %. Подготовленная шихта направляется в электропечь, куда подается воздушное дутьё воздухом, нагретым до 300 °С либо дутьём, в котором содержание кислорода не превышает 30 %. Загрузка перерабатываемой шихты осуществляется через загрузочные устройства, которые располагаются в верхнем своде электропечи, совсем рядом с электродами [15].

Подача воздуха производится через специальные сопла, способные обеспечить подачу воздушного потока горизонтально, непосредственно под сводом печи, что увеличивает продолжительность процесса обжига. В зоне горения сульфидов температура достигает 1150...1200 °С. Твердые и жидкие продукты обжига оседают на поверхности шлаковой ванны. Из-за выделения Джоулева тепла электрического тока, который пропускается через шлаковый расплав, увеличивается температура шлаковой ванны, чаще всего она составляет порядка 1350 °С. На данном этапе заканчиваются все реакции плавки и начинается сепарация жидких продуктов плавки – расплава свинца и шлака [12].

Чтобы уменьшить содержание свинца в расплаве шлака, удерживают высокое содержание в нем СаО до 32...35 %. Также в состав шлака входит до 23 % SiO<sub>2</sub>, 15 % ZnO и не менее 9 % FeO. Все это обеспечивает необходимую электропроводность свинцового шлака [15].

Для того, чтобы уменьшить количество свинца в шлаке, а также снизить расход угольных электродов, в шлаковую ванну добавляют – 5,5 % кокса. Именно кокс обеспечивает восстановление свинца из оксидов, что приводит к уменьшению взаимодействия углеродосодержащего материала электродов со шлаком [32].

Во время плавки до 36 % свинца, который находился изначально в концентрате, выносится вместе с пылью из печи, эта обогащенная пыль отправляется на повторный цикл переработки. Результатом реакционной плавки в электрической печи является до 97,8 % извлечения свинца в черновой металл, потери же свинца в шлаке оказываются ниже 1,1 %. Достоинством данного метода плавки является то, что при её осуществлении отсутствует необходимость в предварительном обжиге свинцового концентрата. Обжиг и плава проходит одновременно в одной установке [12].

Для получения свинцово-сурьмянистых сплавов довольно часто используют переработанный свинцовый лом. Известно большое количество

способов переработки вышедших из строя свинцовых аккумуляторов для их частичной или полной утилизации [33].

Известен способ, который предусматривает рециклинг предварительно измельченного аккумуляторного лома путем оплавки его на плавку в тигельной печи с добавлением флюсов, состоящих из солей щелочных металлов, с последующим восстановлением при температуре 600...700 °С и разделённым сливом жидкого продукта плавки [16].

Часто применяют метод переработки вышедших из строя аккумуляторных батарей, суть метода заключается в разделительной плавке внутри контейнера с гидрозатвором и перфорации на дне. Этот способ позволяет получить металлический свинец без сурьмяных примесей [20].

Существует метод переработки свинцово-кислотных аккумуляторов, в результате которого получается свинцово-сурьмянистый сплав. Этот способ заключается во вскрытии АКБ, отделении металлической части пластин токоотводов от электролита для последующей плавки, в результате на выходе получают черновой свинцово-сурьмянистый сплав, пригодный для дальнейшего рафинирования [21].

Получение свинцово-сурьмянистых сплавов из продуктов переработки аккумуляторного лома проводят посредством гидропросева мелкодисперсного лома, в котором выделяются металлическая и окисно-сульфатная фракции. Обе фракции подлежат последующей плавке в электрических печах [22].

Используется также технология, суть которой заключается в удалении из аккумуляторных батарей химически агрессивного электролита для дальнейшего проведения пирометаллургической переработки, которая включает плавку с получением свинцово-сурьмянистого сплава и его дальнейшее рафинирование при температуре – 1050 °С [23].

Из приведенных выше способов следует, что переработка аккумуляторного лома в основном сводится к использованию пирометаллургических средств [23].



Недостатком пирометаллургических способов получения свинцово-сурьмянистых сплавов из металлического лома, является значительное количество выбросов в окружающую среду токсичного свинца, его соединений, это происходит за счет упругости паров, выпускаемых в атмосферу в плавильнях перерабатывающих заводов. В процессе переработки неразделенного аккумуляторного лома в воздух выбрасываются ещё и серистые соединения и органические вещества, в результате чего окружающая среда оказывается подвержена ещё большему загрязнению [23].

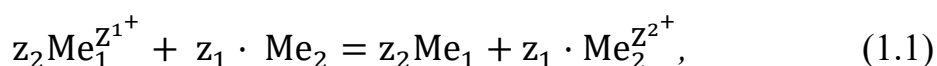
Предварительное разделение лома аккумуляторных батарей значительно снижает трудоёмкость и стоимость последующей переработки свинец-содержащих фракций как в виде полуфабриката, так и в виде отдельной продукции. Продуктами такой переработки могут служить свинцово-сурьмянистые сплавы, металлический свинец, достаточно большое количество органических веществ, таких как полипропилен, полиэтилен, и т.п. [24].

Используемые на сегодняшний день технологии производства свинцово-сурьмянистых сплавов, деталей и готовых изделий из них, отличаются большим количеством трудозатрат во время операций по размолу и дроблению металлоотходов при производстве шихты. Эти способы обладают значительными энергозатратами, которые связаны с необходимостью обеспечивать быстрое охлаждение ванн, для снижения ликвации во время заливки пластин кислотных аккумуляторов, что влияет на себестоимость производства. К недостаткам процесса пирометаллургической переработки стоит отнести строгие требования к размеру шихты, большой вынос свинец-содержащей пыли из печи, постоянная необходимость сушки перерабатываемого материала, а это, в свою очередь, требует организации более совершенной, мощной и дорогостоящей системы пылеулавливания [25].

### 1.1.2 Химические способы получения свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ

К химическим методам переработки аккумуляторного лома относится восстановление свинцовых соединений с помощью металлов-цементаторов.

Данный метод переработки заключается в цементационном выделении свинца из его соединений.



Обозначение  $Z_1$  и  $Z_2$  – валентности металлов, а индексы 1 и 2 относятся к вытесняемому металлу и металлу-цементатору. Свинцовая губка, которую получают в ходе процесса цементации, представляет собой смесь кристаллов свинца игольчатой и дендритной формы. В случае открытого хранения свинцовая губка достаточно быстро взаимодействует с кислородом и углеродом, образуя оксиды и карбонат свинца. При этом, под действием термической реакции свинцовая губка спрессовывается в брикет и доставляется на переплавку в свинец в виде чушек. Брикетирование осуществляется при давлении, достигающем 10,1 МПа. Переплавка осуществляется под действием слоя флюса, обогащенного каким-либо восстановителем, например, коксом или древесным углем, температура при этом удерживается в районе 450...500 °С [11].

К недостаткам способа нужно отнести острую необходимость утилизации азотнокислых растворов и раствора из железного купороса, которые выделяются при промежуточном разделении сульфата свинца. Отмечено, что довольно весомым недостатком такого метода получения свинцово-сурьмянистых сплавов является необходимость сушки мелкодисперсного сульфата свинца, а этот процесс, в свою очередь, требует применения более совершенных и дорогостоящих систем для удержания пыли [11].

### 1.1.3 Электрохимические способы получения свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ

К электрохимическим методам переработки аккумуляторного лома стоит отнести электролиз водных растворов. Суть метода заключается в том, что свинцовые соединения выщелачиваются на первых этапах процедуры, затем производится процесс электролиза [34].

Перед активацией у аккумуляторных батарей удаляется дно, сливается электролит и шлам. После этого АКБ переворачиваются и фиксируются на пластиковые рамы. В таком виде они погружаются в ванны с подкисленной рециркулирующей технической водой. Операторы процесса производят последовательное соединение аккумуляторных батарей и подключают их на подзарядку. В качестве составной части аккумуляторного лома используются засульфатированные пластины. Во время активации, для которой необходимо около 6 часов, определенная доля свинца переходит в активные материалы: свинец и диоксид свинца. При этом образуется серная кислота, которую необходимо рециркулировать для нейтрализации раствора в ваннах активации [11].

Следующим этапом является процесс электролиза. Рамы погружают в электролитические ванны, в качестве растворяемых анодов используют металлические решетки и порошки активных масс. Катодами же служат свинцовые полосы. На этапе растворения как положительные, так и отрицательные блоки решеток токоотводов, находящихся в непосредственной близости АКБ, закорачиваются кремнефтористым или борфтористоводородным электролитом. Электролитный мостик позволяет производить окисление свинца и способствует восстановлению свинцового диоксида, в результате чего образуется растворяемая свинцовая соль [11].

Для того чтобы провести анодное растворение лома аккумуляторных батарей, помимо борфтористоводородной кислоты, используется ацетат-нитратный электролит. Главными достоинствами данного метода переработки

являются: достаточно быстрый демонтаж старых батарей, отсутствие газов и примесной пыли, выбрасываемых в окружающую среду. Немаловажным фактором является возможность повторного использования технической жидкости и, самое главное, получение чистого свинца, который не нуждается в дополнительном рафинировании [11].

Существует способ, который заключается в электрохимической переработке вышедших из строя АКБ: неразрушенные свинцовые пластины подвергаются переработке в среде сульфаминовой кислоты, а дальше производится выделение свинца на катоде [16].

Эти методы имеют ряд недостатков: большое потребление электроэнергии, в 1,5 раза превышающие пирометаллургические методы; продолжительность процесса составляет более 40 часов; отсутствует возможность прямого извлечения металлической сурьмы; существует необходимость переработки шламов отдельно пирометаллургическим методом; требует постоянно поддерживать строго требуемый состав электролита; присутствует необходимость нейтрализации агрессивных растворов [35].

В настоящий момент становится заметным быстрый рост промышленного и научного интереса к новым методам переработки свинцово-сурьмянистых сплавов, результатом этих методов должно стать получение материалов с ультрамелкозернистым строением, которое позволит обеспечить качественное улучшение их физико-химических и механических свойств [26].

## **1.2 Области практического применения свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ**

Область применения указанных сплавов определяется их эксплуатационными свойствами. Свинцово-сурьмянистые сплавы находят широкое применение в следующих отраслях промышленного производства: химической промышленности, автомобилестроении, оборонной

промышленности, атомной энергетике, гальванотехнике и кабельной промышленности, в сфере жилищно-коммунального хозяйства (ЖКХ) [36].

В химической промышленности свинцово-сурьмянистые сплавы применяются для изготовления трубопроводов и различных фасонных частей к ним, изготовления резервуаров и камер. Это становится возможным благодаря свойствам свинца, который устойчив к воздействию соляной и серной кислоты, а сурьма, легированная в состав сплава, обеспечивает необходимую текучесть и прочность [1].

Принимая во внимание результаты исследований в области анодных материалов и защитных покрытий, следует утверждать, что свинец и его сплавы остаются востребованным материалом для электрохимических производств [37].

Следует отметить, что в современном автомобилестроении свинцово-сурьмянистые сплавы, в первую очередь, используются для производства аккумуляторных батарей. Сплавы свинца, используемые для изготовления частей аккумулятора (решеток токоотводов аккумуляторных батарей), должны содержать минимальное количество примесей и технологическими свойствами, позволяющими отливать токоотводы сложной конфигурации, выделять минимальное количество газов при заряде и хранении аккумулятора [38].

При очевидных преимуществах, сплавы свинца с сурьмой имеют некоторые недостатки. К примеру, при эксплуатации свинцовых аккумуляторных батарей сурьма влияет на повышение саморазряда аккумулятора. Это связано с переносом сурьмы с положительного электрода на поверхность отрицательного электрода, следствием чего является повышение электрического сопротивления. Чтобы уменьшить это влияние, свинцовые сплавы легируют мышьяком. Полученное соединение отличается более высокой стойкостью к саморазряду АКБ и, как следствие, увеличивает ресурс их эксплуатации [39].

В таблице 1.3 представлены обобщенные сведения о применении свинцово-сурьмянистых сплавов [3].

Таблица 1.3 – Область применения свинцово-сурьмянистых сплавов

Обозначение марки сплава	Область применения
PbSb0,2SnCu ССуМТ ССу ССуМ PbSb0,9	Для изготовления кабельной оболочки, производства профилей облицовки химических сооружений
ССу2	Для производства труб, дроби, типографских и других сплавов и облицовки химических сооружений
УСМ	Для облицовки химической аппаратуры, производства дроби и аккумуляторов
PbSb2,5AsSe	Для производства аккумуляторов
PbSb4	Для производства аккумуляторов, труб, арматуры, дроби, вентилялей и облицовки химических сооружений
PbSb5	Для производства аккумуляторов и противорадиационных кирпичей
УС PbSb5,5 PbSb6,5 ССуА ССу3 ССу8	Для производства аккумуляторов, коррозионно-стойкой аппаратуры и в химической промышленности
ССу10	Для производства коррозионно-стойкой аппаратуры, фасонного литья и сплавов

Большие объемы свинцово-сурьмянистых сплавов применяются при изготовлении оболочки силовых кабелей, которые используются при

подземной и подводной прокладке линий электропередач с постоянным или переменным электрическим током. Внутри свинцовой оболочки находятся токопроводящие жилы из алюминия или меди, которые покрыты специальной изоляцией. Свинцовая оболочка характеризуется антикоррозийными свойствами, что позволяет прокладывать кабель в агрессивных средах с повышенной влажностью и химической активностью [1].

Важно отметить, что свинцово-сурьмянистые сплавы применяются в оборонной промышленности для производства оболочек пуль и снарядов; различного рода сложных взрывных устройств; при изготовлении типографского оборудования; при производстве антикоррозионных лакокрасочных покрытий; при изготовлении средств радиационной защиты и приборов радиационного контроля, которые используются в атомной энергетике, ядерной медицине, геофизике, метрологии, в рентгеновской технике [1].

Продукция, изготовленная из свинцово-сурьмянистых сплавов, обеспечивает надлежащую безопасность работы медперсонала в рентгеновских кабинетах медицинских учреждений (двери рентгенозащитные, средства индивидуальной защиты в виде фартуков, жилетов и т.д.). Для защиты помещений, смежных с рентген-кабинетами, выпускаются гипсокартонные панели со свинцом [2].

Согласно ГОСТу [3] при производстве деталей радиационной защиты разрешается использование марки свинца не ниже СЗ и свинцово-сурьмянистых сплавов с содержанием сурьмы до 5 % [40].

Особый интерес для исследования представляет свинцово-сурьмянистый сплав ССуЗ, из которого изготавливаются решетки стартовых кислотных аккумуляторных батарей, оболочки коррозионностойких кабелей, коррозионностойкая аппаратура, футеровки гальванических ванн и др., так как данные сплавы обширно применяются в современной российской промышленности [41].

Исследовав области применения свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ, необходимо отметить, что данные сплавы применяются в основном для изготовления изделий, предназначенных для работы в агрессивных средах.

Такая сфера применения объяснима относительно высокой коррозионной стойкостью свинца и сплавов на его основе, однако коррозионная стойкость является также и фактором, ограничивающим ресурс изделий, так как основной причиной разрушения и выведения из эксплуатации свинцово-сурьмянистых изделий является коррозия материала. Известно, что коррозионная стойкость зависит от состава и структуры сплава. Для того, чтобы понять, каким образом увеличить срок эксплуатации изделий, необходимо исследовать состав, структуру и свойства свинцово-сурьмянистых сплавов [42].

### **1.3 Состав, структура, технология получения и свойства свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ**

В современном производстве свинцово-сурьмянистые сплавы широко используются в различных отраслях промышленности. Объяснением этому является распространенность и богатство залежей руд, низкая стоимость переработки готовых изделий с содержанием свинца и сурьмы, а также востребованные для производства физико-химические свойства данных сплавов [43].

Свинцово-сурьмянистые сплавы включают в свой состав свинец, сурьму и примеси, в состав которых может входить: медь, мышьяк, олово, висмут, цинк и железо [1].

В зависимости от процентного соотношения сурьмы и примесей иных металлов в свинцово-сурьмянистых сплавах, данным сплавам дается определенная классификация (маркировка) – PbSb0, 2SnCu, ССуМТ, ССу, ССуМ, PbSb0,9, PbSb2,5AsSe, ССу2, УСМ, ССу3, PbSb4, PbSb5, PbSb5,5, УС,



PbSb6,5, ССyА, ССy8, ССy10. Химический состав данных сплавов согласно ГОСТ [3] представлен в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Химический состав свинцово-сурьмянистых сплавов

Обозначение марок сплавов	Химический состав, %							
	Массовая доля химических компонентов							
	Сурьма	Медь	Олово	Мышьяк	Свинец	Висмут	Цинк	Железо
PbSb0,2SnCu	0,15...0,30	0,02 ...0,05	0,35...0,5	0,002	Остальное	0,03	0,003	0,003
ССyMT	0,3...0,45	0,02...0,05	0,03...0,05	–		0,05	0,005	0,005
ССy	0,4...0,6	–	–	–		0,05	0,005	0,005
ССyM	0,4...0,6	0,02...0,05	–	–		0,05	0,005	0,005
PbSb0,9	0,6...1,2	–	Se	–		0,06	0,005	0,005
PbSb2,5AsSe	2,4...2,9	–	0,015... 0,035	0,06...0,13		0,02	0,002	0,005
ССy2	2,5...3,5	–	–	–		0,05	0,002	0,01
УСМ	3,0...4,0	–	–	0,15...0,3		0,03	0,001	0,005
ССy3	До 5,0	0,02	–	0,03		0,05	0,03	0,01
PbSb4	3,8...4,4	–	–	–		0,03	0,002	0,005
PbSb5	4,5...5,5	–	–	–		0,04	0,002	0,005
PbSb5,5	5,0...6,0	–	–	–		0,05	0,002	0,005
УС	5,0...6,0	–	–	0,08...0,2		0,03	0,001	0,005
PbSb6,5	6,0...7,0	–	–	–		0,03	0,002	0,005
ССyА	2,0...7,0	–	–	–		0,03	0,001	0,005
ССy8	7,0...8,5	–	–	–		0,03	0,002	0,005
ССy10	9,0...12,0	–	–	–	0,03	0,002	0,005	

Согласно таблице, изменение номенклатуры сплава происходит в соответствии с процентным содержанием сурьмы. Содержание сурьмы в свинцово-сурьмянистом сплаве существенно влияет на его свойства. Доказано, что уменьшение содержания сурьмы в сплаве приводит к снижению механических свойств, таких как твердость и прочность. Например, сплавы, содержащие 3% и менее сурьмы, имеют на 10...20 % более низкие механические характеристики, чем обычный сплав (6 % Sb) [44].

Одним из основных свойств свинцово сурьмянистых сплавов, благодаря высокому содержанию свинца, является коррозионная устойчивость к агрессивным средам [45].

Известно, что с увеличением содержания сурьмы в сплаве, а соответственно с уменьшением содержания свинца, коррозионная стойкость уменьшается. О коррозионных качествах сплава и их зависимости от % содержания сурьмы дает представление таблица 1.5 [46].

Таблица 1.5 – Зависимость коррозии сплава от содержания сурьмы, %

Содержание сурьмы, %	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Относительная коррозия, %	100	145	153	170	179

Из представленных в таблице данных следует, что увеличение содержания сурьмы в сплаве сопровождается снижением коррозионной стойкости (на 80 % при 8 % Sb). Увеличение коррозионной стойкости свинца может происходить за счет измельчения зерна или же вследствие образования однородного твердого раствора [17].

Из диаграммы состояния Pb – Sb (рисунок 1.7) следует, что при содержании сурьмы в количестве 13 % в системе образуется эвтектика с температурой плавления 247 °С.

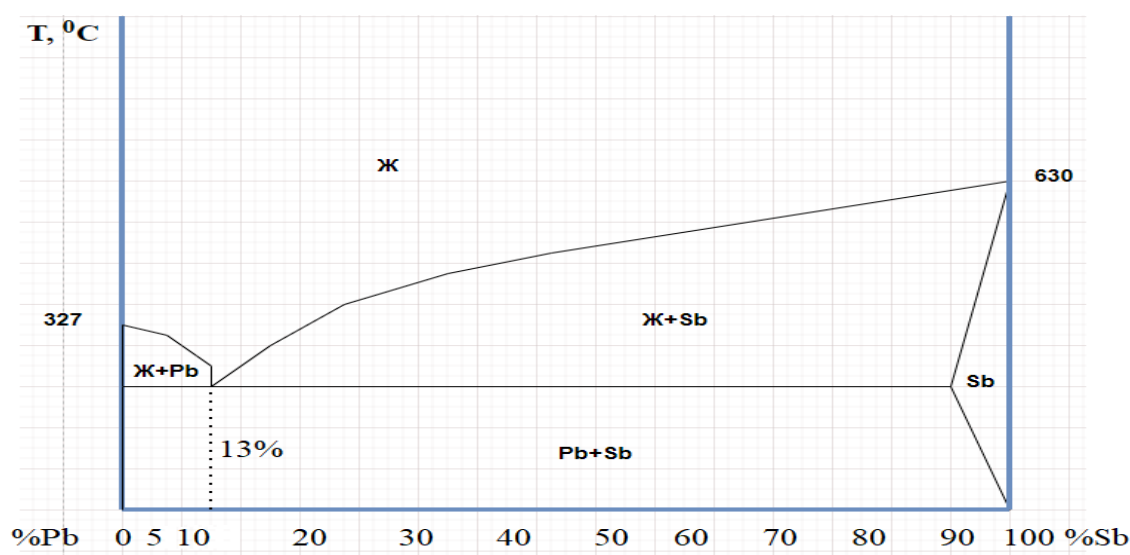


Рисунок 1.7 – Диаграмма состояния Pb – Sb

Помимо этого, сурьма может растворяться в свинце в твердом состоянии. Концентрация предельно твердого раствора при эвтектической температуре

равна 2,9 % сурьмы. С понижением температуры растворимость сурьмы в свинце снижается, достигая 0,24 % при 25 °С [17].

У сплавов Pb – Sb простая эвтектика, небольшая взаимная растворимость компонентов, например, по Sb максимальная составляет 3,5 мас.%. При температуре выше 300 °С, сплав, содержащий 5 % Sb, представлен в жидком состоянии (рисунок 1.8). При увеличении температуры до 300 °С из жидкого сплава начинают выпадать центры кристаллизации чистого свинца. Это связано с тем, что количество свинца, содержащегося в сплаве, избыточно по сравнению с эвтектическим составом [47].

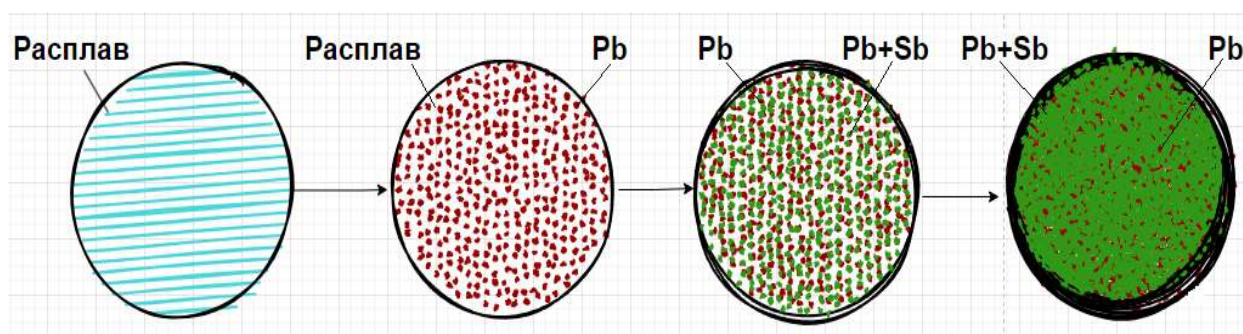
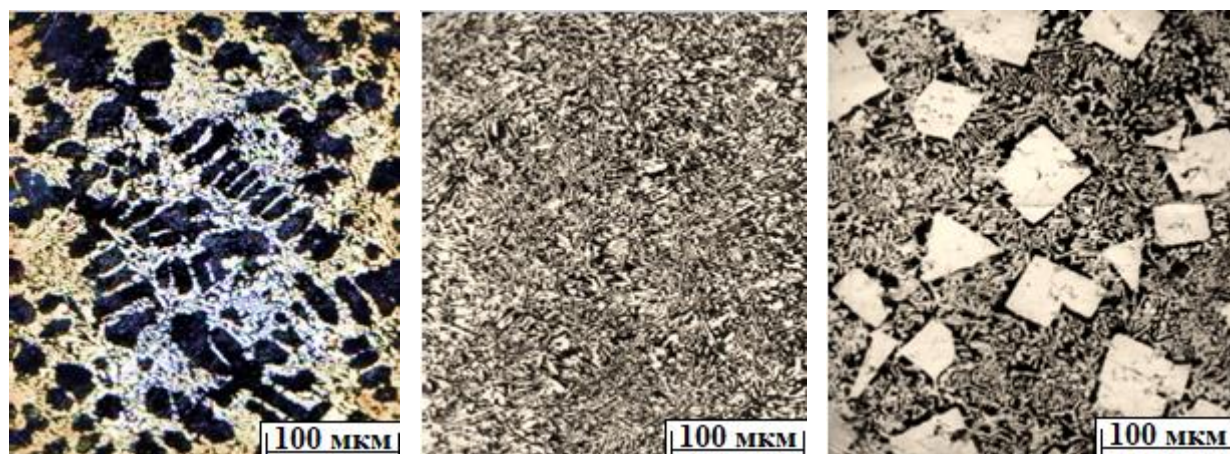


Рисунок 1.8 – Строение сплава на разных стадиях охлаждения

При охлаждении сплава до интервала температур 300...246 °С происходит дальнейший рост имеющихся кристаллов свинца, а также появление новых, в результате чего количество свинца в жидком состоянии постепенно уменьшается. При температуре 246 °С компоненты сплава имеют эвтектический состав – (Pb + Sb) [48].

Микроструктуры свинцово-сурьмянистых сплавов в доэвтектоидном, эвтектоидном и заэвтектоидном состоянии представлены на рисунке 1.9.

При постоянной температуре 246 °С весь оставшийся раствор эвтектического состава переходит в кристаллическое состояние. При более низкой температуре сплав переходит в равновесное состояние и предстает в виде смеси кристаллов свинца и эвтектического состава (Pb + Sb) [18].



а) б) в)

Рисунок 1.9 – Микроструктуры сплавов Pb – Sb:

а) доэвтектоидного; б) эвтектоидного; в) заэвтектоидного

Свинцово-сурьмянистые сплавы, состоящие только из двух основных элементов, относятся к I типу сплавов, включенные в их состав компоненты нерастворимы в твердом агрегатном состоянии и неограниченно растворяются в расплаве. Область, расположенная выше линии ликвидус – это область жидкого однофазного состояния сплава, на рисунке 1.7 обозначается буквой Ж. Ниже линии солидус состояние компонентов включает в себя две твердые фазы: кристаллы сурьмы и свинца. В доэвтектических сплавах при температурном промежутке от линии ликвидус до линии солидус формируются кристаллы свинца, а жидкая часть обогащается сурьмой, состав которой может достигать 13 %. Сплавы в доэвтектике, по мере затвердевания начинают включать в себя две структурных составляющих: эвтектику и кристаллы свинца относительно больших размеров. Сплавы с эвтектическим составом охлаждаются при постоянной температуре, в них отсутствует предварительное образование кристаллов свинца или сурьмы. В конце процесса кристаллизации такие сплавы включают в себя лишь одну эвтектическую структуру [49].

Для данных сплавов характерна высокая механическая прочность, при этом они обладают хорошими литейными свойствами. Благодаря этим характеристикам они используются для изготовления решеток аккумуляторов,

а также отливки анодов для электролиза сернокислых растворов кадмия, цинка, марганца [19].

В таблице 1.6 представлено влияние добавок сурьмы, олова и кадмия на критерии твердости и предела прочности свинцово-сурьмянистых сплавов [19].

Таблица 1.6 – Влияние легирующих добавок в виде сурьмы, олова и кадмия на физико-механические свойства свинцово-сурьмянистых сплавов

№ сплава	Sb, %	Sn, %	Cd, %	Предел прочности на разрыв $\sigma$ , МПа	Твердость, НВ
1	4,9	0,24	–	60,8	19,0
2	2,65	0,2	–	47,1	18,3
3	1,9	0,2	–	43,1	16,5
4	1,5	3,0	–	36,3	11,4
5	1,5	4,0	–	29,4	11,4
6	1,5	–	1,23	46,1	12,9
7	3,5	–	2,39	48,1	19,9

Данные, представленные в таблице, позволяют получить представление о влиянии процентного состава содержания сурьмы в свинцово-сурьмянистых сплавах на такие физико-механические свойства, как предел прочности изделий и их твердость. Например, при снижении количества сурьмы с 4,90 % до 2,65 % значительно снижается предел прочности заготовок с 60,8 МПа до 47,1 МПа, это также отрицательно влияет и на твердость получаемых заготовок, она снижается с 19,0 НВ до 18,3 НВ. При снижении содержания сурьмы с 2,65 % до 1,9 % твердость также снижается уже до 16,5 НВ.

Изменение прочности сплавов достаточно сильно зависит от диапазона температуры кристаллизации. Известно, что при резком охлаждении в исследуемой заготовке возникает трещинообразование, на поверхности и внутри образуются поры. Из чего делается вывод, что снижение процентного содержания сурьмы в составе сплава можно компенсировать легированием в его состав определенных элементов, таких как кадмий или олово. Эмпирическим путем проверено, что за счет увеличения количественного содержания олова в сплаве до 3...4 % не удастся повысить предел прочности и твердость свинцово-сурьмяных сплавов, в которых содержится низкое количество сурьмы – 1,5 % [4]. Отмечено, что более высокие прочностные характеристики получил сплав под номером 6 (1,5 % Sb, 1,23 % Cd). Твердость сплава составила 12,9 НВ, на что ощутимо повлияло легирование кадмием. Самой высокой твердостью обладает сплав № 7, содержание сурьмы в котором достигает – 3,5 %, а кадмий легируется в состав в количестве – 2,39 % [50].

Таким образом, эмпирическим путем подтверждено, влияние состава сплава на физико-механические свойства сплава, установлено, что более высокими физико-механическими свойствами обладают сплав под № 1 с наибольшим содержанием в составе сурьмы 4,9 % и сплав под № 7, в который добавлен кадмий в количестве 2,39 %.

Высокая коррозионная стойкость, пластичность и электропроводность, характеризующая свинцово-сурьмянистые сплавы, зависит от входящих в состав компонентов [51].

Основным коррозионностойким элементом в составе сплава является свинец, мягкий металл. Для увеличения эксплуатационных показателей в сплав добавляют сурьму. Как показали данные, приведенные в таблице 1.6, с увеличением количества сурьмы прочность сплава фактически увеличивается, при этом коррозионная стойкость начинает снижаться. Влияние процентного соотношения количества сурьмы в сплаве на коррозионную стойкость показано в исследованиях [5], его результаты представлены в таблице 1.7 [5].

Таблица 1.7 – Влияние процентного соотношения количества сурьмы, олова и кадмия на коррозионные свойства свинцово-сурьмяных сплавов

№ сплава	Sb, мас. %	Sn, мас. %	Cd, мас. %	Убыль массы образца, мг/см <sup>2</sup>			
				Время поляризации, мин.			
				10	30	60	180
1	4,9	0,24	–	0,47±0,02	0,90±0,10	0,94±0,08	2,00±0,20
2	2,65	0,2	–	0,42±0,01	0,67±0,04	0,89±0,09	1,65±0,03
3	1,9	0,2	–	0,56±0,01	0,59±0,08	0,75±0,09	1,34±0,02
4	1,5	3,0	–	0,38±0,06	0,69±0,08	1,70±0,01	2,12±0,20
5	1,5	4,0	–	0,39±0,04	0,60±0,07	1,35±0,06	2,36±0,50
6	1,5	–	1,23	0,32±0,03	0,48±0,01	0,72±0,06	0,94±0,06
7	3,5	–	2,39	0,39±0,02	0,47±0,02	0,77±0,04	1,55±0,04

В таблице 1.7 отображены результаты исследования характеристик свинцово-сурьмянистых сплавов, демонстрирующих коррозионную устойчивость по методу убыли массы образца, находящегося в агрессивной среде; показано влияние легирующих компонентов в виде олова и кадмия на коррозионную устойчивость. Показано, как в начале процесса коррозионной поляризации невозможно определить зависимость между количественным составом сурьмы и коррозионной стойкостью. При продолжающемся коррозионном воздействии на исследуемый образец, отмечено влияние содержания сурьмы на интенсивность убыли массы объекта исследования. При трехчасовом воздействии коррозии на исследуемые образцы выявлено, что снижение сурьмы с 4,9 % до 1,9 % привело к снижению убыли массы исследуемой заготовки с 2,00 мг/см<sup>2</sup> до 1,34 мг/см<sup>2</sup> [4].

Со снижением сурьмянообогащенной межкристаллитной фазы становится заметным уменьшение массы объекта исследования, растворение данной фазы становится причиной ускоренной коррозии свинцово-сурьмяных сплавов [6]. Из таблицы 1.7 следует, что при анодной поляризации на протяжении 10 минут в сплавах с большим количеством олова (сплавы № 4, № 5) наблюдаются более высокие антикоррозийные свойства. При длительной

поляризации более высокие антикоррозионные свойства продемонстрировал сплав, в состав которого был введен кадмий, образец № 6. Интерпретировать это следует следующим образом: образовавшееся интерметаллическое соединение Cd – Sb значительно влияет на антикоррозионные свойства. Сплав № 7 с высоким содержанием сурьмы и кадмия – 3,50 % и 2,39 % соответственно, имеет большие коррозионные потери в убыли массы образца, чем сплав № 6. Следовательно, не все количество сурьмы в составе сплава прореагировало с образованием интерметаллического соединения, для этого необходимо соотношение сурьмы к кадмию 1:1 [6].

Интерес в плане исследования свойств свинцово-сурьмянистых сплавов представляет исследование [6], в котором автор рассматривает влияние меди и теллура на физико-химические свойства сплава. Внедрение в состав сплава меди не только способствует более равномерному распределению сурьмы в сплаве, но и способно повысить механическую прочность и сопротивление ползучести исследуемого образца. Добавление в состав сплава теллура существенно увеличивает его пластичность, прочность и остаточную вибростойкость. В таких сплавах отмечается термостабильная структура с мелким размером зерна, подобная структура, в свою очередь, ведет к улучшению такой характеристики сплава, как коррозионная стойкость [6].

Свинцово-сурьмянистые сплавы обладают следующими положительными свойствами [6]:

- низкой температурой плавления;
- высокими литейными характеристиками;
- твердостью;
- пластичностью;
- высокой плотностью;
- хорошей степенью защиты от рентгеновского и гамма-излучения;
- высокой коррозионной стойкостью.

Свой вклад в исследование свинцово-сурьмянистых сплавов внес [4], подтвердив в своих исследованиях теорию о том, что коррозионная стойкость



свинца зависит от изменения или модифицирования его структуры при легировании. В этом исследовании металлы, имеющие малую межатомную связь, служат модификаторами структуры сплава и, следовательно, имеют низкую температуру плавления, низкую прочность и твёрдость. Адсорбируясь на зарождающихся кристаллах, они тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающегося кристалла [7], результатом становится образование высокодисперсного сплава.

При всех положительных эксплуатационных характеристиках свинцово-сурьмянистых сплавов, определенным фактором, влияющим на ограниченное использование свинцово-сурьмянистых сплавов, является их негативное воздействие на живые организмы. Сурьма, свинец и соединения мышьяка (вещества первого и второго класса опасности) признаны основными вредными компонентами свинцово-сурьмянистых сплавов [8].

Токсичные вещества могут оказывать негативное воздействие на сердечно-сосудистую систему, желудочно-кишечный тракт, кровеносную и репродуктивную системы. Продолжительность воздействия определяет характер и тяжесть последствий. Свинцеорганические соединения, такие как соединения триалкилсвинца и тетраалкилсвинца признаются более токсичными, нежели неорганические формы свинца [52].

Известно, что время пребывания частиц свинца в поверхностных водах составляет до двух лет. Металлические соединения, в которых содержится свинец, проникают в поверхностные воды посредством сброса в них отходов, содержащих продукты свинца, а также вследствие эрозии свинец-содержащих почвенных пород [8].

Следует сказать о токсическом воздействии сурьмы на организм человека, в частности, о способности поражать органы пищеварения. В настоящее время полуметалл относится ко второй группе канцерогенных веществ. Последствия отравления сурьмой зависят от дозы токсического вещества и длительности воздействия на организм. Сильная степень отравления опасна развитием паралича кровеносных сосудов. Хронические

формы отравления приводят к развитию цирроза печени, анемии, поражению миокарда, патологии детородной функции [53].

Отмечено, что ограничивающим фактором использования данных сплавов является биоаккумуляция металлов в большинстве живых организмов. Вследствие этого, актуальным является создание безопасных инновационных технологий получения сплавов с определенным комплексом свойств, востребованных в различных сферах производства [54].

#### **1.4 Методы повышения коррозионной стойкости свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе ССуЗ**

Проведен комплексный анализ имеющейся на сегодняшний день научно-технической литературы. Отмечено, что основным свойством, ограничивающим ресурс изделий, выполненных из свинцово-сурьмянистых сплавов, в том числе из сплава марки ССуЗ, является относительно невысокая коррозионная стойкость. На коррозионную стойкость изделий из свинцово-сурьмянистых сплавов влияют состав, структура и технология получения сплава [55].

Существует зависимость между размером зерна и коррозионной стойкостью. Известно, что наиболее подвержены действию коррозии границы зерен металла [8]. Снижение размера зерна ведет к снижению протяженности границ и, как следствие, улучшению коррозионной устойчивости. Выявлено влияние легирующих добавок и технологий получения на размер зерен [56].

Коррозионную стойкость свинцово-сурьмянистых сплавов улучшают введением легирующих добавок, повышающих коррозионную стойкость, таких как кадмий [9], медь, теллур [10], кальций, стронций и барий [16], или использованием технологий производства, позволяющих ускорить кристаллизацию зерен сплава, тем самым влияя на размер зерна.

Одним из способов снижения размера зерна сплава является искровое плазменное сплавление (ИПС) мелкодисперсных материалов (МДМ). Уменьшение размера частиц исходной шихты позволит существенно улучшить эффект снижения размера зерна от ИПС [57].

В настоящий момент наблюдается быстрый рост научного и промышленного интереса к методам переработки свинцово-сурьмянистых сплавов, результатом которых должно стать получение материалов с ультрамелкозернистым строением, обеспечивающим качественное улучшение их коррозионных свойств [26].

Электроэрозионное диспергирование (ЭЭД) является перспективным методом переработки свинцово-сурьмянистого лома, поскольку обладает рядом преимуществ относительно существующих и используемых в промышленности способов переработки. Метод электроэрозионного диспергирования позволяет разрушить любой токопроводящий материал и получить на его основе шихту в виде мелкодисперсных материалов, которые пригодны для повторного использования в порошковой металлургии [58].

Электроэрозионный метод разработан для переработки свинец содержащих сплавов. На основе данных исследования следует вывод о том, что свинец-содержащие металлоотходы поддаются переработке методом ЭЭД, МДМ, и сплавы на их основе обладают иными от исходных сплавов составами, структурой и свойствами и подлежат обязательному исследованию. В некоторых случаях полученные сплавы приобретают лучшие свойства за счет проведения процесса ЭЭД в различных рабочих жидкостях [59].

В настоящее время недостаточно исследований, направленных на анализ и разработку данного метода переработки свинцово-сурьмянистых металлоотходов, что определило цель и задачи исследования.

## 1.5 Выводы по главе 1

1. Свинцово-сурьмянистые сплавы обладают востребованными для промышленного применения физико-химическими свойствами, такими как низкая температура плавления; высокие литейные характеристики; высокая коррозионная стойкость; твердость; пластичность; высокая плотность; хорошая степень защиты от рентгеновского и гамма-излучения. Область применения указанных сплавов определяется их эксплуатационными свойствами. Свинцово-сурьмянистые сплавы находят широкое применение в следующих отраслях производства: химической и оборонной промышленности, автомобилестроении, атомной энергетике, гальванотехнике, кабельной промышленности, в сфере ЖКХ. Особый интерес для исследования представляет сплав ССуЗ, который применяется для изготовления решеток токоотводов, положительных пластин кислотных аккумуляторов, срок службы которых ограничивается показателем коррозионной стойкости. Известно, что наиболее эффективными способами повышения коррозионной стойкости свинцово-сурьмянистых сплавов являются методы, способствующие образованию структуры с мелкодисперсным зерном и соответствующим фазовым составом.

2. Свинцово-сурьмянистые сплавы получают в результате плавки в печи порошковых материалов, однако, вследствие вредности основных компонентов, особый промышленный интерес представляет переработка изделий из вторичного свинца и его сплавов. В качестве изделий выступают: аккумуляторный лом, оболочки кабелей, типографские литеры, рольный свинец и другие виды свинецсодержащих металлоотходов. Существующие на сегодняшний день пирометаллургические, химические и электрохимические методы переработки свинцово-сурьмянистого лома отличаются высокой стоимостью, многооперационностью и вредным воздействием на окружающую среду и организм человека.

3. В связи с тем, что промышленные предприятия сталкиваются с необходимостью оптимизации затрат на производство, улучшения физико-химических и механических свойств конечной продукции, актуальным является создание новых сплавов с заданным комплексом свойств. Добиться таких качеств представляется возможным с помощью применения прогрессивных технологических процессов. Отмечено, что к числу перспективных металлургических методов получения МДМ из любых токопроводящих материалов, в том числе и металлоотходов свинцово-сурьмянистых сплавов, является электроэрозионное диспергирование (ЭЭД).

4. К настоящему времени остаются малоизученными металлургические особенности получения мелкодисперсных материалов и сплавов на их основе.

5. Приведенные выше факты повлияли на выбор темы, постановку цели и задач исследования.

## **Глава 2. Metallургические особенности получения мелкодисперсных материалов и сплавов на их основе**

### **2.1 Теоретические особенности процесса электроэрозионного диспергирования металлоотходов**

Перспективно новым, экологически чистым и энергоэффективным способом получения новых порошковых материалов из металлоотходов является метод электроэрозионного диспергирования. Действие данной технологии в разные годы изучали такие выдающиеся ученые, как Лазаренко Б.Р. и Н.И., Фатеев Н.К., Золотых Б.Н., Левинсон Е.М., Намитоков К.К., Исхакова Г.А., Авсеевич О.И. Андреев Н.Г., Верхотуров А.Д., Сычѳв В.С., Золотых Б.Н., Пячин С.А., Бурков А.А., Дворник М.И. Макаревич К.С., Зайцев А.В., Карпович Н.Ф., Ермаков М.А., Соловьев В.В., Задорожний Р.Н., Байрамов Р.К., Романов И.В., Шемберев И.А., Латыпов Р.А., Агеев Е.В., Агеева Е.В., Петридис А.В., Винокуров О.В., Гадалов В.Н., Звонарев Д.Ю., Путинцева М.Н., Магнитский Я.Ю., Лопатин К.М, Козярук О.И., Журавель С.Н., Лапицкая Е.В., Слотинцева М.Г., Рывтин Е.И., Тыкочинский Д.С., Кузьмин В.М., Нестерчук А.И., Рудник Л.Д., Хатьков В.Ю. Зотов А.С., Журавков С.П., Толкушев А.А., Кузнецов В.А., Смирнов А.В., Коровин А.В., исследование электроэрозионного диспергирования проводят и за рубежом Nachgenei Johannes, Bunte Reinhard, Foell Juergen Piccardi Alessandro, Wada Mitsuyoshi, Alexander Kartvelishvili, Huard Pierre Gaston Clement, Van Doorn Antoine, Herendeen Max E., Keller Kenneth J A, Reuvers Andrew A, Цзинчун Лю, Цзицен Бай, Сяодун Яан, Сичень Сюй и другие.

Исследования проводят в таких образовательных и научно-производственных организациях, как Амурский государственный университет (Благовещенск), Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ (Москва), Тихоокеанский государственный университет (Хабаровск), Комсомольский-на-Амуре государственный университет (Хабаровск), Хабаровский Федеральный исследовательский центр (Хабаровск),

Московский политехнический университет (Москва) Юго-Западный государственный университет (Курск), Курский государственный университет (Курск), Научно-Производственное Объединение «ДОНТЕХЦЕНТР» (Ростов-на-Дону), Научно-производственный комплекс «Суперметалл» им. Рывина Е. И. (Москва), Научно-техническая внедренческая фирма «ЭВР» (Москва), Национальный исследовательский Томский политехнический университет (Томск), Воронежский государственный технический университет (Воронеж), Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов НИЦ «Курчатовский институт» (Курчатов), ОАО «Плазматех» (Тула), Московский политехнический университет, (Москва), Henkel kommanditgesellschaft auf aktien (Германия), Agie ag fuer ind elektronik (Швеция), Mitsubishi electric corp (Япония), Berkenhoff GmbH (Германия), Inoue jарах res (Япония), Safran Aircraft Engines (Франция), Gen motors corp (США), Dana Corporation (США), Societe nationale d'etude et de construction de moteurs d'aviation, «S.N.E.C.M.A.»(Франция), Chinese Mechanical Engineering Society (Китай), The Harbin Institute of Technology (Китай).

Явление эрозии металла при воздействии на него электрического тока возникло в конце XVIII столетия. Английский ученый, Джон Пристли, заметил, что при обрыве электрической цепи в месте, где происходит её замыкание, возникает искра, под воздействием которой происходит разрушение контактов коннекторов [27].

Началу электроэрозионного метода обработки металлических материалов поспособствовали советские ученые Б.Р. и Н.И. Лазаренко. В годы войны они исследовали природу электрической эрозии в газовой среде и методы борьбы с ней. А в 1943 году, будучи эвакуированными из Москвы в Смоленск, сотрудники всесоюзного электрического института оформили авторское свидетельство на «Способ обработки металлов и других токопроводящих материалов». Именно это событие дало толчок к развитию технологии обработки материалов [27].

В начале 19 века существующие способы формообразования металлических материалов были преимущественно механическими, различали обработку металлов резанием и обработку давлением.

На рисунке 2.1 представлены фотографии основоположников электроэрозионной обработки металлических материалов



а)



б)

Рисунок 2.1 – Фотографии основоположников электроэрозионной обработки: а) Б. Р. Лазаренко; б) Н. И. Лазаренко

Методы обработки, приведенные выше, в своем подавляющем большинстве действительно удовлетворяли условиям и темпам роста производства, на тот момент для обработки конструкционных материалов и инструментов использовались углеродистые стали. Однако промышленность столкнулась со сложностями обработки быстрорежущих сталей, разработанных в 1900 году, а появление твёрдых сплавов в 1925 г., а затем и сверхтвёрдых материалов, имеющих в своем составе бориды, карбиды и нитриды, привело к острой необходимости поиска новых способов обработки



металлических материалов. Таким образом, между возможностями динамично развивающейся порошковой металлургии, создающей материалы с более совершенными свойствами и методами их обработки, образовалась пропасть. Техника требовала нового способа обработки металлических материалов с повышенными физико-механическими характеристиками [27].

Открытие электроэрозионного метода обработки металлических материалов послужило отправным пунктом в новой вехе формообразования материалов. Теперь, вне зависимости от физико-механических свойств обрабатываемого материала изменялась, под нужды промышленности, не только форма обрабатываемых изделий, но и структура, химический и фазовый состав поверхности обрабатываемого изделия. Получил развитие метод электроэрозионной размерной обработки (ЭРЗО), появилось электроискровое легирование (ЭИЛ) поверхности обрабатываемого материала, позволяющее наносить твердые покрытия, а также начал развиваться метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) токопроводящих материалов, позволяющий измельчать металлические детали под нужды порошковой промышленности [27].

«Электроэрозионная обработка (ЭЭО) металлоотходов представляет собой процесс расплавления и испарения микропорций материала под влиянием тепловых импульсов электрического тока, который возникает в канале электроискрового разряда между поверхностью обрабатываемой детали и электродом-инструментом, помещенным в диэлектрическую жидкость» [28]. Этапы физических процессов в межэлектродном промежутке показаны на рисунке 2.2.

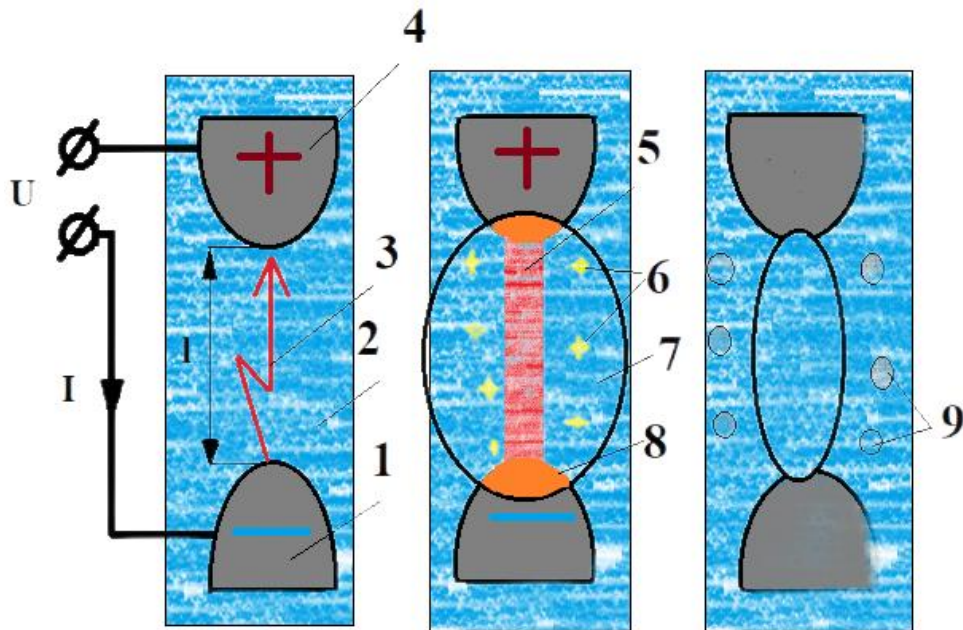


Рисунок 2.2 – Схема физических процессов в межэлектродном промежутке при электроэрозионной обработке: 1 – отрицательный электрод; 2 – рабочая жидкость; 3 – электрический импульс; 4 – положительный электрод; 5 – канал разряда; 6 – частицы расплава; 7 – газовый пузырь; 8 – плавление электрода; 9 – металлический порошок

Напряжение подается на электроды под номерами 1 и 4, в результате этого в межэлектродном промежутке (МЭП) возникает электрическое поле. При уменьшении расстояния между электродами 1 и 4 до величины  $\ell$  происходит электрический пробой. При этом от катода, на схеме обозначенного цифрой 1, к аноду, обозначенным на схеме цифрой 4, переходит стример, обозначенный на схеме цифрой 3, при этом ионизируя жидкость в межэлектродном пространстве 2. В течение этого процесса (длительность  $10^{-9} - 10^{-7}$  с) формируется канал сквозной проводимости, на схеме обозначенный под номером 5. Снижение сопротивления межэлектродного промежутка диэлектрической жидкости составляет от нескольких МОм до долей Ом [59].

Электрическая энергия, в виде импульса, высвобождается через канал проводимости. В то же время происходит электрический разряд, на схеме он изображен под номером 5, его длительность составляет порядка  $10^{-6} - 10^{-4}$  с,

при этом явлении свойственно снижение вольтамперной характеристики. Разряд следует от анода к катоду, проходя при этом искровую и дуговую стадии развития. Получается, что в результате высокой концентрации электроэнергии в зоне разряда и областях около электродов под воздействием достаточно высоких температур образуется парогазовый пузырь 7. В приэлектродных областях, на рисунке 8, происходит процесс плавления и испарения микропорций обрабатываемого металла с поверхности электрода [28]. Таким образом, под давлением частицы жидкого металла 6 переходят из зоны разряда и застывают в жидкой среде, приобретая при этом сферическую форму 9 [60].

Для увеличения интенсивности разряда электроды помещают в диэлектрическую жидкость 2 (минеральное масло, керосин и др.). Поверхности катода 1 и анода 4 имеют шероховатую структуру. В местах минимального расстояния между выступами поверхности электродов возникает максимальная напряженность электрического поля. На данном участке происходит нарушение электрической прочности жидкости, вследствие чего возникает электрический пробой диэлектрика [61].

После пробоя диэлектрические свойства рабочей жидкости между электродами восстанавливаются. Следующие разряды возникают в местах, где электроды имеют повреждения наружной структуры. При этом электрод-инструмент получает возможность встроиться в обрабатываемую деталь, образуя в ней углубления, аналогичные форме электрода [62].

Электрическая эрозия электродов обуславливается процессами, протекающими в приэлектродных областях на границе разряда: с одной стороны анодом и катодом с другой [63].

Процесс электроэрозионной обработки металлов носит электротермический характер, это означает, что разрушение металла осуществляется методами нагрева, расплавления и, на завершающем этапе, испарения МДМ с шероховатых поверхностей электродов. Это ведет к образованию выемок на обрабатываемой поверхности, так называемых лунок [29].

В начале обработки, когда на катод и анод от источника постоянного тока подаётся напряжение, в области около катода образуется зона с положительно заряженными ионами, напряжённость электрического поля, образующегося возле катода, достигает 10 В/м. При таких показателях, в условиях невысоких температур, происходит перетекание электронов с катода, в результате чего происходит электроискровой разряд. При прохождении электроискрового разряда, за интервал времени равный  $10^{-5} \dots 10^{-8}$  с, мгновенная плотность тока внутри канала разряда возрастает. При этом в канале разряда значительно увеличивается температура. В МЭП образуются лавины, состоящие из электронов и ионов, они-то и разрушают первоначальную структуру поверхности электродов. Из-за соприкосновения заряженных высокой энергией частиц с поверхностью электродов, на верхней границе обрабатываемой заготовки температура может достигать 8000...10000 °С. Все известные на сегодняшний день металлы плавятся при таких температурных условиях [29, 64].

С помощью электроэрозионного воздействия на поверхности обрабатываемого материала образуется эрозионная выемка. Из-за действия импульса электрического тока, частицы металла испаряются с поверхности электрода, это происходит при помощи электродинамических сил. При прекращении подачи импульса тока металл испаряется уже за счет возникающих в этот момент электростатических сил. На последнем этапе эрозионного процесса частицы металла вытесняются с поверхности обрабатываемого материала за счет действия внутренних газов, которые вырывают их из накаливаемой до температуры 8000...10000 °С металлической поверхности. Окончательно лунки формируются при захлопывании кавитационного газового пузыря под действием сил сжатия от волны динамических напряжений, направленных к центру эрозионной силы [29].

При электроэрозионной обработке детали та часть импульса, которая оказывает наибольшее влияние на эффект эрозии обрабатываемой поверхности заготовки, называется прямой или рабочей, а часть импульса,

приводящая к усиленной эрозии электрода-инструмента, называется обратной. Обрабатываемую деталь присоединяют к полюсу, эффект эрозии которого в условиях данного эксперимента больше. Электрод-инструмент подключают к противоположному полюсу [29].

Для уменьшения эффекта эрозии одного из электродов используют однополярные импульсы, они помогают осуществить процесс выборочной эрозии. Когда катод и анод состоят из одного материала, при импульсах длительной продолжительности эрозия катода будет сильнее. Принцип ускоренной эрозии одного электрода относительно другого получил название полярный эффект. Нет четкого понимания природы этого эффекта, однако имеет место предположение о том, что полярный эффект вызван неравномерным выделением тепловой энергии на электродах [29]. При этом степень скорости эрозии на поверхности катода можно выразить следующей формулой:

$$\Delta V_k = \frac{V_k}{V_a} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где  $V_k$  – интенсивность эрозии анода;

$V_a$  – интенсивность эрозии катода.

Когда  $\Delta V_k > 100$  %, полярность электрической эрозии принято считать отрицательной, а при  $\Delta V_k < 100$  % положительной.

Отмечено, что процесс электрической эрозии в диэлектрических средах протекает более интенсивно, поэтому в настоящее время электроэрозионную обработку проводят в резервуарах, наполненных, различными по своему составу, жидкими углеводородами и дистиллированной водой. Вырванные с поверхности электрода металлические частицы застывают в рабочей жидкости – диэлектрике, они преимущественно имеют сферическую форму, а их средний диаметр может иметь нано- или микро-размеры, при этом электрическая проницаемость диэлектрика возвращается к исходному значению вследствие деионизации рабочей жидкости [29].

Импульсы тока в межэлектродном промежутке протекают последовательно от наименьшего расстояния до наибольшего, в таких условиях, под действием зарядов, которые являются причиной электрической эрозии поверхностей заготовок. На поверхности обрабатываемого материала появляется лунка, форма которой представляет из себя отпечаток электрода-инструмента. Межэлектродный промежуток из-за эрозионного разрушения увеличивается, поэтому для продолжения стабильного процесса эрозии либо увеличивают напряжение, подаваемое на концы электродов, либо уменьшают межэлектродное расстояние, чаще всего это делают за счет перемещения электрода-инструмента [29].

Одной из важнейших характеристик электроэрозионной обработки является скважность импульса тока, её можно рассчитать с помощью формулы 2.2, представленной ниже:

$$q = \frac{\tau_0}{\tau_{и}}, \quad (2.2)$$

где  $\tau_0$  – период следования импульса, с;

$\tau_{и}$  – длительность импульса, с.

В ходе обработки материалов электрической эрозией используют импульсы одной полярности, но они при этом отличаются по форме. Различают трапецеидальный, прямоугольный, гребенчатый импульс.

В основу всех методов электроэрозионной обработки, различающихся названиями, технологическими характеристиками, схемами и другими признаками, положена управляемая электрическая эрозия. В зависимости от вида применяемых генераторов, электроэрозионную обработку делят на: электроискровую (RC-генераторы), электроимпульсную (электромашинные генераторы импульсов), высокочастотную электроискровую (ВЧ-генераторы импульсов) [30].

### 2.1.1 Особенности процесса электрической эрозии металлоотходов

На сегодняшний день, из множества теорий о природе электрической эрозии, выделяются три наиболее вероятных.

Первая теория предполагает, что из-за влияния электрического поля между электродами и гранулами диспергируемого материала происходит пробой межэлектродного промежутка, затем капли расплавленного материала и сопутствующие газы беспрепятственно удаляются из участка разряда. Разрушение металла происходит из-за действия поверхностного теплового источника.

Вторая теория включает в себя понятие о том, что при накоплении напряжения увеличивается разница потенциалов, и это ведет к образованию мостика из примесных частиц, содержащихся в рабочей жидкости. Электрический ток, проходящий по соединяющим мостикам, увеличивает температуру жидкости, доводя её до парообразного состояния, результатом этого служит формирование газового пузыря, появление которого сопровождается ударной волной. В области газового пузыря в это время развивается мощный дуговой или искровой разряд. Появляются направленные потоки ионов и электронов, они, в свою очередь, оказывают разрушающее воздействие на электроды. В пузыре формируется канал разряда с плазмой внутри. Из-за высокой концентрации электрической энергии в области разряда температура иногда достигает десяти тысяч градусов. При такой температуре металл испаряется с поверхности электродов. Капли расплавленного металла под действием потока рабочей жидкости эвакуируются за пределы зоны разряда и застывают в окружающей жидкости в виде мелких частиц сферической формы.

Третья теория утверждает, что в процессе диспергирования при прохождении импульса тока электроды уже соприкасаются друг с другом. При прохождении импульса тока достаточной мощности происходит перегрев и разрушение контактирующих выступов и шероховатостей теплом,

выделяющимся при прохождении электрического тока в проводнике, с последующим возможным образованием разрядного канала.

«Сущность метода электроэрозионного диспергирования заключается в локальном взаимодействии электрических разрядов между электродами, погруженными в диэлектрическую среду, в результате которого происходит разрушение токопроводящего материала. Под действием высоких температур происходит нагрев, расплавление и частичное испарение материала в зоне разряда» [31]. При электроэрозионном диспергировании процесс электрического разряда проходит в три этапа.

1. На начальном этапе разряда происходит нагрев электродов за счет увеличения энергии, наблюдается рост электрического потенциала электродов перед рабочей жидкостью, через какое-то время электроды нагреваются до такой степени, что электроны начинают преодолевать сопротивление сил притяжения и выбиваются с поверхности металла в диэлектрическую рабочую жидкость. Электроны попадают в рабочую жидкость хаотично, но за счет того, что количественно наполняют её, повышают её способность проводить электрический ток. В определенный момент, когда рабочая жидкость достаточно насыщается электронами металлов, эти электроны вступают с ионами рабочей жидкости во взаимодействие, чтобы замкнуть контур между электродами. Это явление носит название канал разряда [65].

2. Происходит пробой межэлектродного промежутка, в этот самый момент начинает происходить зарождение тепловой волны, которая движется вслед за электрическим разрядом, образуются узкие участки цилиндрической формы, наполненные ионами и электронами разрушаемого материала. Энергия внутри этих участков резко повышается, что должно приводить к увеличению объема каналов. При этом магнитное поле и диэлектрическая жидкость давят на канал разряда, замедляя его расширение, это увеличивает плотность энергии и температуру внутри пузыря до десятков тысяч градусов, образуя внутри плазму [66].



3. Прекращение подачи электрического разряда сопряжено с исчезновением магнитного поля, отрывом ударной волны от газового пузыря. В момент, когда на канал разряда перестает действовать магнитное поле, происходит его расширение, вследствие этого происходит снижение температуры внутри газового пузыря. Плазма переходит в газообразное состояние, затем в расплав и металлические частицы. Газ поднимается к поверхности рабочей жидкости, а частицы металла, находящиеся до этого в состоянии плазмы, смешиваются с рабочей жидкостью, образуя эмульсию [67].

Капли расплава после пробоя МЭП без каких-либо препятствий удаляются из области разряда. А на поверхности электродов адсорбируется тонкая пленка, с небольшим количеством диспергируемого материала. Когда нагрев материала, из-за возникающего Джоулева тепла, невелик, практически отсутствует съем диспергируемого материала с поверхностей электродов [32].

Такой режим электродиспергирования называется нормальным или стабильным, эрозия электродов при таком подходе незначительна.

После прохождения электрического импульса электроды замыкаются выплавленным из них материалом. В достаточно большом количестве случаев это происходит при малой величине МЭП. В том случае, если энергии пропускаемого между электродами импульса электрического тока недостаточно для удаления значимого количества материала, или, если на момент замыкания электродов импульс уже оборвался, тогда диспергируемый материал остается в МЭП и катод с анодом начинают соединяться друг с другом электропроводным мостиком [31].

В таком случае, каждый последующий импульс обладает энергией большей, чем достаточно, чтобы проводящий мостик, замкнувший электроды, расплавился. МЭП освобождается от находящегося в нем застывшего материала и процесс диспергирования металлоотходов продолжается по описанному выше плану [31].

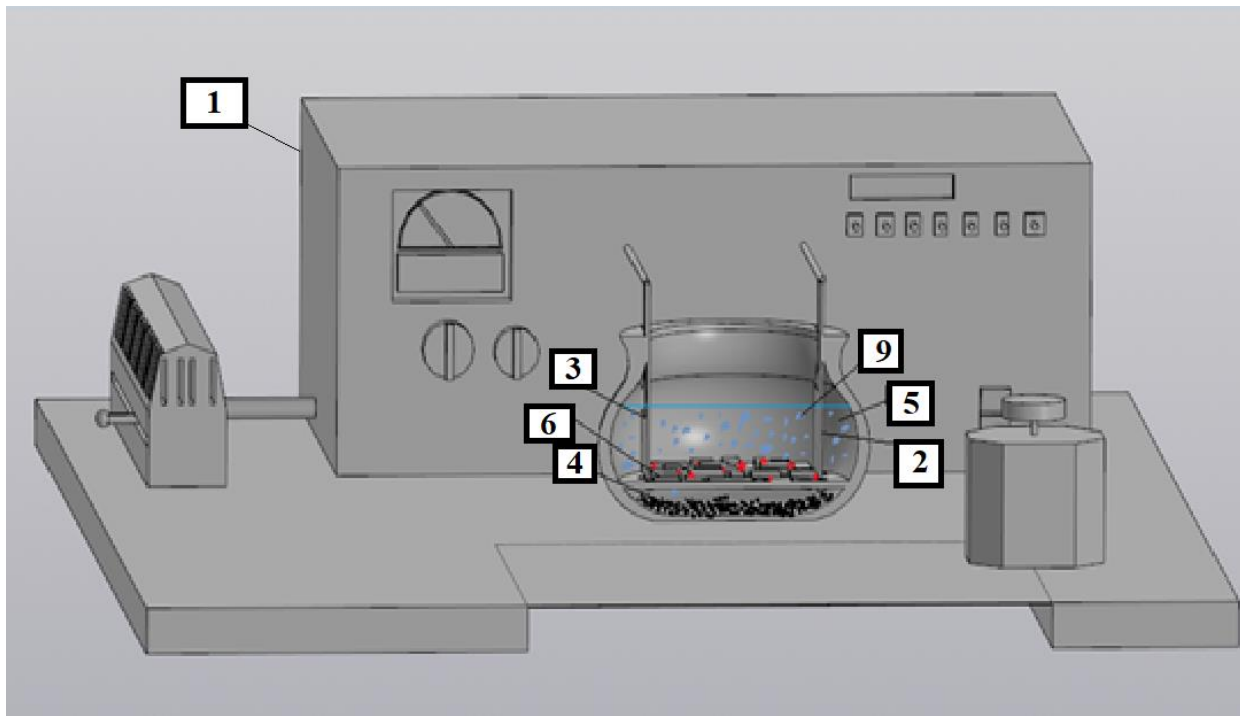
Когда импульс проходит через соприкасающиеся между друг другом электроды, выделяющегося тепла может не хватить для расплавления

материала, это особенно заметно при большой площади замыкающего контакта, тогда происходит разогрев поверхности диспергируемого материала обрабатываемой детали и инструмента электрода. При высокой мощности импульсов электрического тока наблюдается сваривание электродов [31].

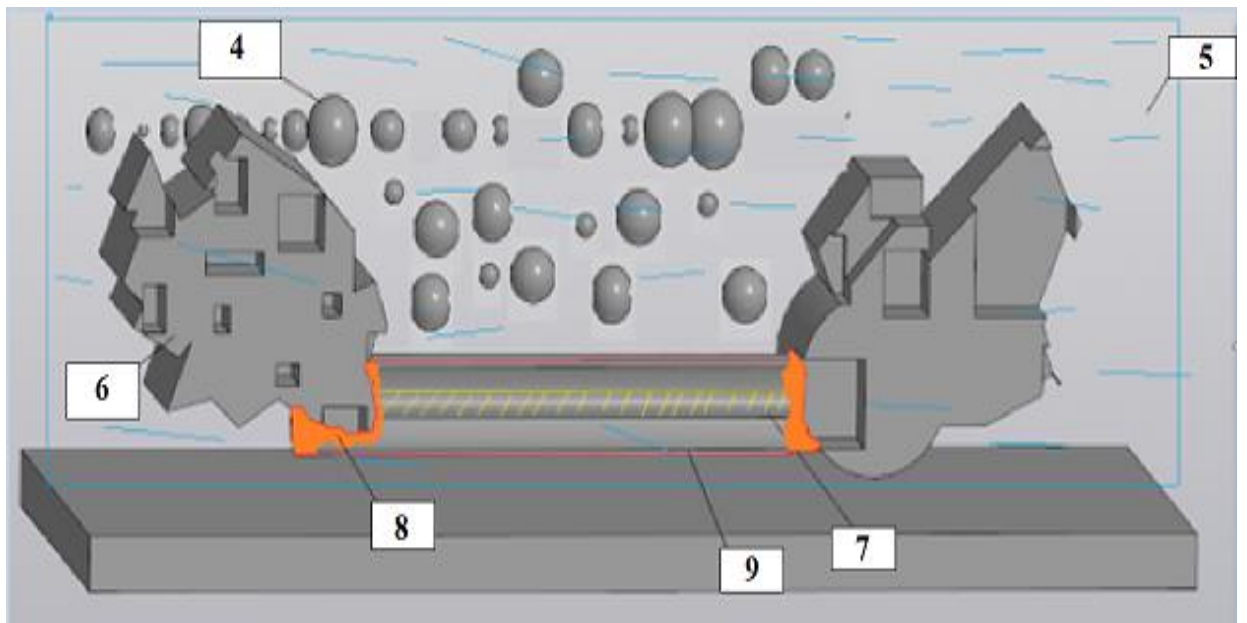
Импульсное напряжение генератора 1 передаётся на электроды 2 и 3. Сквозь электроды импульс тока протекает по поверхности диспергируемого материала 6 и, при увеличении напряжения до определённой величины, образуется пробой диэлектрической среды рабочей жидкости 5, это происходит с образованием канала разряда 7 [33]. Из-за большого количества тепловой энергии, внутри канала разряда начинает плавиться и испаряться материал, рабочая среда от резко возрастающей температуры испаряется и окружает канал разряда продуктами распада рабочей жидкости в виде газового пузыря 9. Из-за динамических сил, развивающихся внутри канала разряда и в газообразном пузыре, капли диспергируемого материала покидают область разряда и попадают в рабочую среду, которая окружает электроды. Капли расплава застывают в рабочей жидкости, образуя мелкодисперсные частицы, в основном сферической формы 4 [33]. Мелкодисперсные частицы образуют в рабочей жидкости суспензию, при выстаивании которой, так как раствор не является коллоидным, появляется разделение между металлическим порошком и рабочей жидкостью. Порошок 4 оседает на дно эксикатора, откуда впоследствии извлекается для завершения цикла электроэрозионного диспергирования металлоотходов.

Известно, что параметры работы установки для генерации импульсов, такие как выходное напряжение, ёмкость конденсаторов, частота следования импульсов, МЭП – оказывают существенное влияние на производительность и дисперсность получаемых мелкодисперсных материалов.

Схематически процесс электродиспергирования металлоотходов представлен на рисунке 2.3.



а)



б)

Рисунок 2.3 – Установка для измельчения металлоотходов электрической эрозией: а) установка для ЭЭД; б) процесс диспергирования: 1 – генератор импульсов; 2 – положительный электрод; 3 – отрицательный электрод; 4 – мелкодисперсные металлические частицы; 5 – рабочая жидкость; 6 – перерабатываемый материал; 7 – канал разряда; 8 – точка разряда; 9 – газообразный пузырь

Размер мелкодисперсных частиц, полученных из металлоотходов различных сплавов, может оказывать и оказывает воздействие на свойства получаемых, на основе мелкодисперсных материалов сплавов, поэтому, чтобы исследовать влияние оборудования на процесс ЭЭД, необходимо исследовать, какое оборудование для этого процесса применяется [68].

### **2.1.2 Оборудование, применяемое при электроэрозионном диспергировании металлоотходов**

Существует достаточно большое количество типов оборудования, применяемого при электроэрозионном диспергировании металлоотходов. Как в отечественной, так и зарубежной литературе можно найти авторские свидетельства и патенты на изобретения. Необходимо рассмотреть существующие на сегодняшний день варианты оборудования для электроэрозионного диспергирования металлоотходов.

Известен способ получения МДМ с помощью устройства [69], в состав которого входит: «Реактор электроэрозионного диспергирования, два электрода и генератор импульсов, собранный по однозвенной схеме с буферными конденсаторами от источника постоянного напряжения и содержащий блок питания, силовой блок и блок управления, силовой блок состоит из однофазного выпрямителя, выход которого соединен с группой разрядных конденсаторов, отличие состоит в том, что оно снабжено электронными транзисторными ключами, с подсоединенными электродами, а силовой блок генератора импульсов снабжен датчиком касания и вибрирующим устройством, которые соединены с электродами и блоком управления» [69].

Недостатком данного устройства является необходимость разборки электродов устройства, с целью извлечения реактора для последующего получения МДМ, а также отсутствие возможности регулировки межэлектродного промежутка (МЭП).

Существует оборудование [70] для электроимпульсного управляемого получения МДМ из токопроводящих материалов, в состав которой входит: «трансформатор с первичной и вторичной обмотками, высоковольтный электрический конденсатор и заполненный жидкостью реактор электроискрового диспергирования, в который погружены подвижные относительно друг друга рабочие диспергируемые электроды, между которыми образован рабочий межэлектродный зазор, отличающаяся тем, что она содержит зарядный и разрядный контуры, причем зарядный контур состоит из лабораторного автотрансформатора (ЛАТР), входные выводы которого подключены к электросети переменного напряжения питания, а выход – к первичной обмотке высоковольтного повышающего трансформатора (ВПТ), вторичная обмотка которого подключена к высоковольтному электрическому конденсатору через защитные токоограничивающие резисторы, при этом для контроля за режимом работы на выходе ЛАТР и ВПТ предусмотрены вольтметры, а разрядный контур, подключенный параллельно высоковольтному электрическому конденсатору посредством выходных выводов последнего, состоит из указанного реактора, заполненного диэлектрической жидкостью, рабочих диспергируемых электродов, выполненных вращающимися друг относительно друга, а также перестраиваемого воздушного искрового разрядника, имеющего напряжение пробоя больше напряжения пробоя рабочего межэлектродного зазора.

Недостатком данного способа является невысокая отбираемая реактором мощность от генератора электрических импульсов, а следовательно, невысокая производительность при диспергировании материалов с различной электропроводностью или даже с различными геометрическими размерами кусочков металла» [70].

Достаточное распространение получили установки типа [71] для диспергирования в жидкой инертной среде, состоящие из «реактора из диэлектрического материала с сетчатым дном и пластинчатыми

электродами, подключенными к электрической системе с генератором электрических импульсов, и накопительную ёмкость из диэлектрика для просыпавшегося через сетчатое дно порошка, отличающееся тем, что оно содержит дополнительное сетчатое дно в виде решетки с отверстиями меньшего диаметра, чем у сетчатого дна, выполненного съёмным, установленное в реакторе для предотвращения засорения порошка крупными остатками неизмельченного материала, рубашку охлаждения накопительной ёмкости, выполненную из оцинкованного железа и облицованную теплоизоляционным материалом с низким коэффициентом теплопроводности, колебательную систему, обеспечивающую вибрацию диспергируемого материала, и при этом выполнено с возможностью контроля уровня жидкой инертной среды в реакторе, вибрации колебательной системы и частоты и длины импульсов напряжения и силы тока в электрической системе посредством числового программного управления» [71].

Недостаток данного способа получения мелкодисперсных материалов заключается в достаточно трудоёмком процессе извлечения эксикатора с рабочей жидкостью, а также адаптация установки для получения максимально чистых порошков, т.е. исключения влияния рабочих жидкостей на состав, размер и структуру получаемых МДМ.

Еще одним перспективным устройством для получения МДМ является данная установка [72]. Оборудование состоит из «диэлектрического сосуда с отверстием в нижней части для подачи рабочей жидкости, существует дополнительное днище из диэлектрического материала, оно изготовлено из параллельных прутков или призм, также используются пластинчатые электроды, они подключены к генератору импульсов. Устройство отличается тем, что для уменьшения напряжения пробоя межэлектродного промежутка оно содержит три пластинчатых электрода, подключенных к генератору импульсов параллельно, и снабжено подвижными диэлектрическими шторками, закрывающими

электроды, для регулирования плотности тока, причем средний электрод является катодом, а крайние – расходимыми анодами» [72].

К минусам этого технического изыскания следует отнести достаточно низкую производительность, это связано со статическим положением диспергируемых материалов; отсутствие стабильной работы и повышенное содержание оксидов, когда используется кислородсодержащая РЖ.

Известно устройство для диспергирования металлоотходов методом электрической эрозии [73]. Оно состоит из «сосуда из диэлектрического материала с крышкой и отверстием в нижней части для подвода рабочей жидкости, размещенное внутри сосуда дополнительное сетчатое днище, электроды, подведенные внутрь сосуда и подключенные к генератору электрических импульсов, отличающееся тем, что электроды имеют цилиндрическую форму и выполнены с возможностью вращательно-поступательного движения в направлении внутреннего объема сосуда, а сетчатое днище выполнено с цилиндрической поверхностью и размещено вблизи электродов, не препятствуя их перемещению [73]».

Недостатком данного приспособления является отсутствие возможности регулировки параметров оборудования, влияющих на состав, структуру и конечные свойства МДМ.

Для электродиспергирования металлоотходов свинцово-сурьмянистых сплавов используется установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводимых материалов. «Существует значительное множество разновидностей подобных установок, основными составляющими которых являются генератор электрических импульсов, сосуд-реактор, регулятор напряжения и реостат [74].

Реактор – это ёмкость для загрузки отходов сплавов в котором происходит ЭЭД. Регулятор напряжения предназначен для плавного изменения напряжения переменного тока. В качестве регулятора напряжения выступает автотрансформатор [74].

Генератор импульсов служит для формирования импульсов электроэнергии, подаваемых в межэлектродное пространство. Генератор импульсов состоит из блока управления и силового блока [74].

Блок управления предназначен для подачи сигналов управления зарядами и разрядами коммутатором, индикация рабочей частоты ГИ, изменения режимов и настроек в процессе работы. Он состоит из задающего генератора, выходных формирователей и блока питания [74].

В состав силового блока входит: выпрямитель, опорная батарея, зарядный коммутатор, рабочий накопитель, разрядный коммутатор [74].

Принцип работы генератора импульсов, следующий: персональный компьютер используется в качестве задающего импульсы генератора, благодаря специально разработанной программе и звуковой карте вырабатывают тактовые импульсы, частота которых может регулироваться и отображается индикатором рабочей частоты. Из этих импульсов формирователи создают сигналы управления зарядным и разрядным коммутаторами соответствующей частоты и амплитуды [34, 75]. Под воздействием сигналов управления зарядным тиристорным и разрядным тиристорным коммутаторами происходит их периодическое включение и выключение с частотой определяемой задающей генератором. В результате обеспечивается периодический заряд рабочего накопителя от питающей сети и его разряд в межэлектродный промежуток» [35].

Установка позволяет получать мелкодисперсные материалы методом электроэрозионного диспергирования фактически любых токопроводящих материалов. Размеры получаемых на установке мелкодисперсных материалов составляют от 1 нм до 1 мм [34, 76, 77].

Размер частиц диспергируемого материала и производительность процесса необходимо регулировать изменением напряжения на электродах, ёмкости конденсаторов и частоты следования импульсов [78]. Данное устройство позволяет понять основные принципы распределения



дисперсности, получить высокую производительность и снизить затраты на получение мелкодисперсных порошков [72].

Описанные выше установки представлены на рисунке 2.4

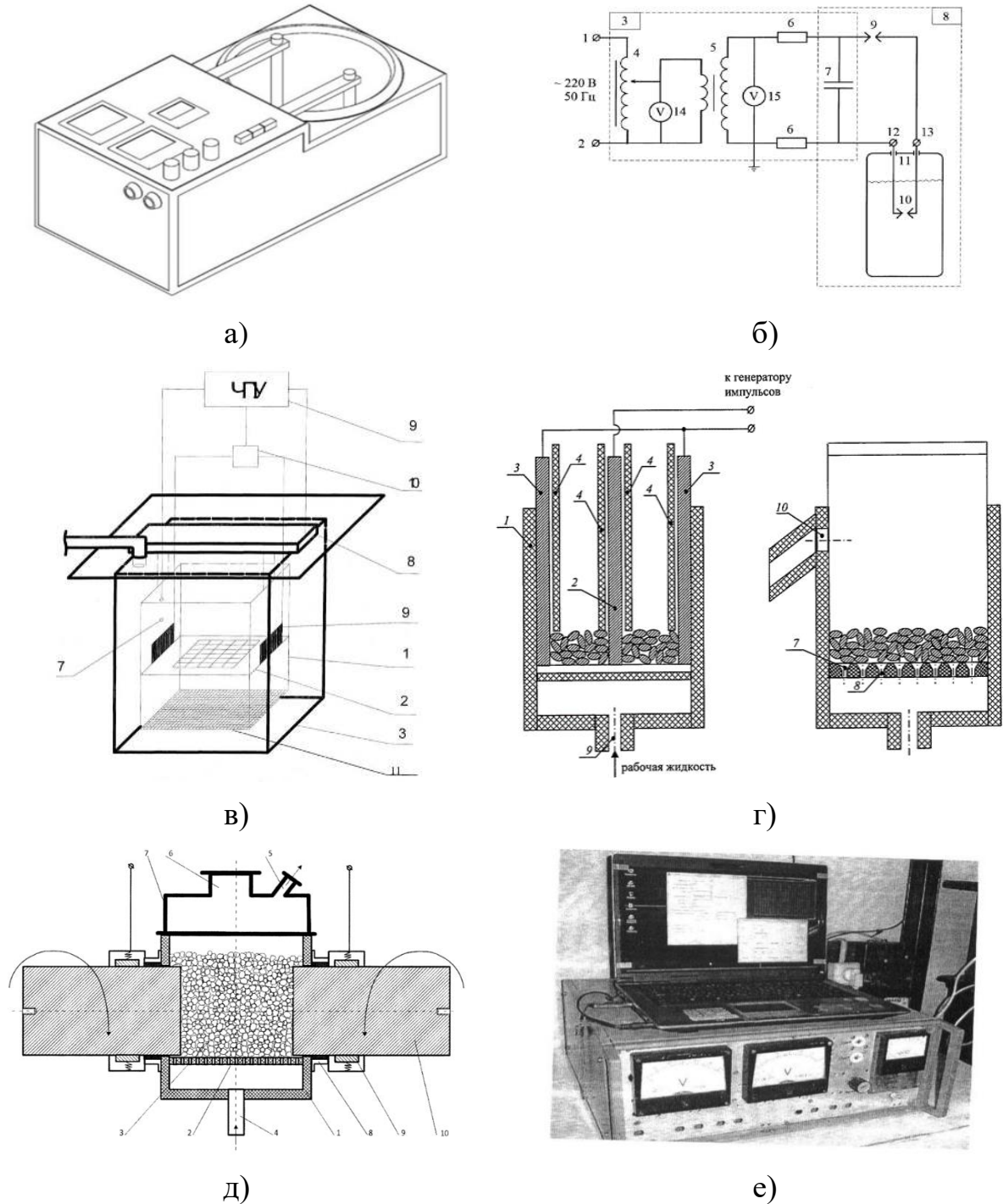


Рисунок 2.4 – Виды установок для электроэрозионного диспергирования, представленные в патентах на изобретение РФ: а) №210381; б) №2756189; в) №2545976; г) №2255837; д) №2614860; е) №2449859

Выбор оборудования для электроэрозионного диспергирования [74] обоснован возможностью регулировки параметров, влияющих на конечный состав, структуру и свойства получаемых мелкодисперсных материалов, а также возможностью быстро заменять и повторно использовать рабочие жидкости с различным составом.

Известно, что рабочая жидкость, в которой проводится процесс ЭЭД, существенно влияет на состав, структуру и свойства получаемых мелкодисперсных материалов, поэтому необходимо исследовать влияние рабочих жидкостей на процесс ЭЭД [73].

### **2.1.3 Рабочие жидкости, применяемые в процессе электроэрозионного диспергирования металлоотходов**

Электроэрозионную обработку проводят в реакторе (ванне), заполненной рабочей жидкостью (РЖ), наличие которой обеспечивает удаление продуктов эрозии из межэлектродного промежутка. В качестве РЖ применяются диэлектрические жидкости, такие как трансформаторное и веретенное масло, керосин и др. В частности, керосин применяется при прошивании отверстий малого диаметра, когда особую важность приобретает низкая вязкость среды. В ходе этого процесса увеличивается зольность и вязкость рабочей жидкости, вследствие чего требуется ее периодическая замена [74].

Рабочая жидкость в межэлектродном пространстве оказывает химическое и физическое воздействие на электроды, диспергируемый материал и продукты эрозии на всех стадиях электроэрозионного диспергирования. Вязкость рабочей жидкости на стадии формирования пробоя определяет время формирования мостика из токопроводящих частиц [75].

Процесс разложения РЖ, ее окисление и полимеризация, а также конденсация углеводородов, смолистых и асфальтовых сгустков (шлама) [31];

коллоидального кокса-сажи, частицы обрабатываемого материала происходит на стадии электрического разряда.

Химические элементы рабочей жидкости, испаряясь с поверхности электродов, взаимодействуют с окисными пленками, которые находятся на поверхностях электродов и образуют новые химические фазы [31]. Данные соединения обладают различной электропроводностью, термостойкостью и прочностью, при этом меняют тепловой баланс разряда и из-за чего протекание процесса электрической эрозии происходит быстрее. На поверхностях катода и анода пассивируются пленки – все это определяется свойствами рабочей жидкости [31].

Вязкость РЖ оказывает влияние на удаления продуктов эрозии и распада из межэлектродного пространства. При небольшом межэлектродном промежутке (МЭП) процесс удаления с увеличением вязкости РЖ ухудшается.

В нормальных условиях с увеличением вязкости увеличивается степень захвата продуктов эрозии и улучшается процесс их удаления [76].

РЖ охлаждает рабочую зону и препятствует оплавлению поверхности электродов и частиц диспергируемого материала. Следовательно, рабочая жидкость должна соответствовать следующим требованиям [36]:

- низкой электрической проницаемостью;
- минимальной коррозионной активностью к диспергируемым материалам;
- малой токсичностью;
- высокой стойкостью к возгоранию;
- хорошей фильтруемостью;
- высокой охлаждающей способностью;
- низкой испаряемостью;
- низкой стоимостью.

При ЭЭД широко применяются углеводородные жидкости различной вязкости, кислоты и сернистые соединения.

Керосин осветительный и дистиллированная вода отвечают вышеперечисленным требованиям. Керосин – бесцветное или светло-желтое вещество маслянистой консистенции с специфическим запахом, состоящее из углеводородов, получаемое путем перегонки или ректификации нефти. Для снижения содержания серы используется гидроочистка керосина с низкотемпературной сепарацией [77, 78].

Состав керосина обуславливается методом переработки нефти. В зависимости от этого его состав содержит следующие углеводороды [79]:

- предельные от 20 до 60 %;
- нафтеновые от 20 до 60 %;
- бициклические от 5 до 25 %;
- непредельные до 2 %;
- примеси сернистых и азотистых соединений.

Свойства керосина [79]:

- вязкость от 1,2 до 4,5 мм<sup>2</sup>/с (при + 20 °С);
- теплота сгорания от 42,9 до 43,1 МДж/кг;
- температура воспламенения 200...400 °С (в зависимости от давления среды);
- плотность от 0,78 до 0,85 г/см<sup>3</sup> (при + 20 °С);
- температура вспышки от 28 °С до 72 °С.

Стоимость керосина значительно ниже, чем бензиновое и дизельное топливо. Это обуславливает его широкое применение от ракетно-космического и авиационного оборудования до огненных уличных представлений (фаер-шоу) [78].

Из-за обширного спектра использования данного вещества, его свойства могут различаться. Существуют следующие виды керосина:

- авиационный, разработан для использования в качестве топлива на воздушном транспорте, как хладагент в теплообменных установках, для мойки и смазки деталей. К его преимуществам относят высокую температуру сгорания и хорошие противоизносные качества [60].

– ракетный, используется в качестве топлива и рабочего тела в гидравлической технике. Константин Циолковский в 1914 г. предложил использовать керосин в ракетной технике [60].

Данный вид топлива характеризуется высокими свойствами, химической стабильностью, стойкостью к окислению:

– технический керосин является сырьем для изготовления пропилена и этилена. Используется при обжиге стекла и фарфора, в качестве растворителя, для очистки стальных деталей от ржавчины;

– осветительный, как и следует из названия, используется в калильных и керосиновых лампах, бытовых примусах. Данный тип керосина отличается сгоранием без нагара и копоти [60].

Характеристики осветительного керосина в России нормируются ГОСТ [79]. Согласно ГОСТ, керосин осветительный (КО) выпускается четырех видов КО – 30, КО – 25, КО – 22, КО – 20.

Для всех видов нормируется одинаковое содержание серы S (по массе): не более 0,003 г/см<sup>3</sup> и кислотное число не более 1,3 % [36].

Температура вскипания у КО – 30 (+ 48 °С), у остальных видов + 40 °С.

Температура помутнения у всех видов осветительного керосина – 15 °С, кроме КО – 20 (– 12 °С). Плотность при температуре + 20 °С у КО – 30 составляет 790 г/см<sup>3</sup>, у КО – 25 и КО – 20 – 200 г/см<sup>3</sup>[79].

Все видов осветительного керосина различаются фракционным составом.

Универсальные характеристики керосина осветительного позволяют ему оставаться востребованным в различных областях промышленности и транспорта [80].

Поскольку в данном исследовании для проведения электроэрозионного диспергирования в качестве РЖ также используется дистиллированная вода, необходимо исследовать ее характеристики и методы получения [81].

Дистиллированная вода – это вода, очищенная от растворенных в ней минеральных солей, органических веществ и других примесей с

электропроводностью не более 0,43 мСм/м, соответствующая стандартам ГОСТ [82] и ГОСТ [83].

Дистиллированную воду получают методом дистилляции и обратного осмоса. В соответствии с новым ГОСТ [84], возможно применение метода деионизации для получения дистиллированной воды. Традиционный процесс дистилляции представляет собой выпаривание воды с ее последующей конденсацией.

Дистиллированная вода, применяемая в процессе диспергирования, обязана соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 2.1 [37].

Таблица 2.1 – Технические требования к дистиллированной воде

Наименование показателя	Норма
Массовая концентрация остатка после выпаривания, мг/дм <sup>3</sup> , не более	5
Массовая концентрация аммиака и аммонийных солей (NH <sub>4</sub> ), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,02
Массовая концентрация нитратов (NO <sub>3</sub> ), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,2
Массовая концентрация сульфатов (SO <sub>4</sub> ), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,5
Массовая концентрация хлоридов (Cl), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,02
Массовая концентрация алюминия (Al), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,05
Массовая концентрация железа (Fe), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,05
Массовая концентрация кальция (Ca), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,8
Массовая концентрация меди (Cu), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,02
Массовая концентрация свинца (Pb), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,05
Массовая концентрация цинка (Zn), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,2
Массовая концентрация веществ, восстанавливающих KMnO <sub>4</sub> (O), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,08
рН воды	5,4...6,6
Удельная электрическая проводимость при 20 °С, См/м, не более	5·10 <sup>-4</sup>

Получение дистиллированной воды методом обратного осмоса производят в установках с полупроницаемыми мембранами, поры которых под давлением пропускают молекулы воды, но задерживают гидратированные соли. Для получения дистиллированной воды может использоваться второй каскад осмотической мембраны, также необходимо тщательно проводить предварительную подготовку исходной воды [84].

Для получения дистиллированной воды в мембранных дистилляторах применяется прогрессивный метод, основанный на использовании нескольких этапов: микрофльтрация, сорбция, мембранное разделение и ионный обмен. Исходная вода проходит через несколько фильтров, которые установлены последовательно. Сначала она проходит через предварительные фильтры, затем через обратноосмотические мембраны, и, наконец, через деионизационные смолы, размещенные в сменных кассетах. Эти фильтры и смолы способны удалять взвеси и микрочастицы, а также различные примеси, такие как железо, органические вещества и свободный хлор. Более того, они способны удалять растворенные соли и микробиологические загрязнения. Таким образом, при помощи данной технологии достигается очистка воды и получение дистиллированной воды высокого качества [31].

Для того чтобы получить дистиллированную воду, востребованную в ряде производств, используют процессы ионного обмена или электродиализ.

Дистиллированную воду используют для корректировки плотности электролитов, разбавления концентратов различных жидкостей и антифризов.

Интегрированная система контроля электропроводности и своевременная замена доступных расходных материалов способствуют поддержанию постоянного качества очищенной воды [31].

В результате процесса электроэрозионного диспергирования металлоотходов удается получить мелкодисперсные материалы, в том числе из свинцово–сурьмянистых сплавов, которые могут быть применены в порошковой металлургии для получения сплавов и спечённых изделий.

Изучив материалы, методики и используемое для электроэрозионного

диспергирования оборудование, требуется провести анализ технологических особенностей диспергирования свинцово-сурьмянистых металлоотходов в двух рабочих жидкостях [85].

## 2.2 Теоретические предпосылки получения мелкодисперсных сплавов методом искрового плазменного сплавления

### 2.2.1 Существующие методы получения сплавов на основе мелкодисперсных частиц

Широкий диапазон возможностей при сплавлении свинцово-сурьмянистых сплавов обуславливает множество способов воздействия на порошковый материал. Различают такие методы получения сплавов, как сплавление без давления и сплавление под давлением (рисунок 2.5) [86].












Рисунок 2.5 – Схема методов сплавления мелкодисперсных материалов



Внешний вид установок для сплавления мелкодисперсных материалов и их недостатки представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Методы сплавления МДМ

Методы сплавления			
Вид сплавления	Сплавление сверхвысоким давлением	Горячее изостатическое сплавление	Термическое плазменное сплавление
Внешний вид установок			
Недостатки	Низкая интенсивность процесса, рост размера зерна	Низкая интенсивность процесса, рост размера зерна, нет возможности точного управления процессом	Изменение химического состава, пористость
Вид сплавления	ВЧ, СВЧ сплавление	Горячее прессование	Реакционное сплавление
Внешний вид установок			
Недостатки	Высокая пористость	Неравномерное распределение плотности заготовки	Неоднородность структуры и химического состава
Вид сплавления	Искровое плазменное сплавление	Атмосферное сплавление	Сплавление высоким давлением газа
Внешний вид установок			
Недостатки	Изменение фазового состав, и невозможность, для некоторых материалов, обеспечить пористую структуру	Остаточная пористость заготовки	Нет возможности точного управления процессом

В таблице 2.3 приведено сравнение основных характеристик традиционных методов сплавления и технологии искрового плазменного сплавления (ИПС) [87].

Таблица 2.3 – Основные параметры традиционных технологий сплавления материалов [38]

Методы Параметры	Атмосферное спекание	Горячее прессование (горячее изостатическое прессование)	ИПС (искровое плазменное сплавление)
Давление	Нет	Высокое	Среднее
Скорость нагрева	Низкая	Средняя	Низкая, средняя, высокая
Продолжительность процесса спекания	Высокая	Высокая	Низкая
Возможность точного управления процессом нагрева	Низкая	Средняя	Высокая

Таким образом, метод, который лежит в основе технологии искрового плазменного сплавления (ИПС), обеспечивает ей такие преимущества, как сниженное времени продолжительности процесса сплавления, возможность контроля и управления параметрами сплавления, такими как температура сплавления, время изотермической выдержки, скорость нагрева, давление и другие [88].

Благодаря использованию ИПС, процесс сплавления становится более эффективным и экономичным. Большая скорость проведения процесса сплавления позволяет сократить время производства и увеличить производительность. Кроме того, точный контроль и управление параметрами

сплавления позволяет достичь высокой степени повторяемости и качества получаемых изделий.

Технология ИПС также способствует снижению затрат на энергию и сырье. За счет более эффективного использования тепла и более короткого времени обработки, требуется меньше энергии для проведения сплавления. Кроме того, возможность точного контроля параметров сплавления позволяет оптимизировать использование сырья и минимизировать потери материала.

Таким образом, технология ИПС является более выгодной и перспективной в сравнении с традиционными методами сплавления, благодаря своим преимуществам в сокращении времени процесса, точном контроле параметров и экономической эффективности [38].

Сплавление мелкодисперсных материалов без давления (реакционное или атмосферное) не способно обеспечить требуемые для конечного сплава свойства, т.е. существующие методы увеличивают время кристаллизации, не влияют на пористость и не сдерживают рост зерна, что является для коррозионностойких сплавов нежелательным, т.к. напрямую влияют на конечные свойства сплава [89].

Газовое сплавление МДМ под давлением способно обеспечить снижение пористости получаемых заготовок, оказать незначительное влияние на рост зерна. Однако существенным недостатком этих способов является сильная зависимость от качества газовой капсулы, в которой производится сплавление, мельчайшие трещины и несплошности на сварных соединениях приводят к проникновению аргона в капсулу, что может являться причиной газовой пористости и брака прессовок [90].

Из методов сплавления наиболее перспективным в плане обеспечения низко пористой мелкозернистой структуры является искровое плазменное сплавление [91].

### **2.2.2 Теоретические особенности получения сплавов на основе мелкодисперсных частиц методом искрового плазменного сплавления**

Установки для быстрого электромеханического сплавления материалов получили существенное развитие в Японии в 1966 году благодаря работам К. Inoue. Однако на момент создания данная технология не нашла широкого применения по ряду причин, в основном экономического толка. Повторно интерес к данному вопросу вспыхнул в последние годы в связи с развитием нанотехнологий [92].

Технология искрового плазменного сплавления (ИПС) – основана на пропускании через сплавляемый материал мощных прямоугольных импульсов постоянного тока, что, помимо резистивного нагрева, приводит к активации поверхности порошка вследствие образования в зазорах искровой плазмы [93].

Процессы искрового плазменного сплавления изучались такими учеными, как Хасанов О.Л., Булат Л.П., Пшенай-Северин Д.А., Нефедова И.А., Новотельнова А. В., Гуревич Ю.Г., Дудина Д.В., Н.З. Ляхов, Мали В.И., Анисимов А.Г., Батаев В.А., Панин С.В., Крижановский В.В., Аненков Ю.М., Акарачкин С.А., Ивашутенко А.С., Агеев Е. В., Агеева Е.В., Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Ковалев Д.Ю., Щукин А.С., Вадченко С.Г., Симоненко М.П., Смирнов А.В., Каченюк М.Н., Портнова Е.Н., Кессель Х.У., Kim J.S., Choi H.S., Lee J.K., Kwon Y.S., Grasso S., Sakka Y., Maizza G., R. Pero, F. De Marco, T. Ohmura и др.

Исследования процесса искрового плазменного сплавления проводились в следующих организациях: БелГУ (Белгород), ННГУ имени Н.И. Лобачевского (Нижний Новгород), Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов (Пермь), Пермский национальный исследовательский политехнический университет (Пермь), Московский политехнический университет (Москва), ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), ВИАМ (Москва), Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

(Черноголовка), Курганский государственный университет (Курган), Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Санкт-Петербург), Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (Санкт-Петербург), Юго-Западный государственный университет (Курск), университет ИТМО (Санкт-Петербург), ИГиЛ СО РАН (Новосибирск), НГТУ (Новосибирск), ИФПМ СО РАН (Томск), Томский политехнический университет (Томск), FCT Systeme GmbH (Германия), Queen Mary, University of London (Англия), National Institute for Materials Science (Япония), Politecnico di Torino (Италия), Alemnis AG (Швейцария).

Искровое плазменное сплавление (ИПС) – это усовершенствованный метод порошковой металлургии, использующий электрический ток и давление для синтеза традиционных или новых материалов. ИПС привлекает большое внимание из-за замедления роста зерен и почти полного уплотнения получаемых материалов, сочетающих полезные свойства входящих в состав компонентов [94].

Метод ИПС ближе всего к распространённой технологии горячего прессования, однако, в отличие от нее, в методе ИПС пресс-форма и прессуемый порошок нагреваются с помощью электрического тока. Подача электроэнергии осуществляется от специального генератора импульсов постоянного тока, параметры которого (длительность, амплитуда, форма) могут изменяться оператором. В результате пропускания электрического тока происходят частичный нагрев границ между зёрнами прессуемого порошка и образование электрического поля с эффектом плазмы. Основными параметрами, контролирующими микроструктуру материала, являются давление прессования, максимальная температура и продолжительность выдержки [95].

Быстрый нагрев консолидируемого материала позволяет снизить время плавления, таким образом есть возможность контролировать увеличение размеров частиц порошка при консолидации. Применение этого подхода

способствует формированию сплавов с высокой плотностью, приближенной к теоретическому значению [38, 96].

Принципиальная схема работы установки для искрового плазменного сплавления порошковых материалов представлена на рисунке 2.6.

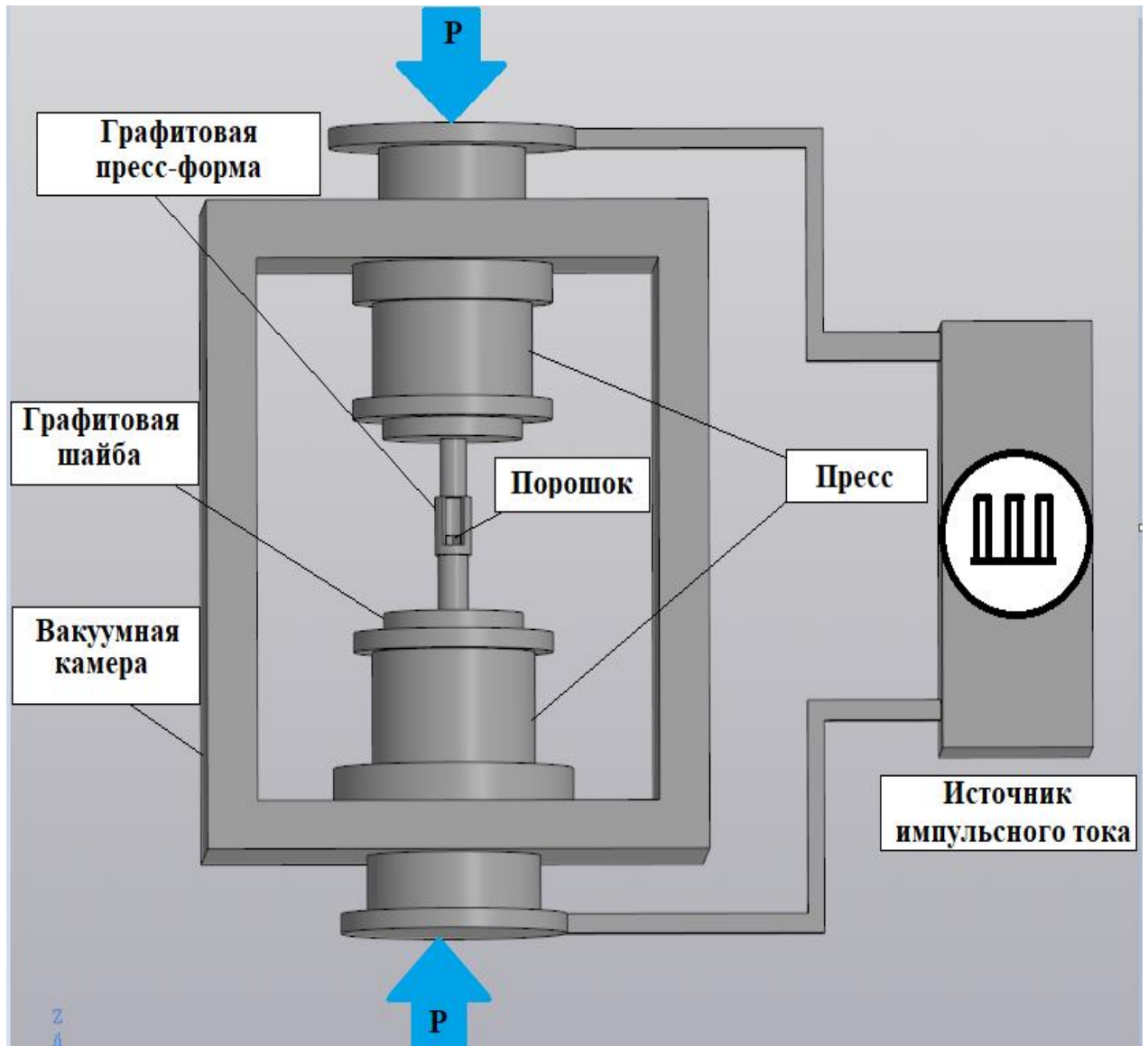


Рисунок 2.6 – Схема работы установки для искрового плазменного сплавления порошковых материалов

Процессы, протекающие в пресс-форме в ходе искрового плазменного сплавления изображены на рисунке 2.7.

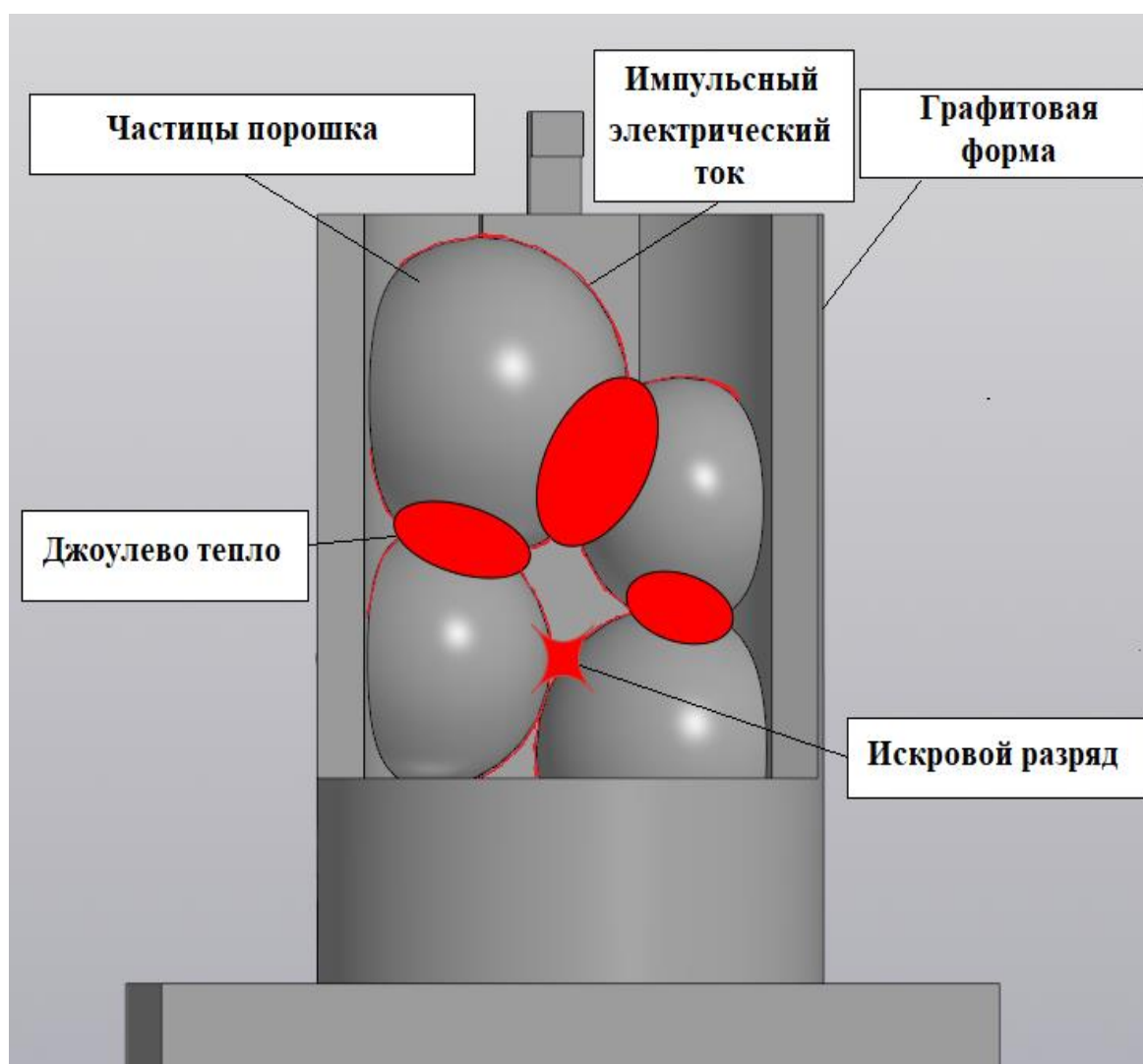


Рисунок 2.7 – Процессы, протекающие в пресс-форме в ходе искрового плазменного сплавления

Когда МДМ сплавляются под высоким давлением, они уплотняются. Это осуществляется за счет снижения размера пор между частицами порошкового материала. При сплавлении МДМ, из-за поверхностного натяжения, на сферические частицы действуют как внутренние, так и внешние силы – всё это вызывает диффузионное перемещение массы вещества. Диффузия развивается по определенным маршрутам, их определяют механизмы сплавления. В самом простом случае, где происходит свободное сплавление однофазной системы, и температура при этом неизменна, можно выделить шесть механизмов, которые производят сплавление МДМ (рисунок 2.8) [38, 97].

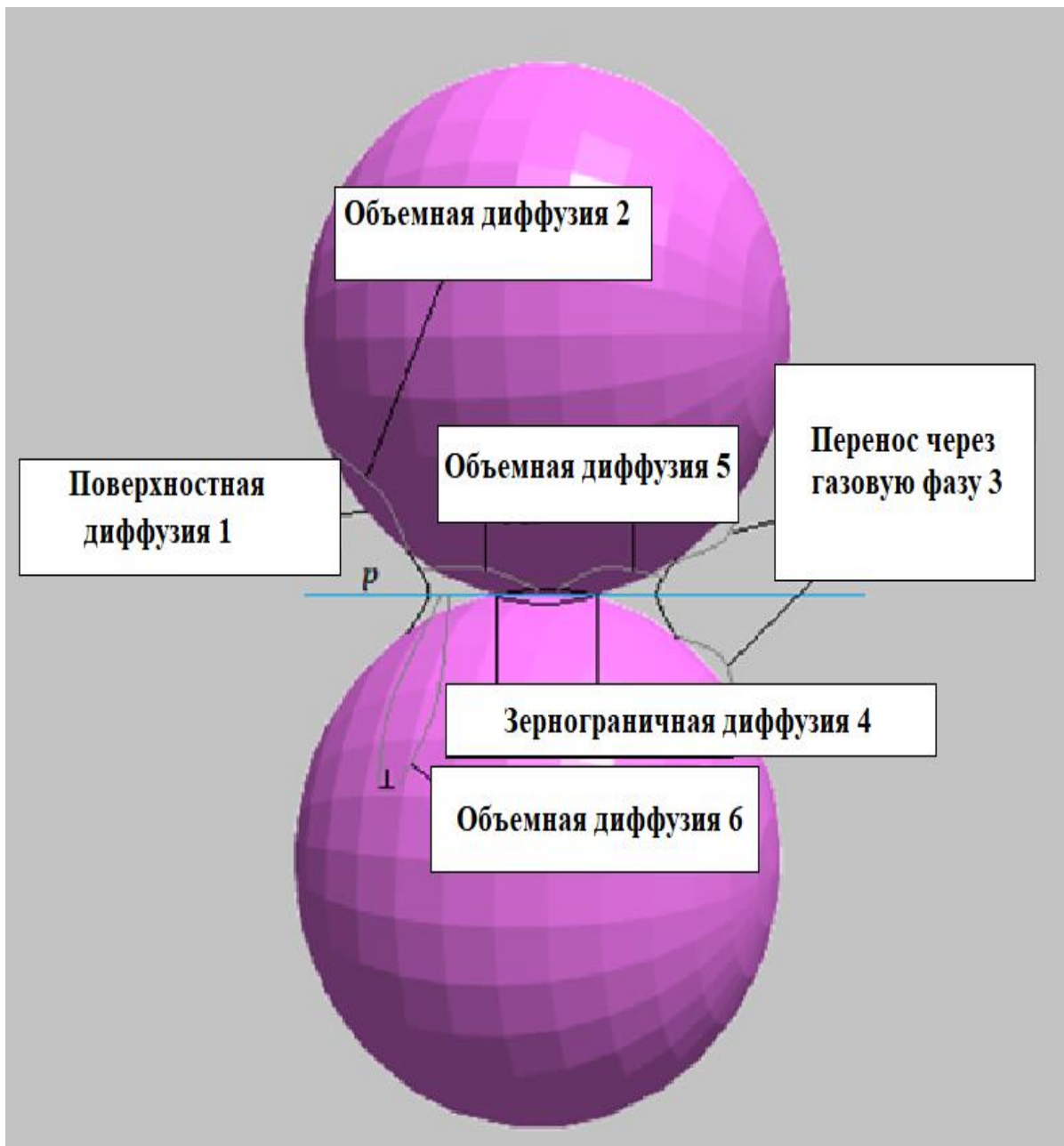


Рисунок 2.8 – Схематическое изображение механизмов сплавления

За уплотнение сплаваемого материала отвечают механизмы, в которых процесс диффузии стремительно распространяется с границ раздела двух частиц (4, 5) или с дислокаций в области шейки (6). Если граница и дислокации вдруг исчезнут из процесса по какой-либо причине, то уплотнение материала остановится несмотря на то, что рост шейки может продолжиться [38, 98].

В таблице 2.4 представлено описание механизмов сплавления на основе рисунка 2.8 [38].



Таблица 2.4 – Описание механизмов сплавления

№	Путь переноса материи	Источник материи	Сток материи
1	Поверхностная диффузия	Поверхность	Шейка
2	Объемная диффузия	Поверхность	Шейка
3	Перенос через газовую фазу	Поверхность	Шейка
4	Зернограничная диффузия	Граница между зернами	Шейка
5	Объемная диффузия	Граница между зернами	Шейка
6	Объемная диффузия	Дислокации	Шейка

Выделяют три стадии сплавления порошковых материалов, они представлены на рисунке 2.9.



Рисунок 2.9 – Стадии сплавления порошковых материалов

На рисунке 2.10 представлены возможные положения контуров профиля шейки перемещения массы. Принято считать, что, когда профиль шейки

распространится до внешней линии, образуется цилиндр, движущая сила в котором станет равной нулю.

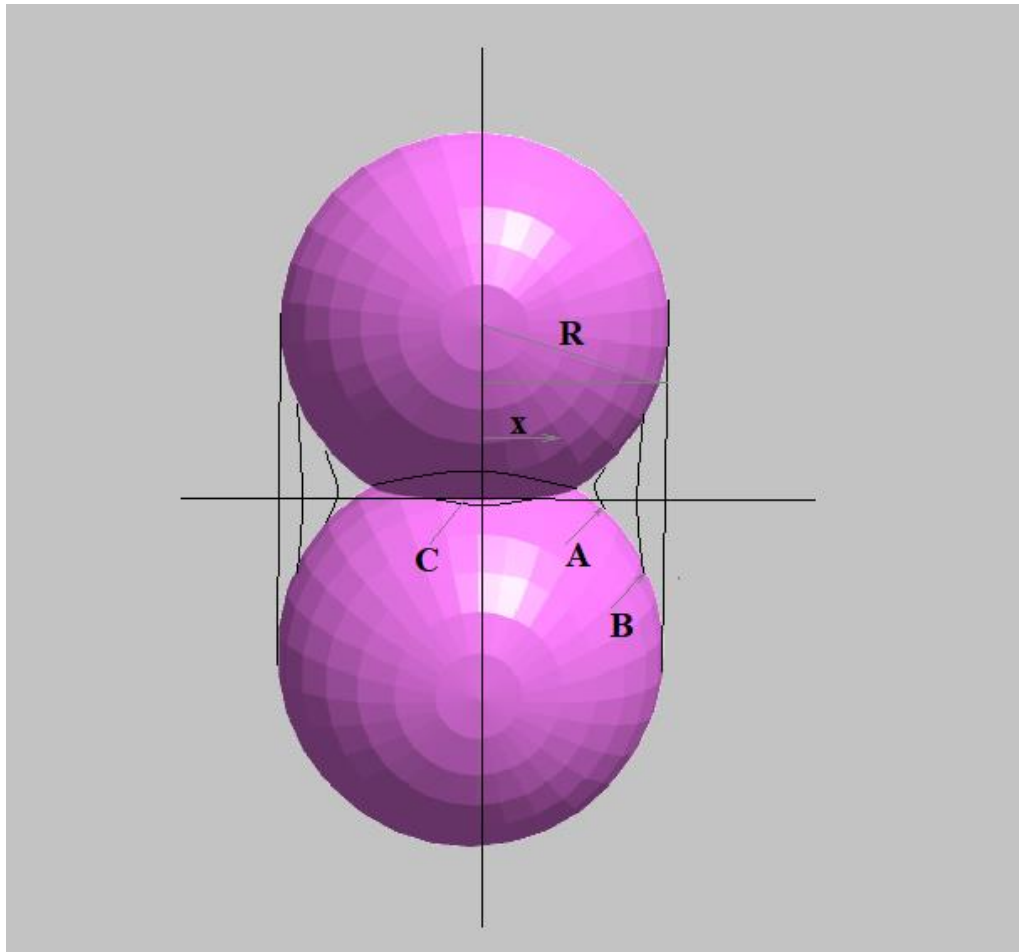


Рисунок 2.10 – Схематическое изображение контакта двух сферических частиц при сплавлении

В начале сплавления отличие кривизны между двумя точками А и В для поверхностной диффузии двух сфер выражается [38]:

$$K_1 = \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{x} + \frac{2}{a}\right)\left(1 - \frac{x}{a}\right), \quad (2.3)$$

где  $\rho$  – радиус кривизны;

$x$  – радиус диска контакта двух частиц;

$a$  – радиус частиц, при этом величина  $K_1 \geq 0$ .

Преимущества метода искрового плазменного сплавления заключаются в высокой интенсивности нагрева, регулируемой степени

давления и низкой продолжительности процесса – все эти преимущества обеспечивают эффект подавления роста зерна в получаемых сплавах. Данный метод может применяться для сплавления свинцово-сурьмянистых электроэрозионных мелкодисперсных частиц [98].

### 2.3 Выводы по главе 2

1. Электроэрозионная обработка металлов и сплавов электрической эрозией основана на эффекте расплавления и испарения микропорций материала под тепловым воздействием импульсов электрической энергии [28]. Электроэрозионное диспергирование, как один из подвидов электроэрозионной обработки, позволяет получать металлический порошок из любых токопроводящих металлических отходов. Исходя из многообразия методов и лабораторных установок для электроэрозионного диспергирования следует, что этот процесс позволяет производить малотоннажную, энергоэффективную и относительно экологически чистую переработку металлов и сплавов. Помимо этого, способ ЭЭД является малооперационным и не требует дополнительного рафинирования. Продуктом процесса ЭЭД является шихта в виде металлического порошка с заранее известными свойствами. Теоретические основы данного метода датируются концом XVIII века, однако на сегодняшний день отсутствуют какие-либо научно-технические изыскания, связанные с переработкой изделий из сплава  $SSu3$  в мелкодисперсные материалы с помощью электроэрозионного диспергирования, ЭЭД может быть использован для получения свинцово-сурьмянистых мелкодисперсных материалов.

2. В ходе исследования разработан способ получения, методом электроэрозионного диспергирования металлоотходов свинцово-сурьмянистого сплава  $SSu3$ , мелкодисперсных материалов пригодных для промышленного применения в двух рабочих средах.

3. Искровое плазменное сплавление мелкодисперсных частиц обладает целым рядом преимуществ, в состав которых входит высокая интенсивность нагрева, регулируемая величина давления и низкая продолжительность процесса – все эти достоинства обеспечивают эффект подавления роста зерна в получаемых сплавах. Данный метод может применяться для получения коррозионностойких сплавов из свинцово-сурьмянистых электроэрозионных мелкодисперсных частиц.

4. Разработан способ получения новых свинцово-сурьмянистых сплавов методом искрового плазменного сплавления из мелкодисперсных электроэрозионных материалов.

5. Для решения поставленных задач требуется использовать современные методы испытаний и исследований, представленные в главе 3.

### Глава 3. Материалы, оборудование, методики получения и исследования мелкодисперсных материалов

#### 3.1 Технологические особенности процесса электроэрозионного диспергирования свинцово-сурьмянистых металлоотходов

Получение мелкодисперсных порошковых материалов из отходов свинцово-сурьмянистого сплава  $ССуЗ$  производилось на экспериментальной установке для электроэрозионного диспергирования [74]. Внешний вид рабочего места для электроэрозионного диспергирования представлен на рисунке 3.1.

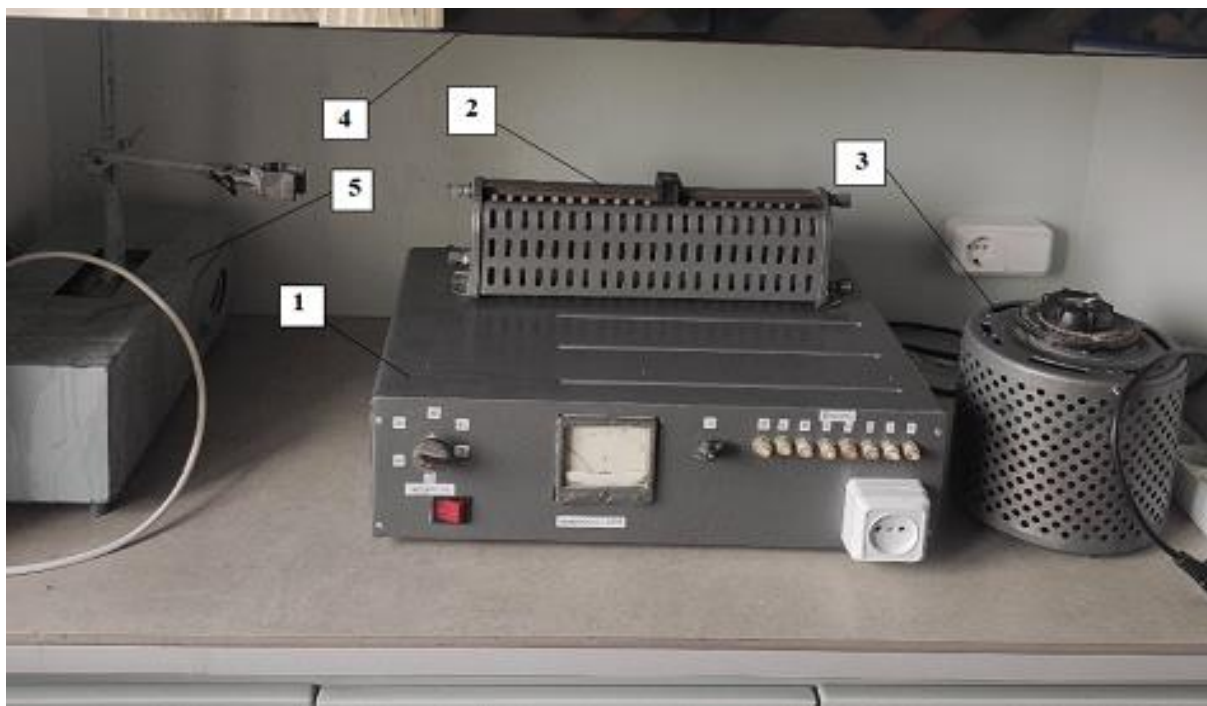


Рисунок 3.1 – Экспериментальная установка для электроэрозионного диспергирования: 1 – генератор электрических импульсов; 2 – реостат; 3 – регулятор напряжения; 4 – вытяжной шкаф; 5 – встряхиватель

Генератор импульсов – 1, позволяет произвести варьирование таких параметров как частота следования импульсов и ёмкость разрядных конденсаторов, которые оказывают влияние на производительность процесса

ЭЭД и на размер получаемых мелкодисперсных материалов. С помощью реостата – 2, можно варьировать параметры сопротивления установки, уменьшая или увеличивая таким образом силу, выходящего на электроды электрического тока. Регулятор напряжения – 3, позволяет варьировать напряжение, подаваемое на электроды, величина которого, в свою очередь, оказывает влияние на размер получаемых частиц [99].

Процесс получения мелкодисперсных материалов в установке для ЭЭД производится в 4 этапа по следующей схеме (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 – Схема получения мелкодисперсных материалов методом электроэрозионного диспергирования

Так как свинцово-сурьмянистые соединения токсичны, и с поверхностями рабочих жидкостей часто выделяются взрывоопасные газы, (например, водород), существует обоснованная необходимость удаления опасных газов посредством вытяжного шкафа – 4, а также периодическая вентиляция лабораторных помещений [100].

В случае, когда процесс диспергирования идет нестабильно, и измельченные металлоотходы привариваются друг к другу, для обеспечения автоматизации в цепь включается встряхиватель – 5, который, совершая возвратно-поступательные фрикционные движения, изменяет положение электродов относительно друг друга, разрывает соединение металлоотходов с электродами и позволяет продолжить процесс диспергирования без помощи оператора установки [101].

Для разработки процесса получения МДМ методом ЭЭД, необходимо исследовать технологию получения металлических порошков из промышленно применяемого свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ.

Первый этап получения свинцово-сурьмянистых порошковых материалов методом ЭЭД включает в себя мойку и сушку отходов металлического лома, монтаж электродов и загрузку рабочей диэлектрической жидкости. Технология зависит от того, какими характеристиками обладают металлоотходы и в каких сферах промышленного производства они применяются. Так как основной областью применения свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ является производство аккумуляторных электродов, соответственно и лом представляет собой электродные пластины, вывода АКБ с частичками активной свинцовой массы и остатками электролита [102].

На стадии подготовки металлоотходов свинцово-сурьмянистый лом подвергают промывке технической водой ГОСТ [103]. Данная вода используется на предприятиях по переработке сырья. Техническая вода может отличаться по своим физико-химическим свойствам (замутненность, наличие растворенных солей, наличие осадка и взвешенных нерастворимых частиц,

количество растворенных в воде газов). Использование воды первого цикла допустимо повторно, до определенной степени загрязненности [104].

Далее металлоотходы требуется подвергнуть процессу десульфатации оксидно-сульфатной фракции. Для этого важно учитывать, что разбавленные растворы серной кислоты, включая электролиты, являются высоко агрессивными. Поэтому необходимо проводить нейтрализацию электролита самым быстрым способом из возможных [40]. Обычно процесс десульфатации оксидно-сульфатной фракции осуществляется с помощью каустической или кальцинированной соды [11]. Нейтрализация электролита происходит благодаря реакциям между  $H_2SO_4$  и нейтрализующими агентами. Широкое применение нашли кальцинированная сода  $Na_2CO_3$ , каустическая сода  $NaOH$ , известь  $CaCO_3$  или гидроксид кальция  $Ca(OH)_2$  [11]. Меньший расход на нейтрализацию серной кислоты обеспечивает использование каустической соды, однако выбор нейтрализующего агента следует осуществлять, учитывая его доступность и стоимость [11]. Процесс нейтрализации электролита с использованием известкового молока проходит с выделением тепла и образованием нерастворимого в воде соединения – сульфата кальция. Очищение воды после нейтрализации занимает порядка 2...3 часов. Очищенную от металлических примесей воду можно сливать в ливневую канализацию [105]. Шлам от отработанного электролита, а также образовавшийся при нейтрализации сульфат кальция, необходимо высушить и складировать в месте для сбора отходов. Завершение нейтрализации проверяют с помощью раствора индикатора (метилоранж), который при нейтральном растворе окрашен в желтый цвет, а в кислотном – в красный [41].

В конце работы уборка рабочего места обязательна, все инструменты, материалы и приспособления должны быть разложены по своим местам. «В случае проливов серной кислоты на пол ее следует немедленно нейтрализовать, посыпать известью, убрать лопатой, а затем тщательно промыть это место сильной струей воды. При попадании кислоты на одежду ее необходимо смыть обильной струей воды, нейтрализовать 2...3% раствором



соды и снова промыть водой. При необходимости сдать спецодежду на санобработку и принять душ» [41].

Рабочим, которые участвуют в нейтрализации электролита, необходимо уметь оказывать первую медицинскую помощь при ожогах кожи кислотой, а именно: требуется разрезать и осторожно удалить клочки одежды, обработать поврежденный участок кожи водой, проточной струей воды удалить остатки электролита с кожи, следующим этапом становится накладывание примочки с раствором пищевой соды [41].

После стадии десульфатации необходимо повторно очистить свинцово-сурьмянистый лом технической водой.

После этого осуществляется измельчение выработавших ресурс аккумуляторных пластин, с целью обеспечения компактной загрузки большего количества материалов в реактор, а также более плотного их примыкания и создание за счет этого большего количества пятен возможного электрического контакта на поверхности металлоотходов, что позитивно сказывается на стабильности и производительности процесса электродиспергирования металлоотходов. Лом свинцово-сурьмянистого сплава достаточно мягок, поэтому измельчение можно проводить с использованием обычных металлических ножниц [106].

Взвешивание содержимого производится с помощью электронных весов модель ВК – 1500.1.

Измельченные металлоотходы загружаются в реактор. Далее производится монтаж электродов. Монтаж электродов включает в себя совокупность действий, направленных на получение из изделий промышленного применения, в случае с ломом свинцово-сурьмянистых сплавов – пластин кислотных аккумуляторов, электропроводящих контактов [107].

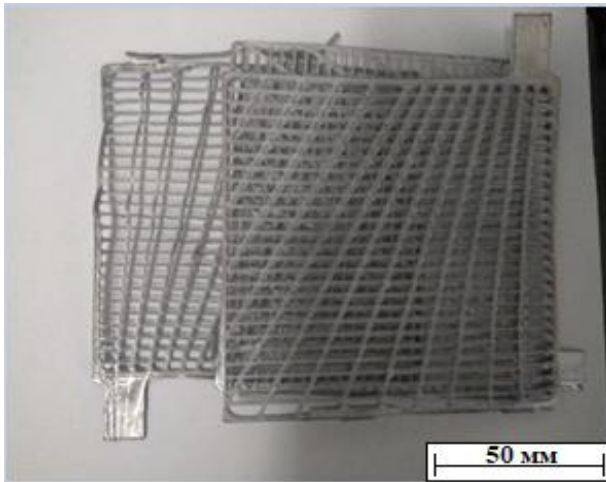
От свинцово-сурьмянистых решеток кислотных аккумуляторов, фрезой отделяются токоотводы, концы которых монтируются в электропроводящие зажимы, подключенные к генератору импульсного напряжения установки для

электроэрозионного диспергирования. Места контактов электродов и электропроводящих зажимов изолируются в соответствии с ГОСТ [42].

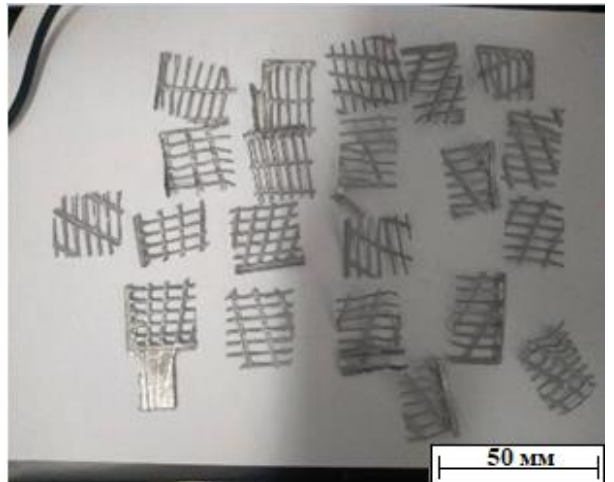
Далее реактор установки заполняется рабочей жидкостью таким образом, чтобы весь загруженный свинцово-сурьмянистый лом, включая электроды, оказался погруженным в диэлектрическую среду полностью и обеспечивал безопасный барьер газовой среды от электрических искр, образующихся в ходе диспергирования. В данном исследовании рассматривается процесс электродиспергирования в двух рабочих жидкостях – воде дистиллированной и керосине осветительном [108]. Необходимость проводить исследование в двух рабочих жидкостях объясняется поиском зависимостей конечных свойств мелкодисперсных материалов, получаемых методом электрической эрозии, от диэлектрической среды, в которой проводится процесс ЭЭД. Так как в дистиллированной воде в значительной степени присутствует кислород, следует сделать вывод, что в полученных в данной среде порошковых материалах будут присутствовать фазы оксидов, которые могут оказать существенное влияние на свойства сплавов, произведенных на основании этих частиц [109]. В осветительном керосине присутствует углерод, который также может оказывать влияние на конечные свойства сплавов, несмотря на то, что в современной литературе такие соединения, как карбид свинца и карбид сурьмы относят к лишь гипотетически возможным химическим соединениям [43].

Дело в том, что свинец, как и сурьма, не образуют с элементарным углеродом химических соединений даже при сверхвысоких температурах взаимодействия. Современная литература по карбиду свинца практически отсутствует. Тем не менее, присутствие свободного углерода, как и различных солей, в составе которых взаимодействуют углерод с кислородом, может оказывать влияние на эксплуатационные характеристики сплавов, полученных на основе электроэрозионных мелкодисперсных частиц [110].

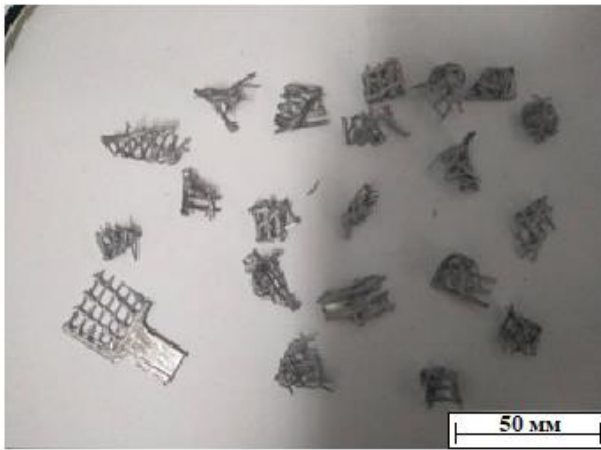
Первый этап электроэрозионного диспергирования представлен на рисунке 3.3 [43].



а)



б)



в)



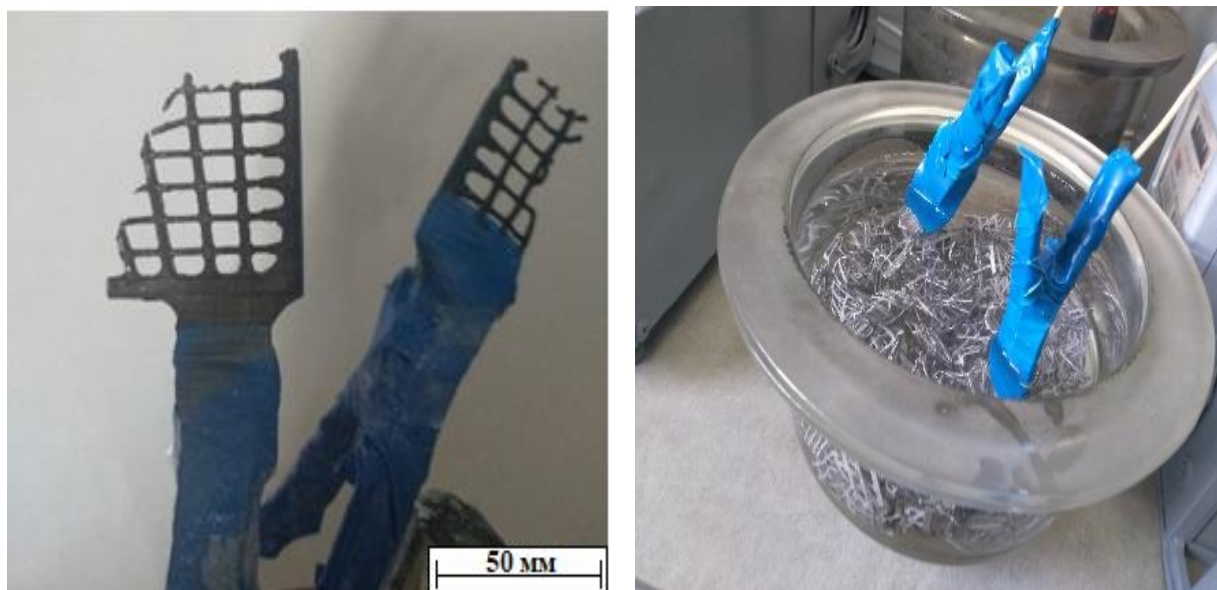
г)



д)



е)



ж)

з)

Рисунок 3.3 – Подготовительный этап процесса ЭЭД: а) исходный материал; б) нарезка пластин; в) скручивание металлоотходов; г) взвешивание отходов без учета электродов; д) взвешивание отходов с учетом электродов; е) загрузка отходов в реактор; ж) монтаж электродов; з) заполнение реактора рабочей жидкостью

Второй этап электроэрозионного диспергирования включает в себя выбор параметров работы установки, таких как напряжение на электродах, ёмкость разрядных конденсаторов и частота следования импульсов. Известно, что именно эти параметры влияют на производительность процесса получения металлического порошка, а также на его дисперсность [36].

Напряжение, приходящее на электроды, регулируется положением регулятора напряжений и реостата, изменение ёмкости происходит за счет изменения количества подключаемых к генератору импульсов конденсаторов, а частота следования импульсов регулируется диммером [43].

При подаче электрической энергии в генераторно-импульсную установку происходит запуск процесса накопления в ёмкостных конденсаторах зарядов электрического тока, после этого напряжение на электродах возрастает и происходит пробой рабочей жидкости. Из катода, на который обеспечивается подача этих зарядов, выходит электрический заряд,

который устремляется к аноду, образуя при этом цепочку разряда, соединяющую по пути наименьшего сопротивления межэлектродный промежуток. В зоне разряда под действием высоких температур происходит нагрев, расплавление и частичное испарение материала. Для получения высокой температуры в ограниченной области малого объема требуется большая концентрация энергии [44].

На фотографии (рисунок 3.4) представлен процесс ЭЭД в реакторе, роль которого выполняет эксикатор. В эксикаторе представлено, как в ходе ЭЭД в рабочей жидкости образуется суспензия порошкового материала, состоящая из свинцово-сурьмянистого порошка. На фотографии красным цветом выделена область, на которой в данный момент происходит пробой диэлектрической жидкости электрическим импульсом, в этом и заключается процесс электрической эрозии исходного материала [43].



Рисунок 3.4 – Процесс электроэрозионного диспергирования

На третьем этапе осуществляется выгрузка оставшихся отходов, которые используются повторно для получения порошка. Рабочая жидкость с частицами порошка, осевшими на дно эксикатора, переливается в посуду с большой площадью поверхности дна, где отстаивается суспензия для снятия осадка в виде порошка [43]. Для интенсификации процесса используют центрифугирование. Рабочую жидкость следует использовать повторно [111].

На рисунке 3.5 представлены электроды подверженные эрозии.

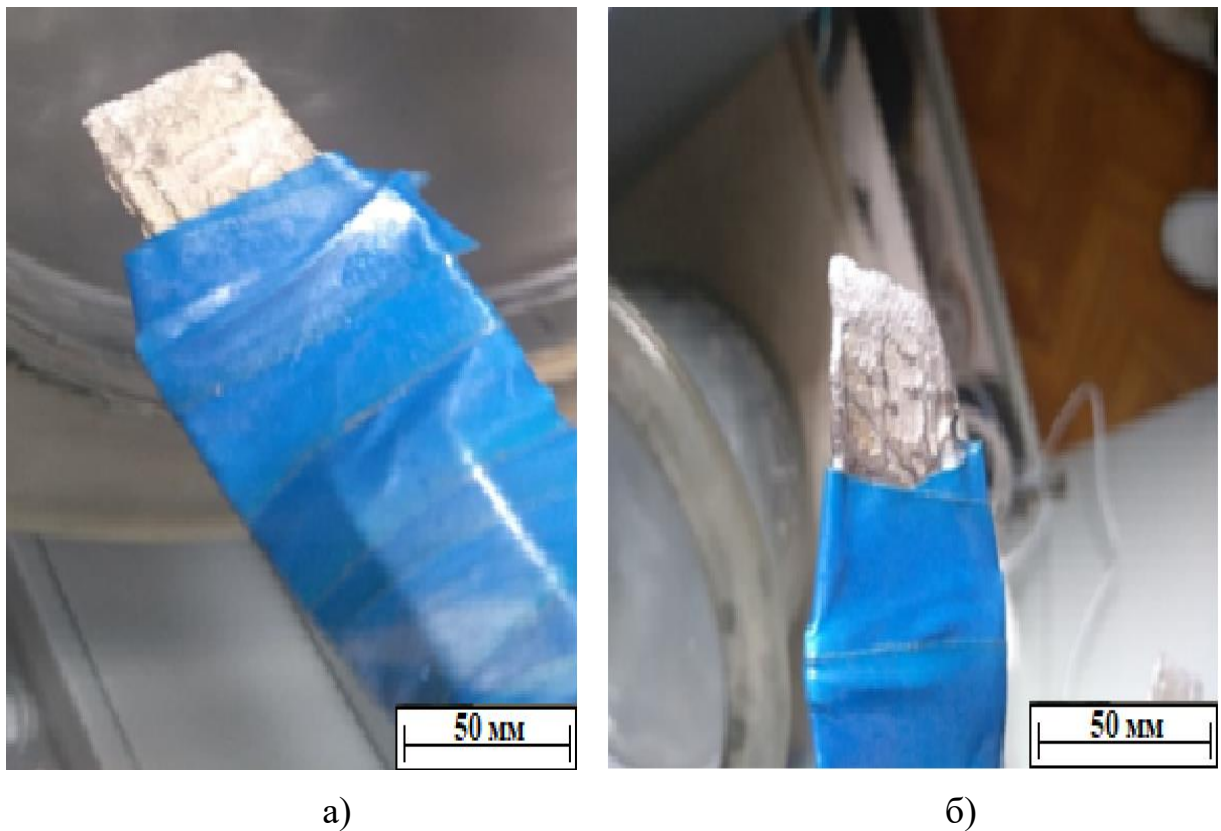
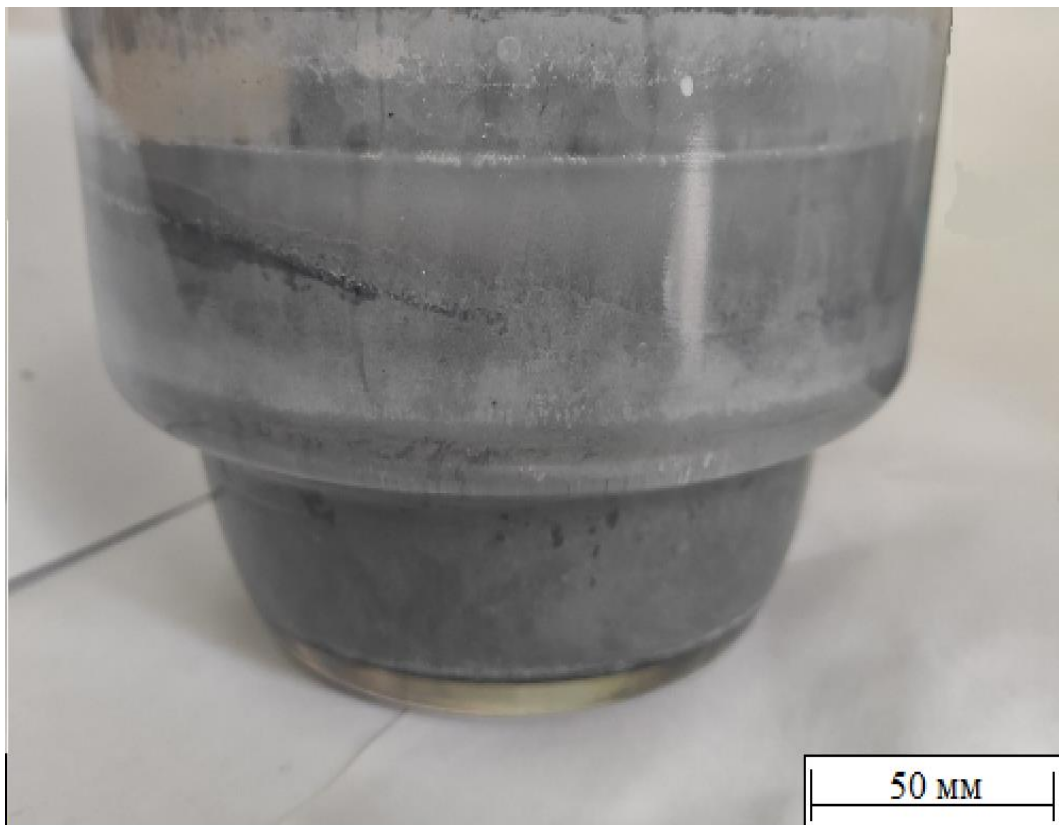


Рисунок 3.5 – Эрозия электрода в процессе ЭЭД: а) электрод до ЭЭД;  
б) электрод после ЭЭД

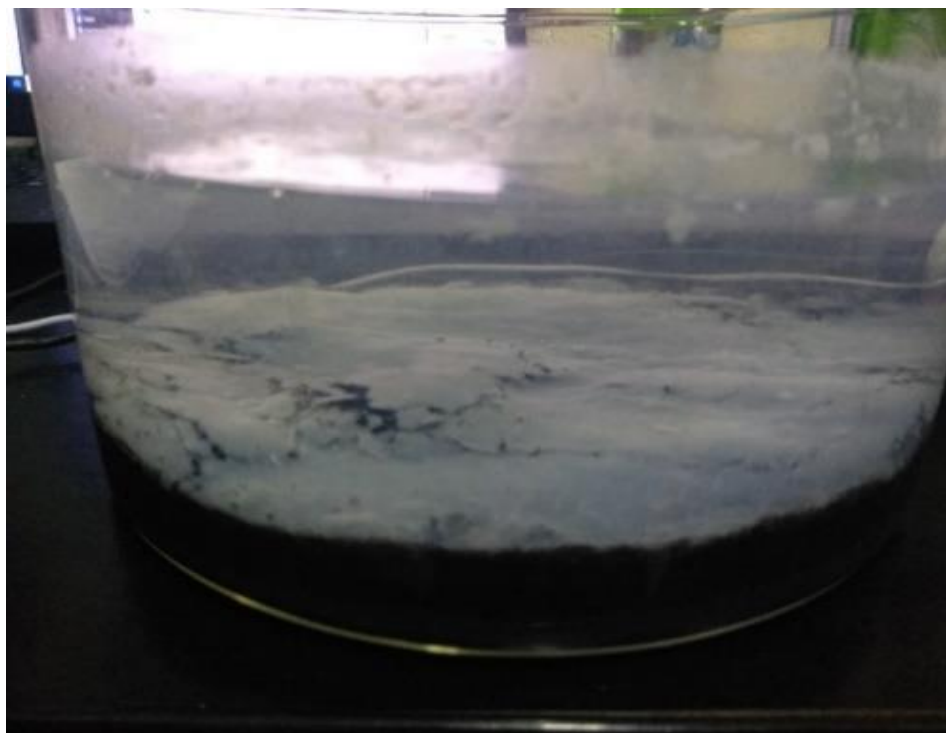
На рисунке (3.6 а) представлены извлеченные непродиспергировавшиеся металлоотходы, пригодные для последующей переработки в новом цикле диспергирования.



a)



b)



в)

Рисунок 3.6 – Технологический процесс получения свинцово-сурьмянистых МДМ, на 3 этапе: а) выгрузка непереработанных отходов из реактора; б) отстой суспензии; в) удаление дистиллированной воды

Также на рисунке (3.6 б) изображена фотография, полученная в ходе диспергирования суспензии. В процессе отстаивания раствор расслаивается на рабочую жидкость и металлические частицы, выпадающие в осадок (рисунок 3.6 в). Рабочую жидкость извлекают погружным насосом или любым приспособлением, создающим разрежение и вытягивающим через шланг рабочую жидкость, не затрагивая при этом осевший на дно слой металлических частиц [112].

На заключительном этапе (рисунок 3.7) производится высушивание и прокалка выпавшей в осадок смеси рабочей жидкости и мелкодисперсного порошка на лабораторной электрической нагревательной плите «УН-0150А» с помощью огнестойкой выпарительной чаши. Время, выделяемое на эту операцию, не превышает 30 минут, а запускается она в вытяжном шкафу для обеспечения безопасности операторов процесса. Полученная сухая смесь



механически измельчается до состояния мелкодисперсного порошка с помощью пестика и ступки. Далее производится просеивание полученной смеси сквозь прецизионное сито; на данном этапе крупные частицы отправляются на следующий цикл переработки. На лабораторных электрических весах «ВК-1500.1» произведено взвешивание мелких частиц получившегося порошка [113].

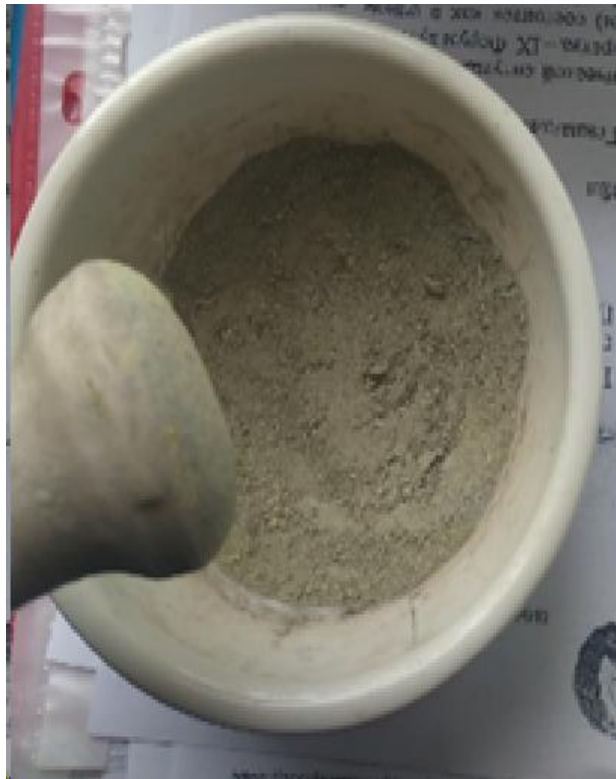
Конечным результатом электроэрозионного диспергирования является получение металлического порошка, пригодного для последующего применения. Практически доказано, что метод электроэрозионного диспергирования пригоден для переработки аккумуляторного лома из свинцово-сурьмянистого сплава [43].



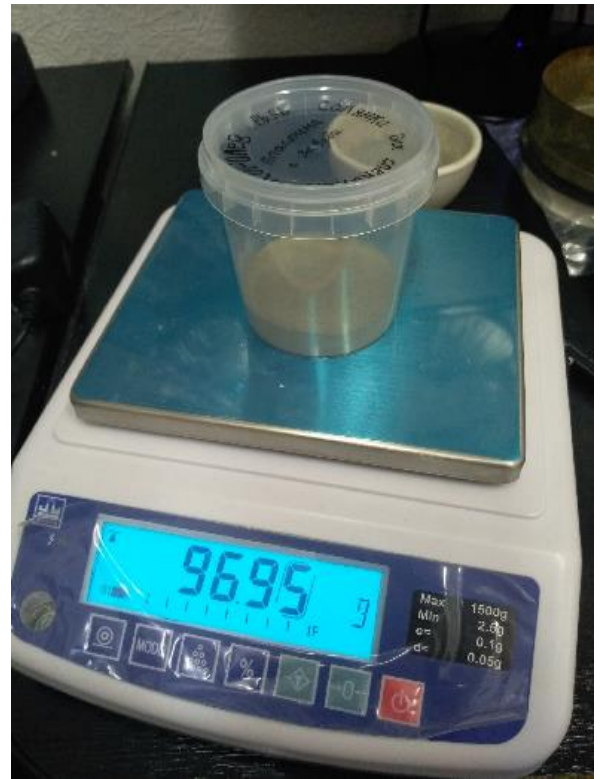
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.7 – Сушка и взвешивание: а) выпаривание раствора с порошком;  
 б) прокаливание сухой смеси; в) толчение смеси;  
 г) взвешивание

Полученные методом электроэрозионного диспергирования свинцово-сурьмянистого сплава  $SSu_3$  в воде дистиллированной и керосине осветительном, мелкодисперсные материалы необходимо исследовать, для этого применяются доступные методы металлографических исследований металлических порошков. А также из исследованных мелкодисперсных свинцово-сурьмянистых материалов, необходимо получить новые коррозионностойкие сплавы [114].

Прежде чем приступить к исследованию мелкодисперсных материалов, полученных методом электроэрозионного диспергирования, необходимо проанализировать существующие на сегодняшний день методики металлографических исследований МДМ.

## **3.2 Материалы, оборудование и методики исследования мелкодисперсных материалов**

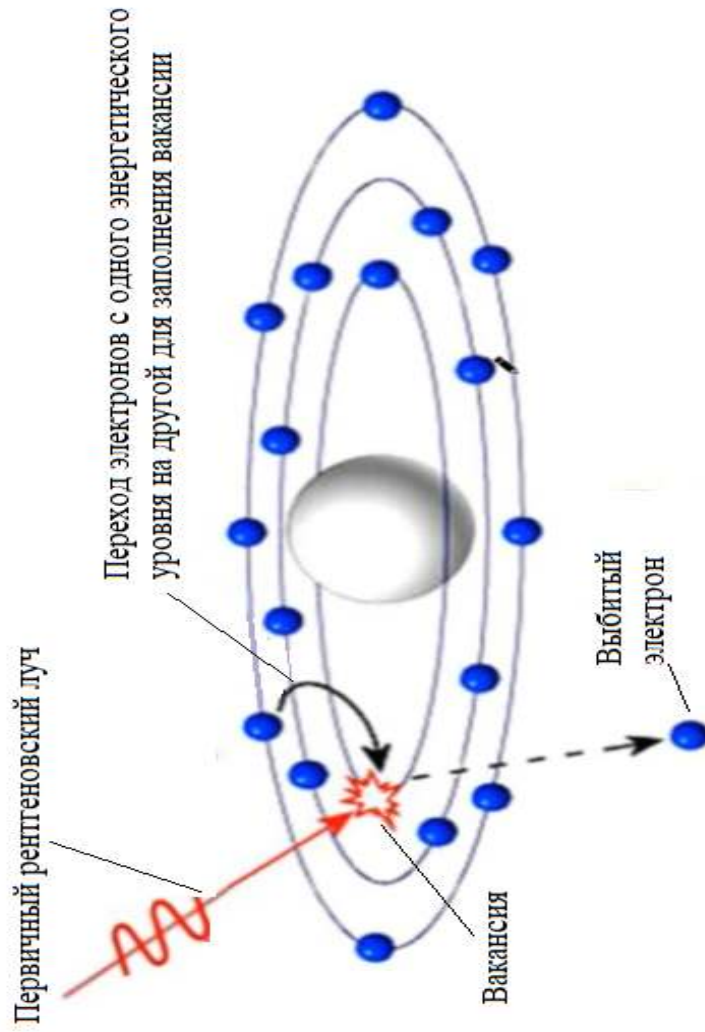
### **3.2.1 Материалы, оборудование и методика исследования микроструктуры и элементного состава мелкодисперсных материалов**

Произвести анализ микроструктуры частиц порошка позволяет метод растровой электронной микроскопии [115].

Существующие на сегодняшний день методы определения элементного состава металлической шихты – волнодисперсионный, эмиссионный, рентгеноспектральный и пробирный различаются по своему подходу и оказываемому воздействию на предмет исследования. Так как рентгеноспектральный анализ является самым быстрым, не разрушающим исходный материал методом анализа, в данном исследовании производился анализ этим методом [115].

Суть данного метода заключается в анализе характеристик спектра вторичного рентгеновского излучения пробы, для этого на исследуемый образец направляют рентгеновские лучи и изучают спектр их отражения. Первичные электроны, проникая в образец, замедляются электрическим полем и сталкиваются с электронами атомов исследуемого материала. Как итог, первичные электроны выбивают электроны с внутренних оболочек, оставляя атом исследуемого образца в энергетически возбужденном состоянии [116, 117]. Изображения сущности метода рентгеноспектрального микроанализа представлена на рисунке 3.8. А схема взаимодействия электронного луча и объекта исследования представлена на рисунке 3.9.

Суть метода заключается в анализе характеристик спектра вторичного рентгеновского излучения образца, для этого на исследуемый образец направляют рентгеновские лучи и изучают спектр их отражения. Первичные электроны, проникая в образец, замедляются электрическим полем и сталкиваются с электронами атомов исследуемого материала. Как итог, первичные электроны выбивают электроны с внутренних оболочек, оставляя атом исследуемого образца в энергетически возбужденном состоянии



Электроны с более высоких энергетических состояний заполняют эти вакансии. В результате этого атомы становятся стабильными, а избыточная энергия, которой они обладали, высвобождается в виде рентгеновских квантов. Поскольку энергия испускаемого кванта напрямую зависит от энергии электронных уровней атомов, участвующих в переходном процессе, каждый элемент обладает уникальными характеристиками и излучает характеристическое рентгеновское излучение. Поскольку каждый атом имеет строго определенное количество энергетических уровней, переходы между которыми имеют определенные типы, характеристическое рентгеновское излучение создает дискретный линейчатый спектр

Рисунок 3.8 – Сущность метода рентгеноспектрального микроанализа

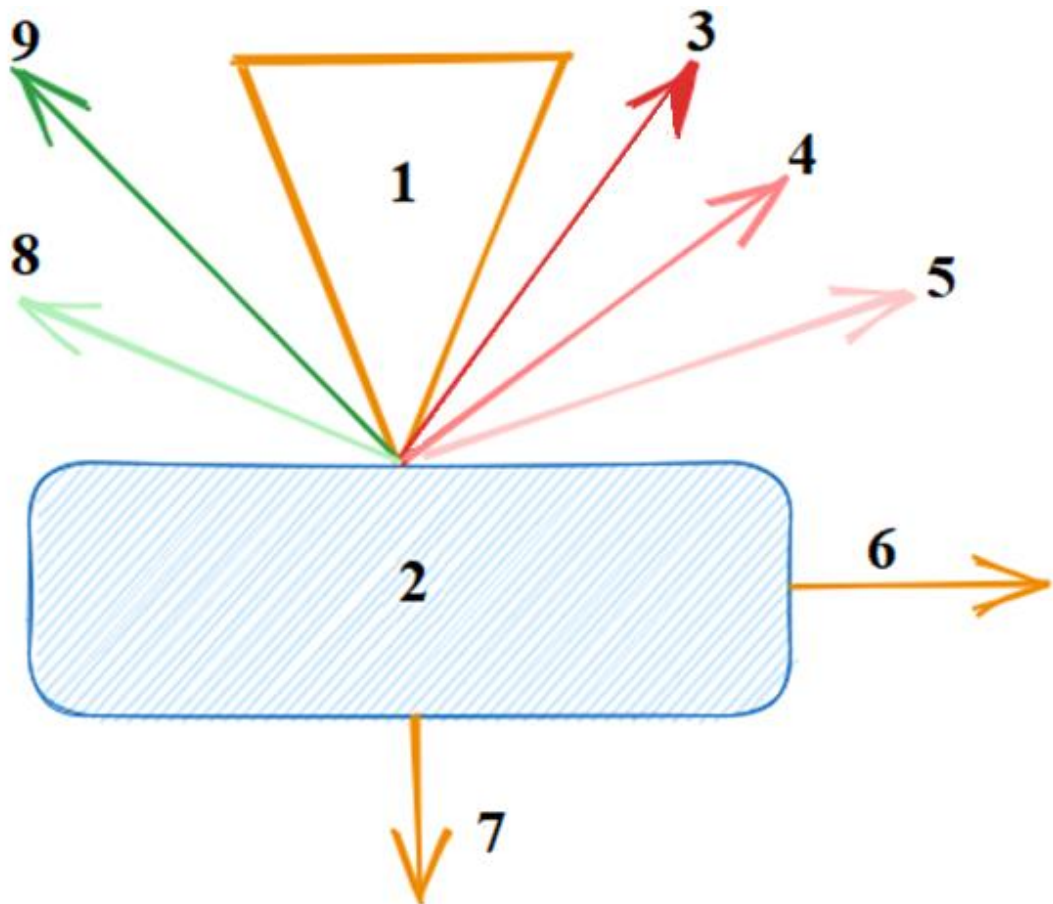


Рисунок 3.9 – Схема взаимодействия электронного луча и исследуемого объекта: 1 – электронный луч; 2 – объект исследования; 3 – отраженные от поверхности электроны; 4 – вторично отраженные электроны; 5 – Оже-отраженные электроны; 6 – ток, поглощенных электронов; 7 – непоглощённые электроны; 8 – катодолуминесцентное излучение; 9 – рентгеновское излучение

Рисунок 3.9 иллюстрирует взаимодействие электронного луча рентгеновского излучения с объектом [45].

Одной из ключевых особенностей рентгеноспектрального микроанализа является его локальность, то есть зона, где генерируется характеристическое рентгеновское излучение [46]. Размеры этой зоны определяются размерами электронного зонда, образца, и зависят от напряжения ускорения и химического состава материала (рисунок 3.10). Пики на спектре соответствуют каждому химическому элементу и имеют разную высоту [45].

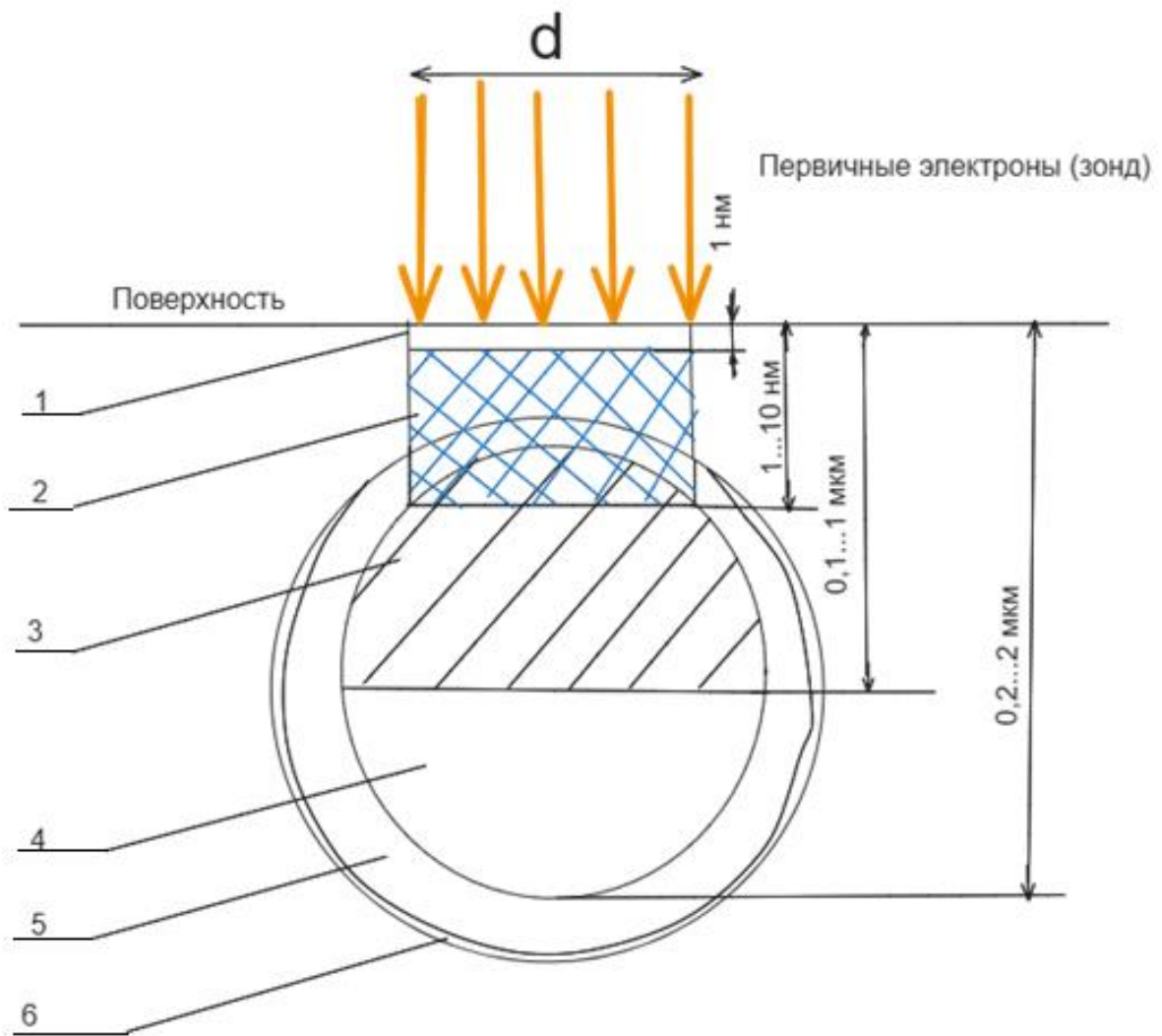


Рисунок 3.10 – Области излучения и пространственное поглощение облучения зонда. Области генерации: 1 – Оже-электронов; 2 – вторичных электронов; 3 – отраженных электронов; 4 – характеристического рентгеновского излучения; 5 – тормозного рентгеновского излучения; 6 – флуоресценции

Вторичное рентгеновское излучение представляет собой электромагнитные волны, характеристические линии которых являются индивидуальными для атомов различных элементов и имеют свои характерные особенности, благодаря этому удается определить элементный состав исследуемого образца, а интенсивность данных линий позволяет количественно оценить концентрацию веществ. В данной работе исследование микроструктуры и элементного анализа проводилось на современном

оборудовании. Предварительно полученные методом электроэрозионного диспергирования в двух рабочих средах – воде дистиллированной и керосине осветительном, металлические порошки, исследовались с помощью энерго-дисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы «EDAX», встроенного в растровый электронный микроскоп «QUANTA 600 FEG», в результате были получены увеличенные изображения структуры металлических частиц, а также спектры характеристического рентгеновского излучения в различных точках на поверхности образца [46]. На рисунке 3.11 представлена схема исследования микроструктуры и рентгеноспектрального микроанализа свинцово-сурьмянистых порошков.

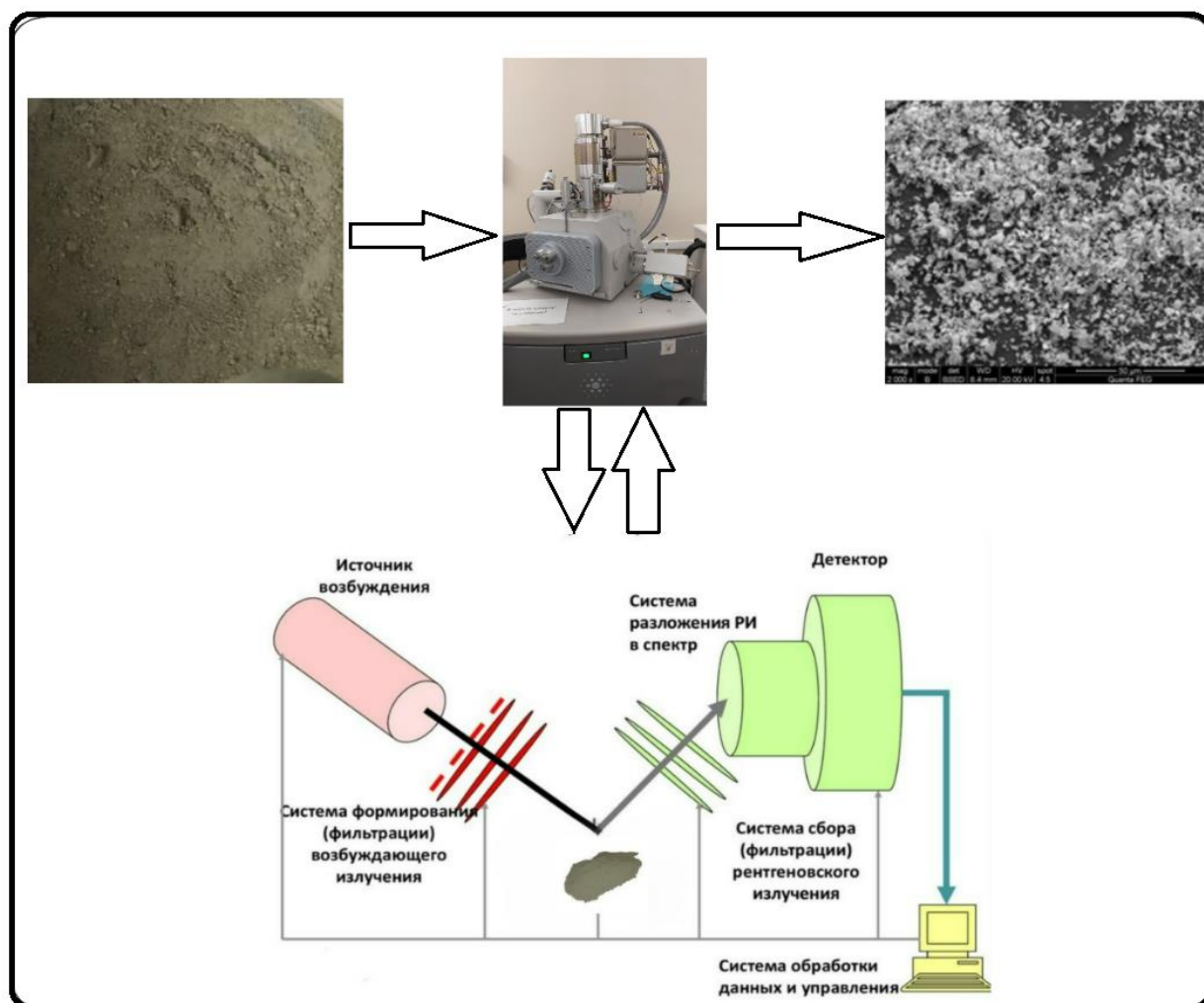


Рисунок 3.11 – Схема исследования микроструктуры и проведения рентгеноспектрального микроанализа свинцово-сурьмянистых МДМ

### 3.2.2 Материалы, оборудование и методика исследования фазового состава мелкодисперсных материалов

Методом рентгеновской дифракции на дифрактометре «Rigaku Ultima IV» проведено исследование фазового состава мелкодисперсных свинцово-сурьмянистых материалов [48].

Схема исследования рентгеноструктурного анализа представлена на рисунке 3.12.

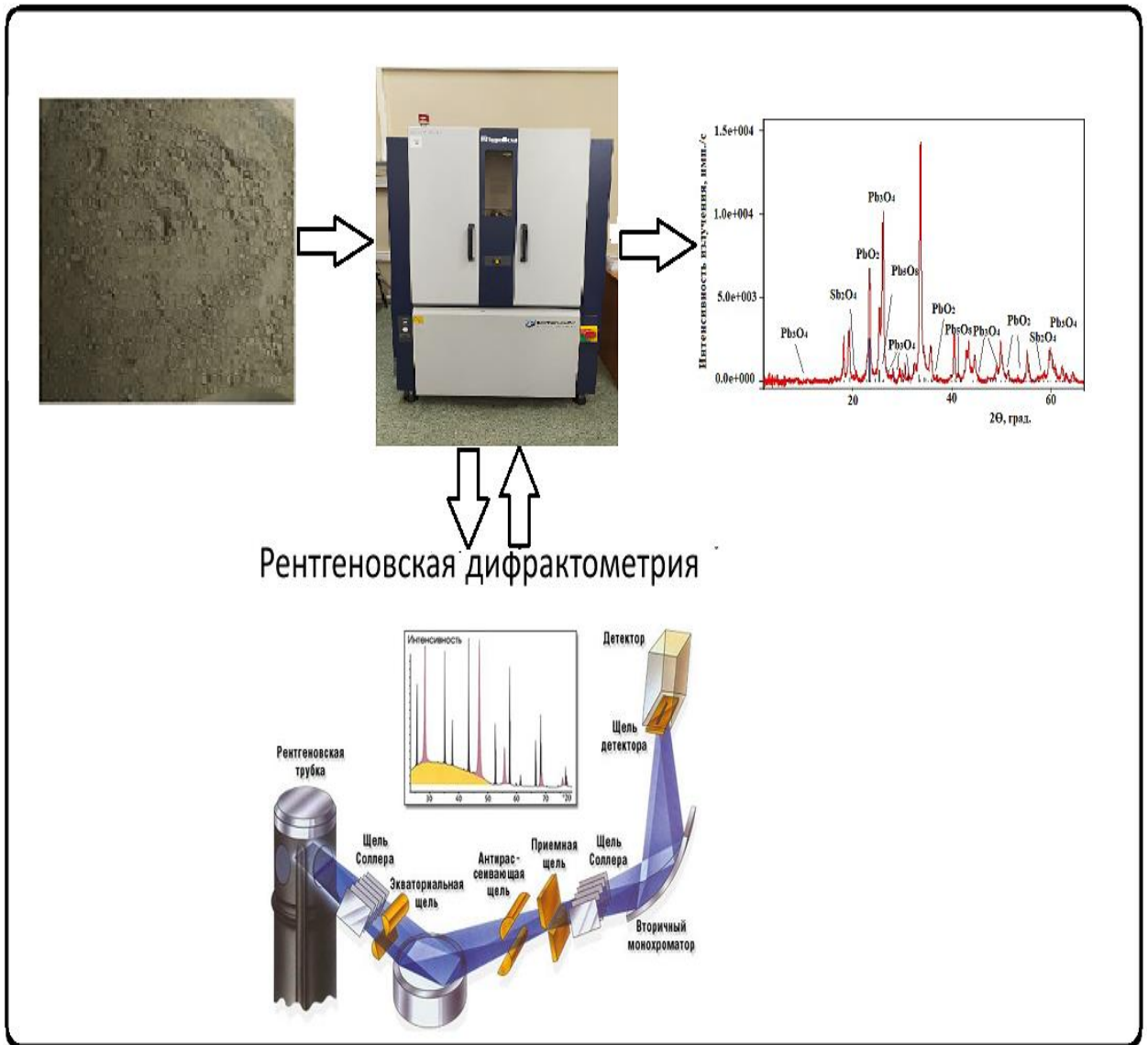


Рисунок 3.12 – Схема проведения исследования фазового состава свинцово-сурьмянистых МДМ методом рентгеновской дифракции



### 3.2.3 Материалы, оборудование и методика исследования гранулометрического состава мелкодисперсных материалов

Исследование гранулометрического состава металлических порошков проводилось на лазерном анализаторе размеров частиц «Analysette 22 NanoТес». Это устройство позволяет определить размер металлических частиц в суспензиях, эмульсиях и аэрозолях. Основной задачей лазерной дифракции является определение таких параметров, как форма и размер, составляющих дисперсной фазы (частиц) [118].

Лазерная дифракция обладает целым рядом преимуществ, по сравнению с такими известными методами измерений размеров частиц, как просеивание, седиментационный анализ и анализ по изображению. Основными преимуществами являются [119]:

- короткое время анализа;
- большой диапазон измерений;
- высокая универсальность;
- высокая точность и воспроизводимость результатов;
- простая калибровка.

Диапазон измерений, который может произвести «Analysette 22 NanoТес», составляет 0,01...2000 мкм [36].

Принцип работы лазерного дифрактометра, изображенного на рисунке 3.13, следующий: лазерный луч, выходящий из источника 1, направляется в коллиматор 2, а затем попадает в кювету 3, в которой диспергированы твердотельные частицы в специальном растворителе. Луч лазера освещает плотное скопление металлических частиц 4, а фоточувствительные детекторы 5,6 регистрируют зависимость угла рассеяния света в зависимости от интенсивности направленного излучения, рассеянного частицами. При этом угол рассеивания определяется размерами и оптическими характеристиками частицы (чем больше размер, тем меньше рассеяние) [50].

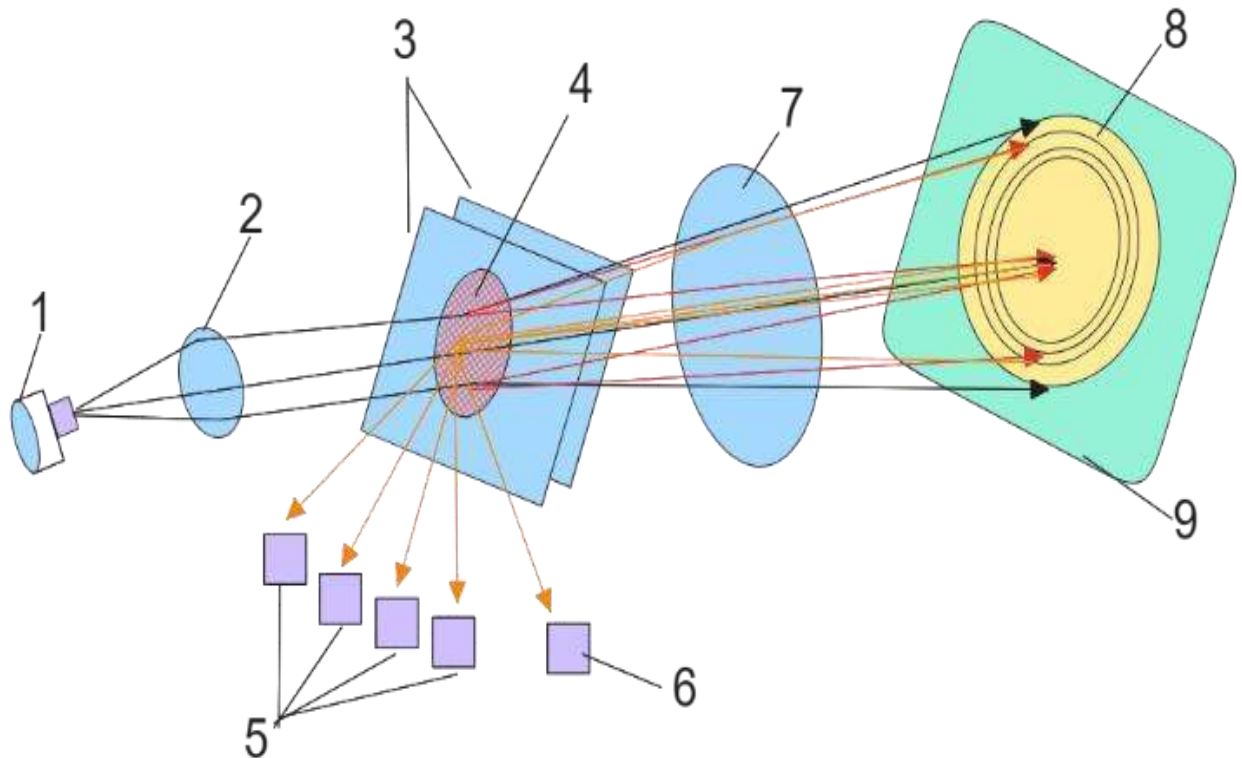


Рисунок 3.13 – Схема работы лазерного анализатора: 1 – зонд излучения; 2 – коллиматор; 3 – стенки кюветы; 4 – МДМ частицы; 5 – задние световые сенсоры; 6 – световой сенсор; 7 – собирающая линза; 8 – рассеянный свет; 9 – определительная плоскость

Метод лазерной дифракции является основным приемом для определения дисперсности частиц. Этот метод основывается на измерении угловой интенсивности рассеянного света, который проходит через образец, который был получен электроэрозионным диспергированием и освещается лазерным лучом. В ходе такого освещения крупные частицы преимущественно рассеивают свет под небольшими углами относительно лазерного пучка, тогда как мелкие частицы рассеивают свет под большими углами. Используя теорию светорассеяния Ми, исследователи определяют размеры частиц, которые формируют индикатрису рассеяния, совпадающую с экспериментальными данными, полученными по угловой зависимости интенсивности рассеянного света. Размеры частиц выражаются в виде диаметра сферического объема. Лазерное излучение представляет собой сужившийся и направленный световой

поток единичной частоты и поляризации, которое излучается в монохроматическом формате [119]. Анализ распределения рассеянного света с применением комплексных математических моделей позволяет рассчитывать распределение частиц по их размерам с высокой точностью [120].

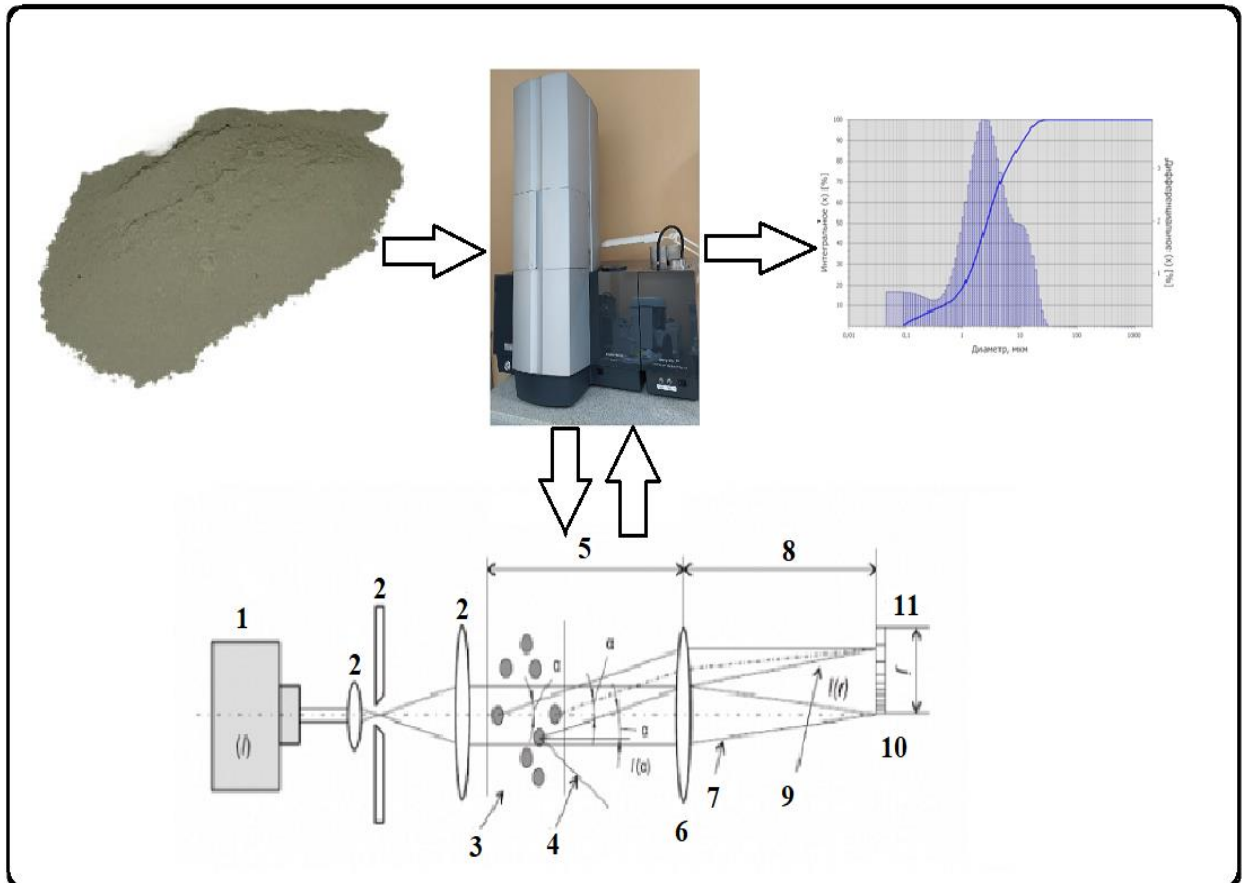


Рисунок 3.14 – Схема определения размера МДМ методом лазерной дифракции: 1 – источник лазерного излучения; 2 – модуль обработки лазерного излучения; 3 – частицы; 4 – рассеянный свет; 5 – рабочее расстояние линзы Фурье; 6 – линза Фурье; 7 – прямой луч; 8 – фокусное расстояние линзы Фурье; 9 – рассеянный луч; 10 – детектор затемнения; 11 – многоэлементный детектор

Определение распределения по размерам частиц свинцово-сурьмянистых порошков проводилось на лазерном анализаторе размеров частиц «Analysette 22 NanoTec» [48] методом сухого диспергирования [51]. На

основе полученных данных построены гистограммы и интегральные кривые, дающие представление о дисперсности полученных частиц. После проведения исследований мелкодисперсных материалов, полученных электроэрозионным диспергированием свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ в двух рабочих средах, было произведено сплавление шихты методом искрового плазменного сплавления с целью получения новых свинцово-сурьмянистых сплавов. Схема проведения исследования представлена на рисунке 3.14.

### **3.3 Технологические особенности получения сплавов на основе мелкодисперсных свинцово-сурьмянистых частиц методом искрового плазменного сплавления**

Технология искрового плазменного сплавления (ИПС) основана на пропускании через сплавляемый материал мощных направленных импульсов тока постоянного напряжения, это, помимо резистивного нагрева, ведёт к активации поверхности порошка за счет образования в зазорах, между частицами, искровой плазмы [121].

Схема проведения сплавления мелкодисперсных материалов представлена на рисунке 3.15.

Исходным сырьем для искрового плазменного сплавления служит шихта, полученная методом электроэрозионного диспергирования металлоотходов свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ. Техническая реализация метода искрового плазменного сплавления стала возможна за счет использования нагрева порошковых материалов за счет пропускания последовательных импульсов постоянного тока [52].

Процесс получения новых свинцово-сурьмянистых сплавов из мелкодисперсных материалов проводился на современном оборудовании для искрового плазменного сплавления «SPS 25-10 Thermal Technology» (рисунок 3.16).



Рисунок 3.15 – Схема получения новых свинцово-сурьмянистых сплавов из мелкодисперсных материалов методом ИПС

Так как МДМ содержат высокий процент свинца (свыше 95 %), температура плавления которого 327 °С, шихта компактировалась при температуре приближенной к 300 °С [121].

В графитовую пресс-форму, предварительно футерованную графитовой бумагой, загружался свинцово-сурьмянистый порошок, полученный методом ЭЭД [121].

Процесс искрового плазменного сплавления производился так: пресс-форма устанавливалась в пресс и откачивался вакуум.

Затем производился нагрев заготовки, образец выдерживался в прогретой печи для дегазации. После этого образец спрессовывался с одновременным нагревом и выдерживался при данной температуре и давлении. Затем заготовка охлаждалась до комнатной температуры. После полного остывания снималась нагрузка с образца и он извлекался из пресс-формы [122].



Рисунок 3.16 – Внешний вид оборудования для искрового плазменного сплавления мелкодисперсных материалов «SPS 25-10 Thermal Technology»

Схема получения сплавленных заготовок методом искрового плазменного сплавления представлена на рисунке 3.17.

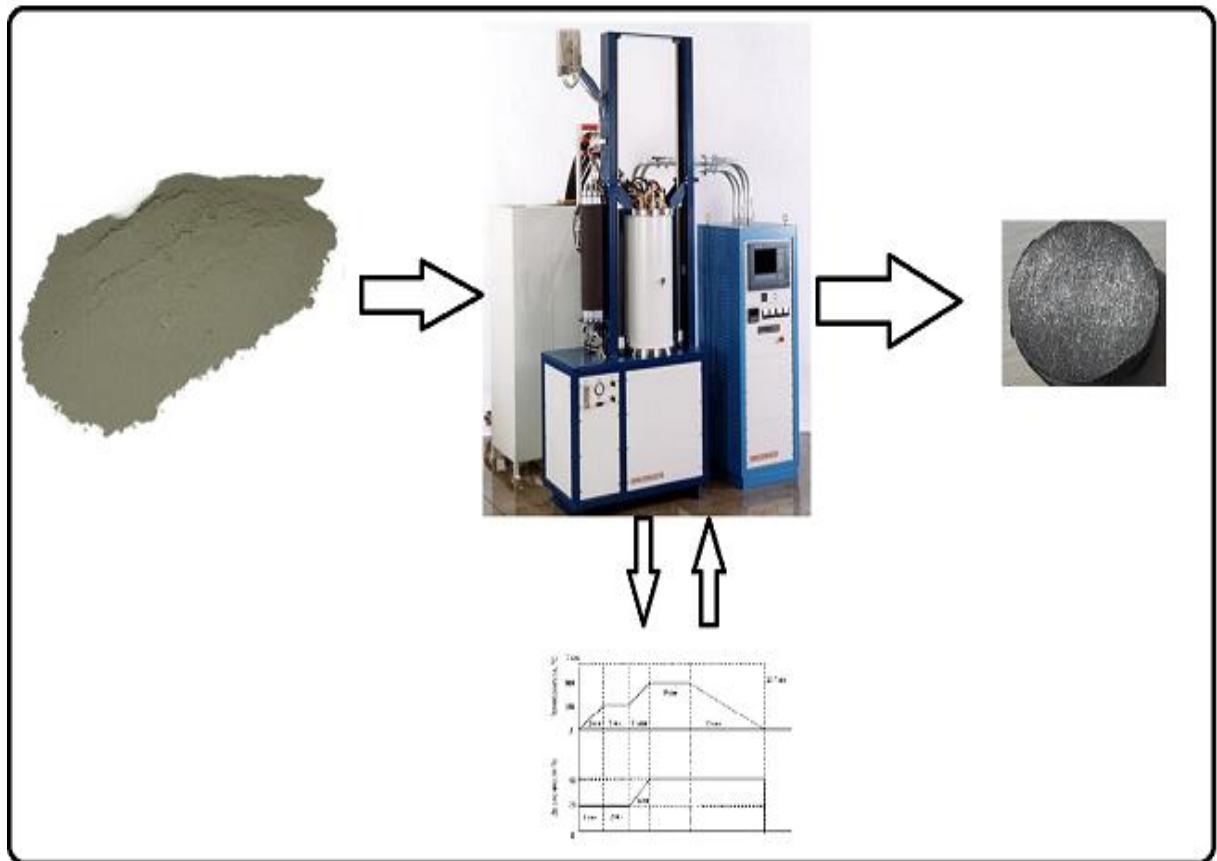


Рисунок 3.17 – Схема получения свинцово-сурьмянистых сплавов методом ИПС

Метод искрового плазменного сплавления позволяет, из полученной ранее в двух средах шихты, получить сплавы, обладающие отличными от промышленно применяемого сплава составом, структурой и свойствами. Ниже на рисунках 3.18 и 3.19 представлены технологические карты для предварительного искрового плазменного сплавления свинцово-сурьмянистых мелкодисперсных материалов.

Получение свинцово-сурьмянистых сплавов методом искрового плазменного сплавления при быстром нагреве и коротком рабочем цикле приводит к улучшению физико-механических свойств по сравнению с промышленными сплавами, из которых были получены исходные частицы порошка. Это достигается за счет подавления роста зерна и достижения равновесного состояния с мелким размером зерна.

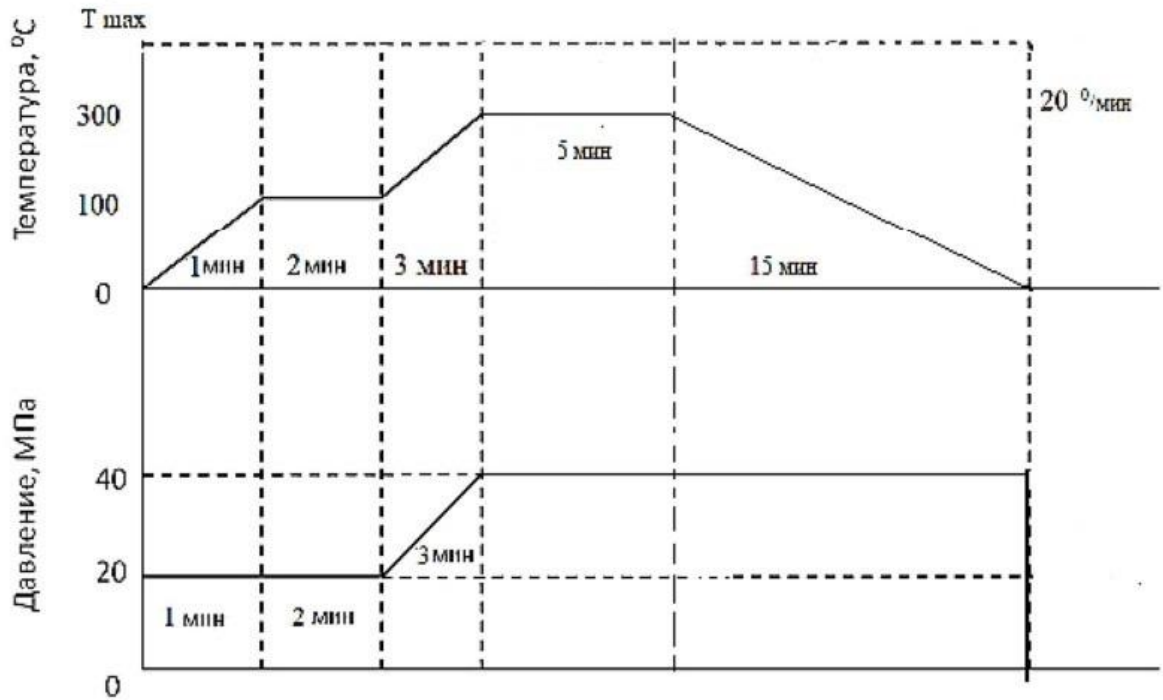


Рисунок 3.18 – Технологические режимы изготовления свинцово-сурьмянистых сплавов ИПС МДМ, полученных ЭЭД сплава ССуЗ в воде дистиллированной

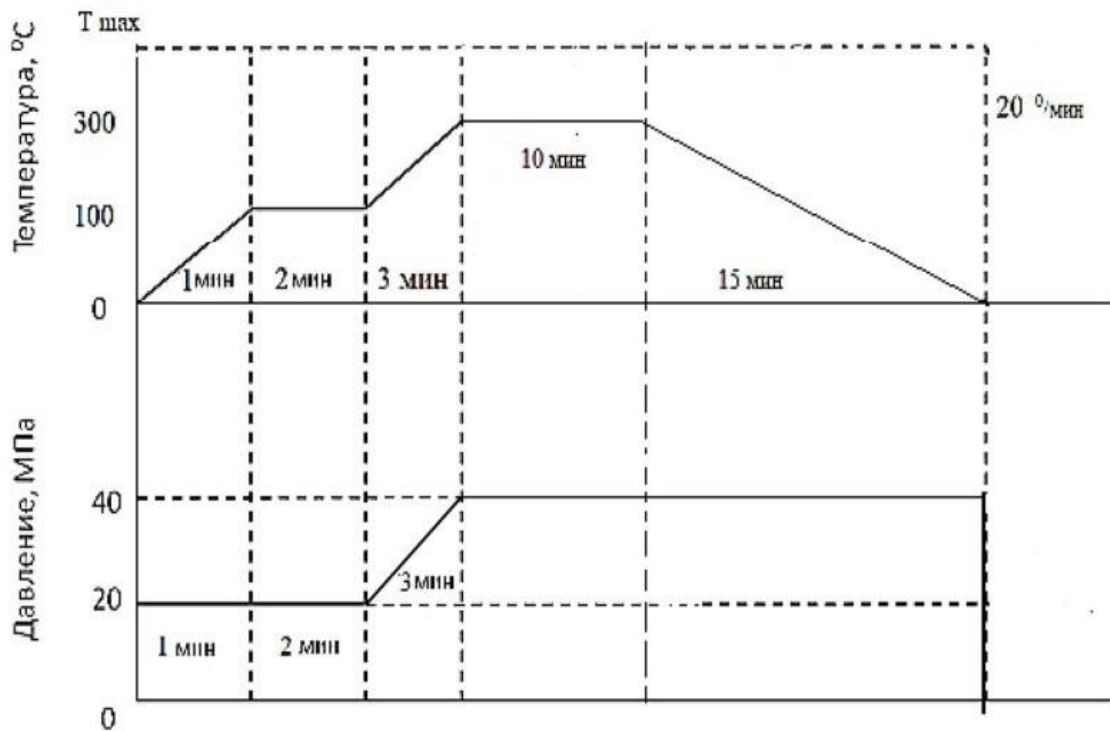


Рисунок 3.19 – Технологические режимы изготовления свинцово-сурьмянистых сплавов ИПС МДМ, полученных ЭЭД сплава ССуЗ в керосине осветительном



Использование метода искрового плазменного сплавления для получения свинцово-сурьмянистых сплавов из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием сплава  $SSu_3$ , позволит обеспечить высокую востребованность новых сплавов в промышленности за счет однородности поверхности, благоприятной мелкозернистой структуры и низкой пористости изделия [49]. При этом достигается следующий технический результат: получение заготовки свинцово-сурьмянистого сплава с улучшенными физико-механическими свойствами без существенного увеличения затрат на их изготовление [122].

Заготовки новых сплавов подлежат исследованию металлографическими методами для более полновесного понимания их свойств и оптимальной рекомендации к промышленному применению в случае, если сплавы обладают лучшими эксплуатационными свойствами.

### **3.4 Материалы, оборудование и методики исследования сплавов, полученных искровым плазменным сплавлением мелкодисперсных материалов**

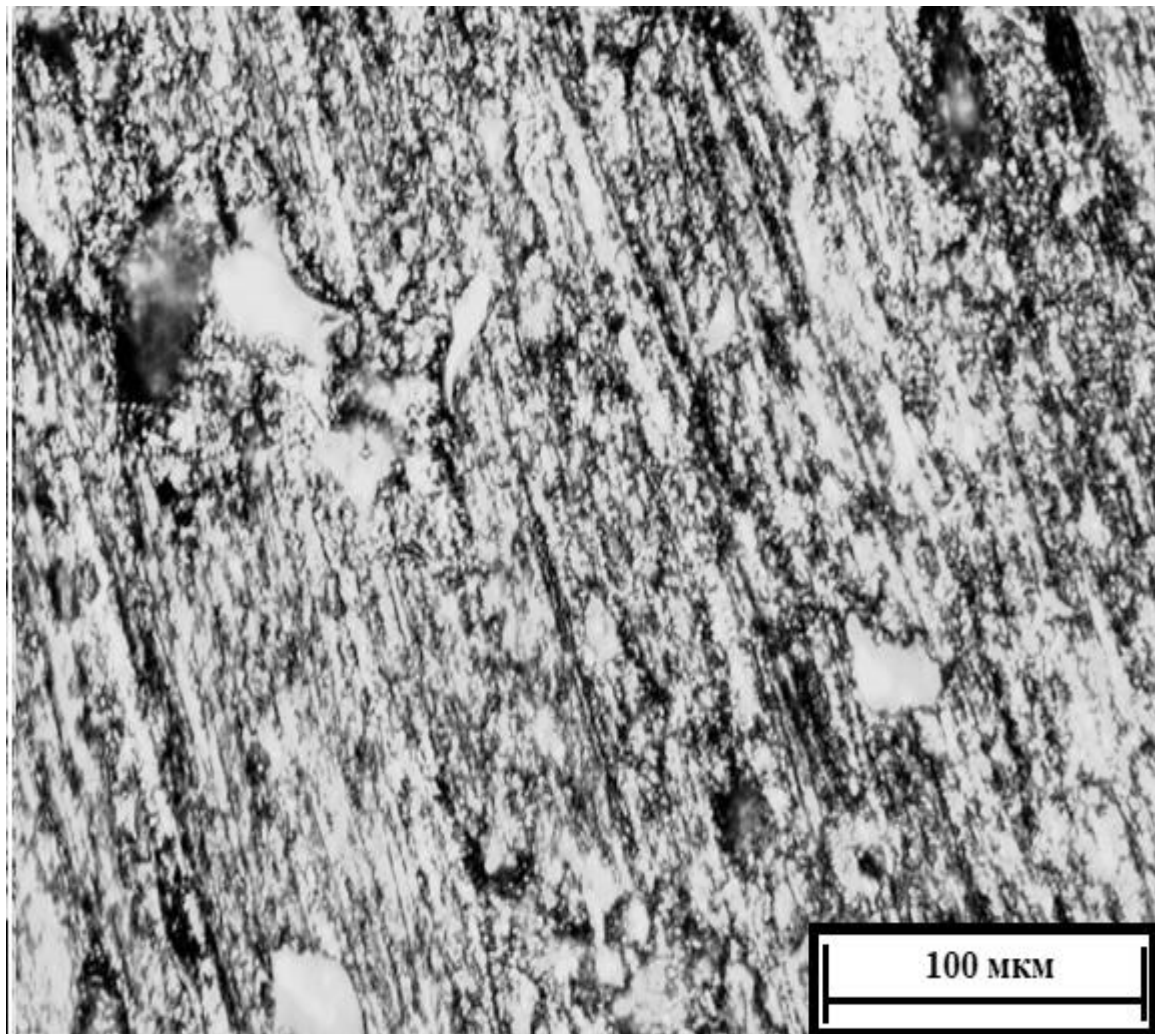
#### **3.4.1 Материалы, оборудование и методика пробоподготовки сплавов**

Перед исследованием свинцово-сурьмянистых заготовок из новых сплавов, были проведены мероприятия по пробоподготовке образцов, т.е. их шлифование и полировка. Так как свинцово-сурьмянистые сплавы относятся к мягким цветным металлам, они весьма плохо поддаются шлифовке стандартными методами – быстро стачиваются и не образуют гладкой поверхности при механической обработке, поэтому шлифование и полировка выполнялись вручную с использованием наждачных шкурок [123] с возрастающей зернистостью. Известно, что самый распространенный металлографический абразив – карбид кремния  $SiC$ , поэтому в этом исследовании применялись наждачные шкурки с этим составом. Первичная шлифовка проводилась на шлифовальной бумаге с зернистостью P600, затем

на P1000, уже после проводилась деликатная шлифовка на зернистости P2000 и P2500 с добавлением полировальных паст, на начальных этапах наждачная бумага покрывалась воском, так как он уменьшает тенденцию карбида кремния внедряться в мягкий образец. Смена зернистости абразива сопровождалась тщательным промыванием образцов в проточной воде [117].

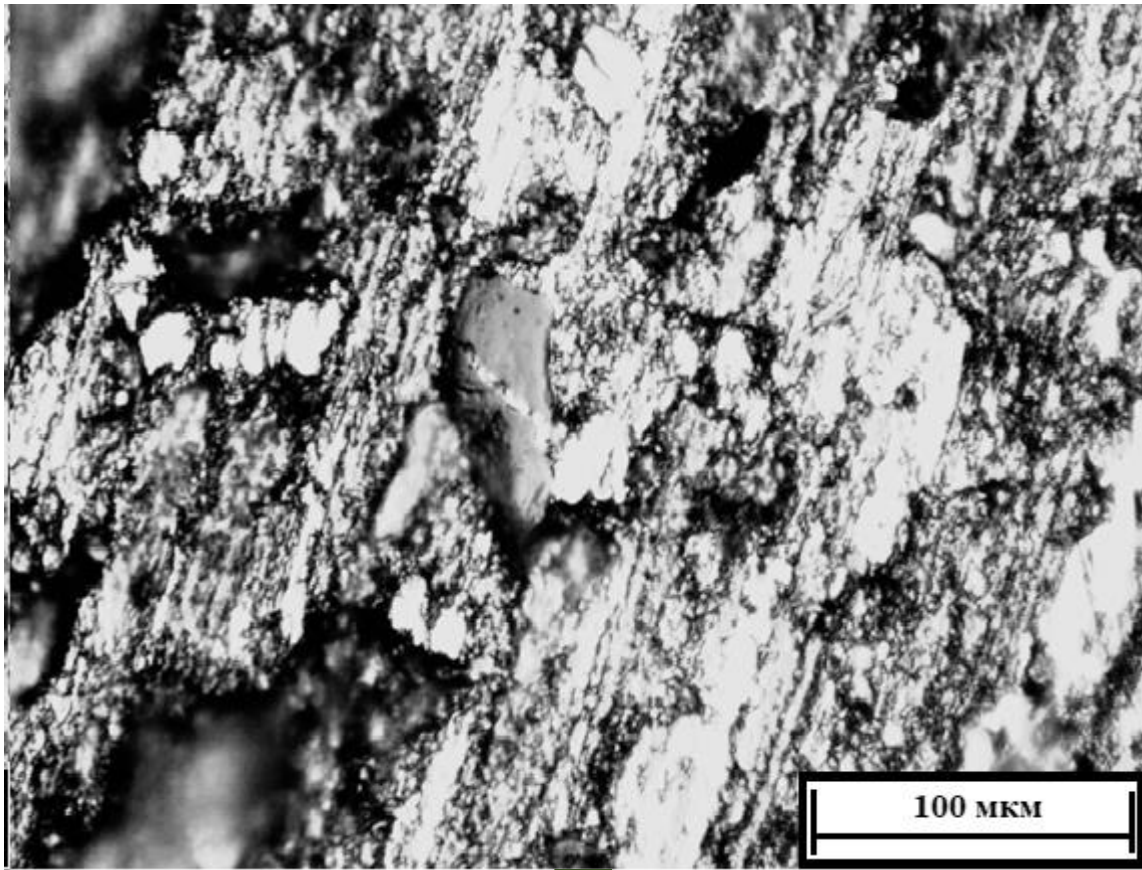
По завершению этапа шлифовки выполнялась полировка красным полировальным сукном, изготовленным из синтетического волокна с мягким ворсом, с использованием полировальных паст на химической основе.

На рисунке 3.20 представлено изменение вида микроструктуры в зависимости от стадии пробоподготовки образца.

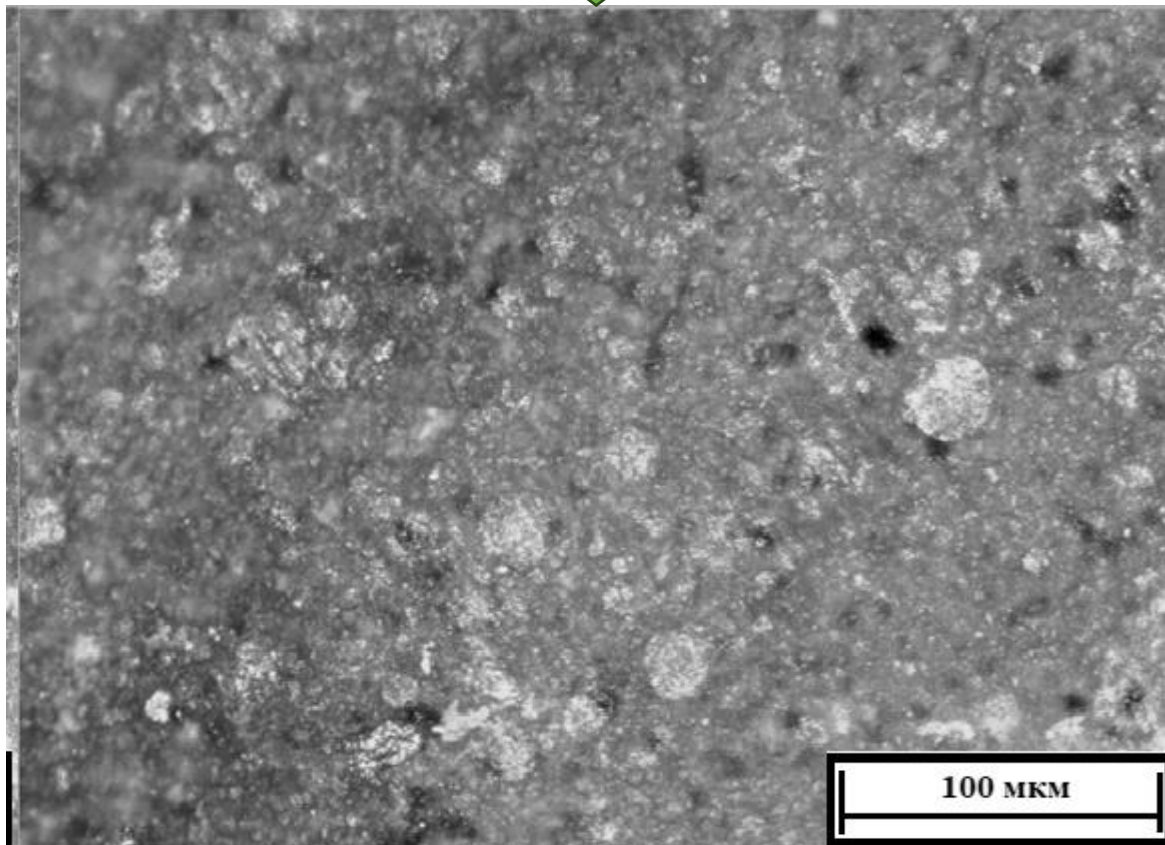


a)





б)



в)



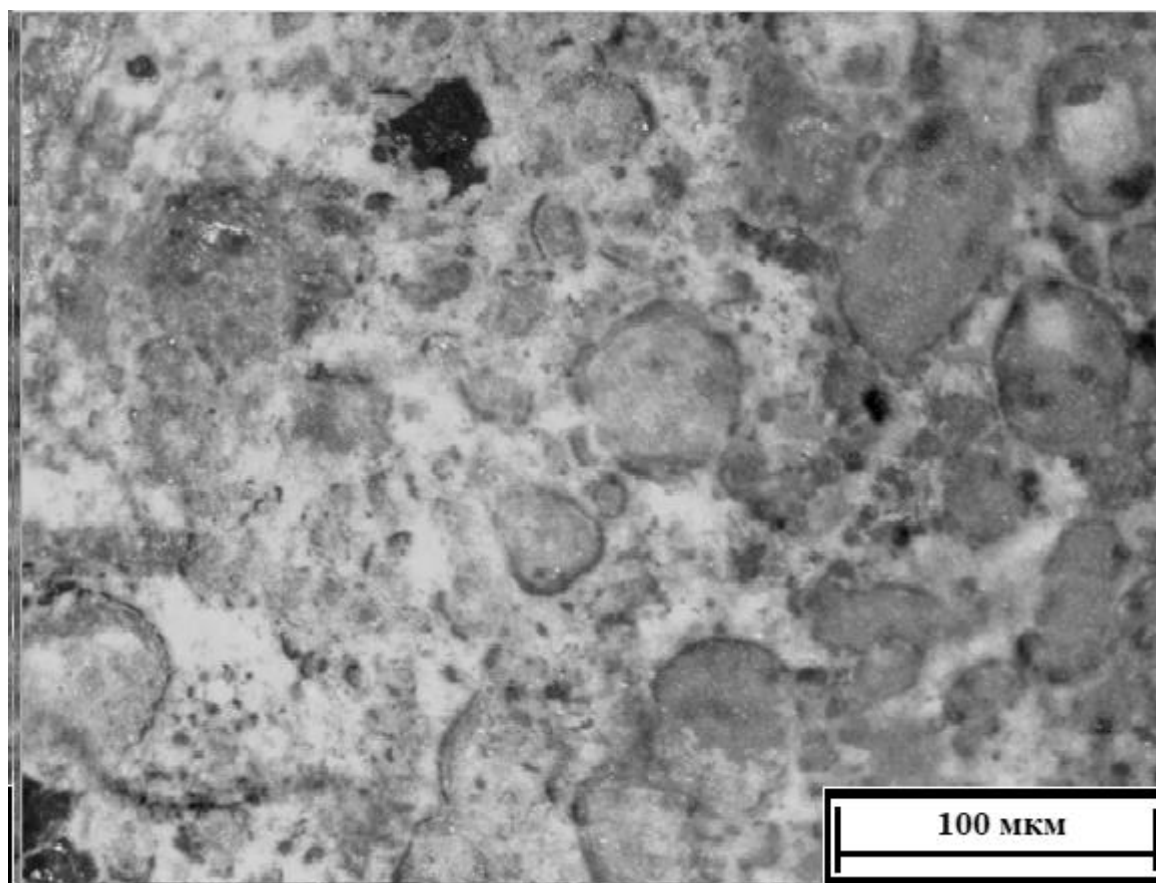


Рисунок 3.20 – Микроструктура образца сплава в процессе пробоподготовки:  
а) на начальном этапе; б) после деликатной шлифовки; в) после полировки;  
г) после травления

Следующим этапом было проведение травления отполированной заготовки, для этого исследуемые образцы закреплялись под углом  $45^\circ$  к вертикали, обеспечивая тем самым самоудаление с поверхности излишков агрессивного травителя. В начале поверхность обрабатывалась 95% медицинским спиртом [123] для удаления окисленных поверхностных пленок. После этого нанесенным на ватный тампон водным раствором азотной кислоты [124], смешанным в пропорции 1/4, т.е. 25 мл  $\text{HNO}_3$  и 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , осуществлялся перенос травителя на подготавливаемую полированную поверхность. По прошествии 10 минут удалялся травитель направленной струей проточной воды [118].

Исследования заготовок свинцово-сурьмянистых сплавов проводилось на отшлифованных и протравленных образцах.

### 3.4.2 Материалы, оборудование и методика исследования микроструктуры и элементного состава сплавов

Метод исследования микроструктуры и рентгеноспектральный анализ исследуемого образца проводился с помощью оборудования энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы «EDAX», встроенного в растровый электронный микроскоп «QUANTA 600 FEG» [53].

В результате были получены увеличенные изображения структуры металлических заготовок, а также спектры характеристического рентгеновского излучения. Схема проведения исследования приложена на рисунке 3.21.

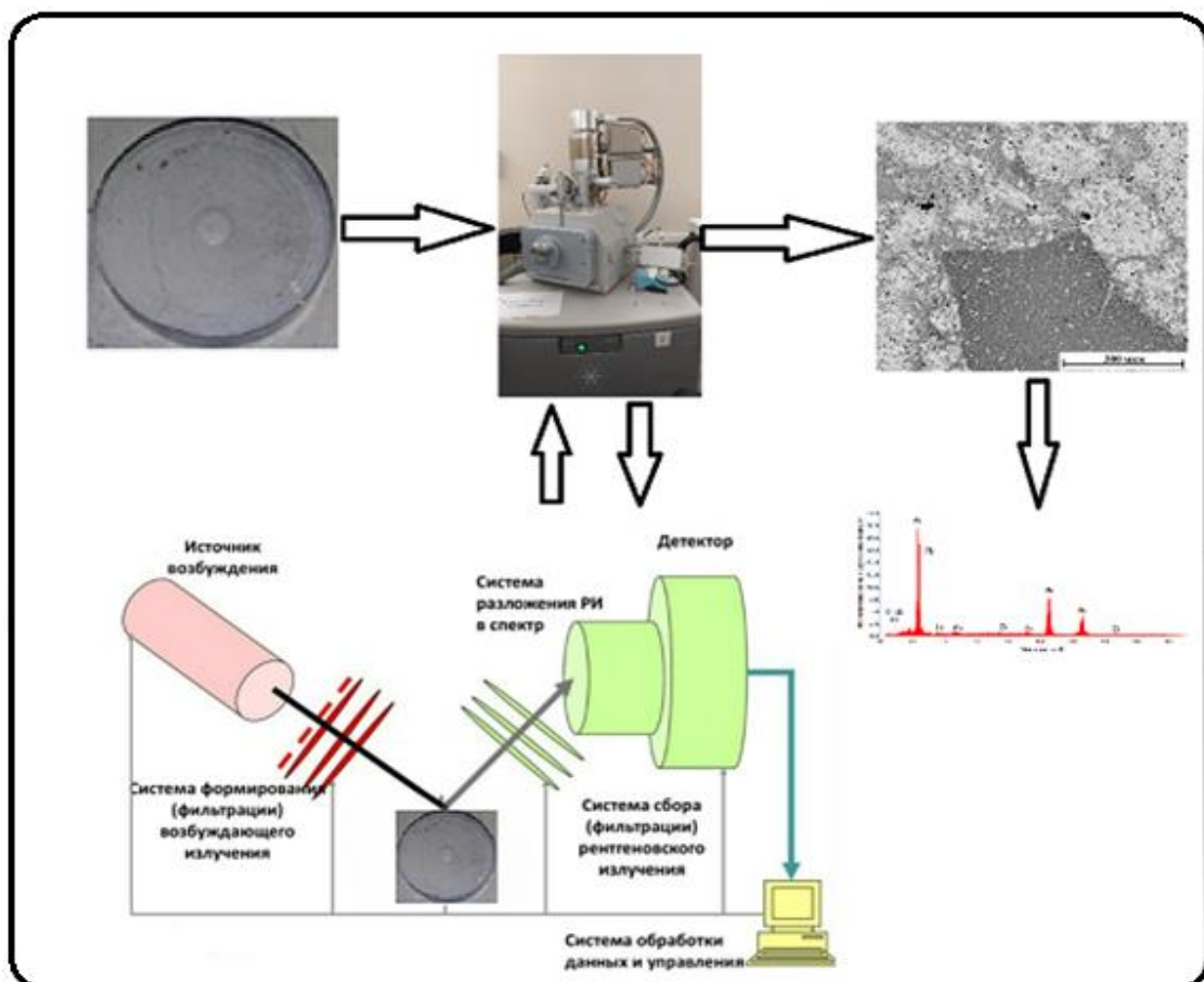


Рисунок 3.21 – Схема проведения микроскопического и рентгеноспектрального микроанализа

Так как на поверхности исследуемых образцов обнаружены включения с различным фазовым составом, необходимо провести рентгеноструктурный анализ [125].

### 3.4.3 Материалы, оборудование и методика исследования фазового состава сплавов

Методом рентгеновской дифракции на дифрактометре «Rigaku Ultima IV» проведено исследование фазового состава новых свинцово-сурьмянистых сплавов [48].

Схема проведения рентгеноструктурного анализа представлена на рисунке 3.22.

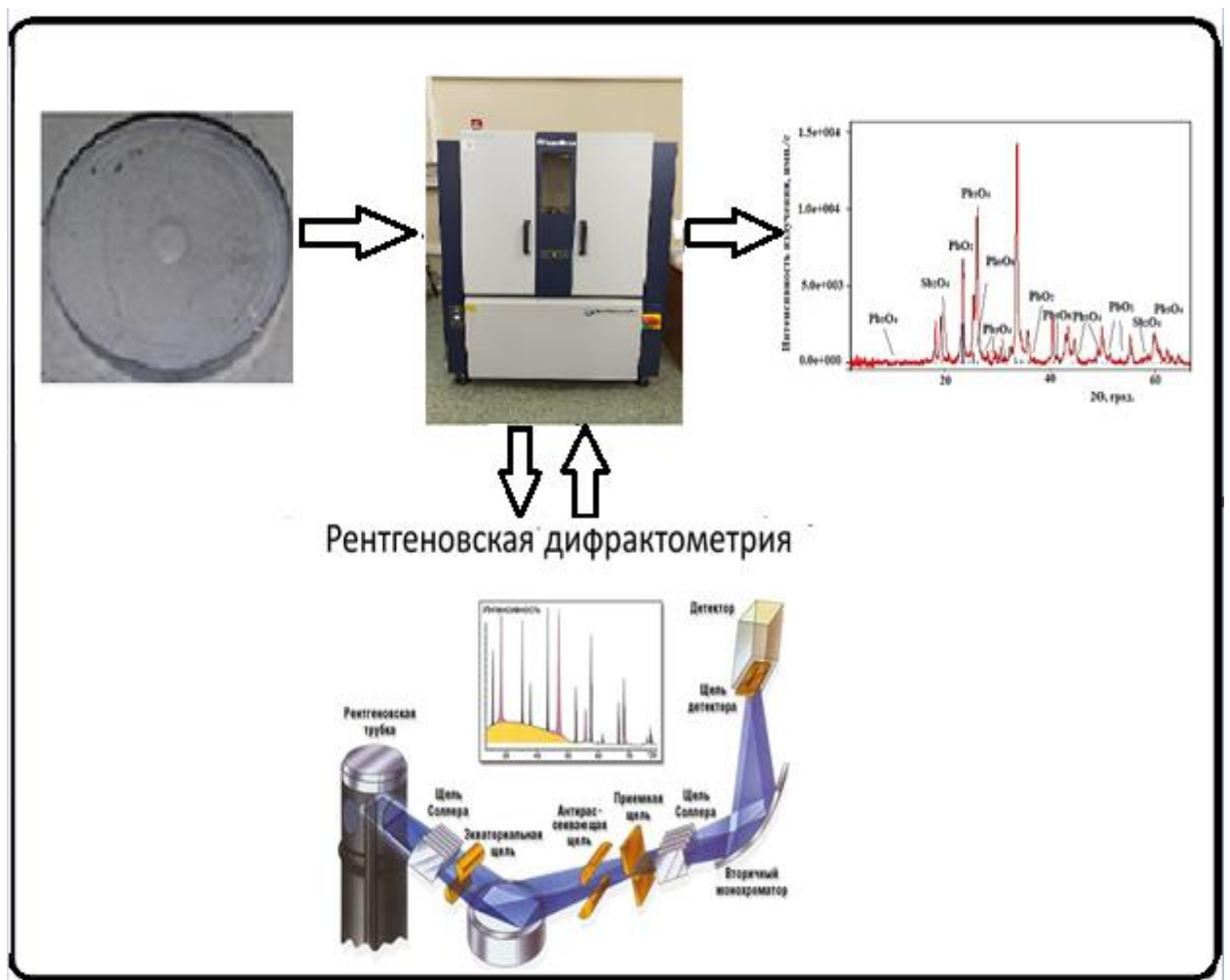


Рисунок 3.22 – Схема проведения исследования фазового состава свинцово-сурьмянистых порошков методом рентгеновской дифракции

Следующим этапом проведения исследований новых полученных сплавов является исследование твердости полученных заготовок методом микро-Виккерса.

### 3.4.4 Материалы, оборудование и методика исследования твердости сплавов

На рисунке 3.23 представлена схема проводимых исследований микротвёрдости.

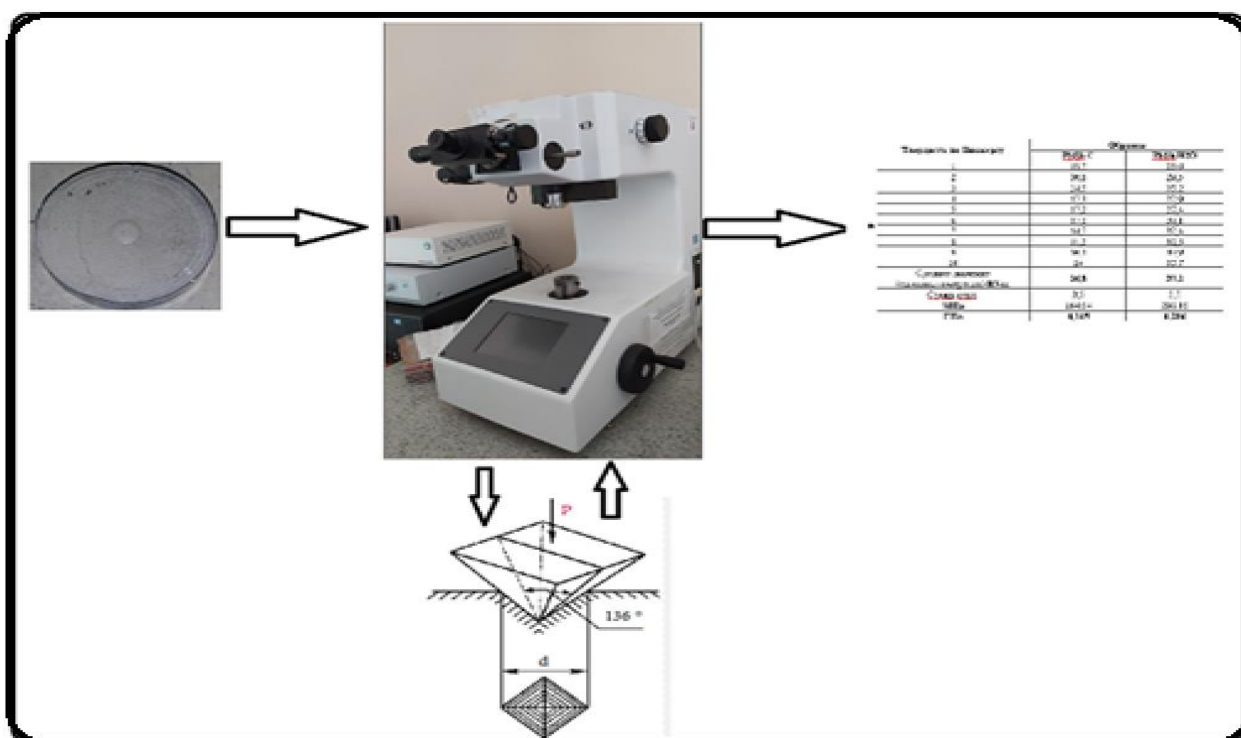


Рисунок 3.23 – Определение микротвёрдости сплава по методу микро-Виккерса

Исследование твердости полученных образцов свинцово-сурьмянистого сплава Анализ микротвёрдости поверхности был проведен с использованием автоматической системы «AFFRI DM-8» по методу микро-Виккерса [54]. В данном методе использовался индентор в форме правильной четырёхгранной алмазной пирамиды, с углом  $136^\circ$  между противоположными гранями, и нагрузка на него составляла 100 г. Измерение производилось на шлифованной

поверхности образца, осуществляя десять вдавливаний с возможностью выбора места укола в соответствии с ГОСТом [126] (Измерение микротвёрдости вдавливанием алмазных наконечников). Время нагружения индентора составило 10 секунд [55].

### 3.4.5 Материалы, оборудование и методика исследования пористости сплавов

Проанализировав состав и структуру новых и промышленно применяемых сплавов, необходимо перейти к исследованию их свойств. Исследование заготовок свинцово-сурьмянистых сплавов на пористость схематически представлено на рисунке 3.24.

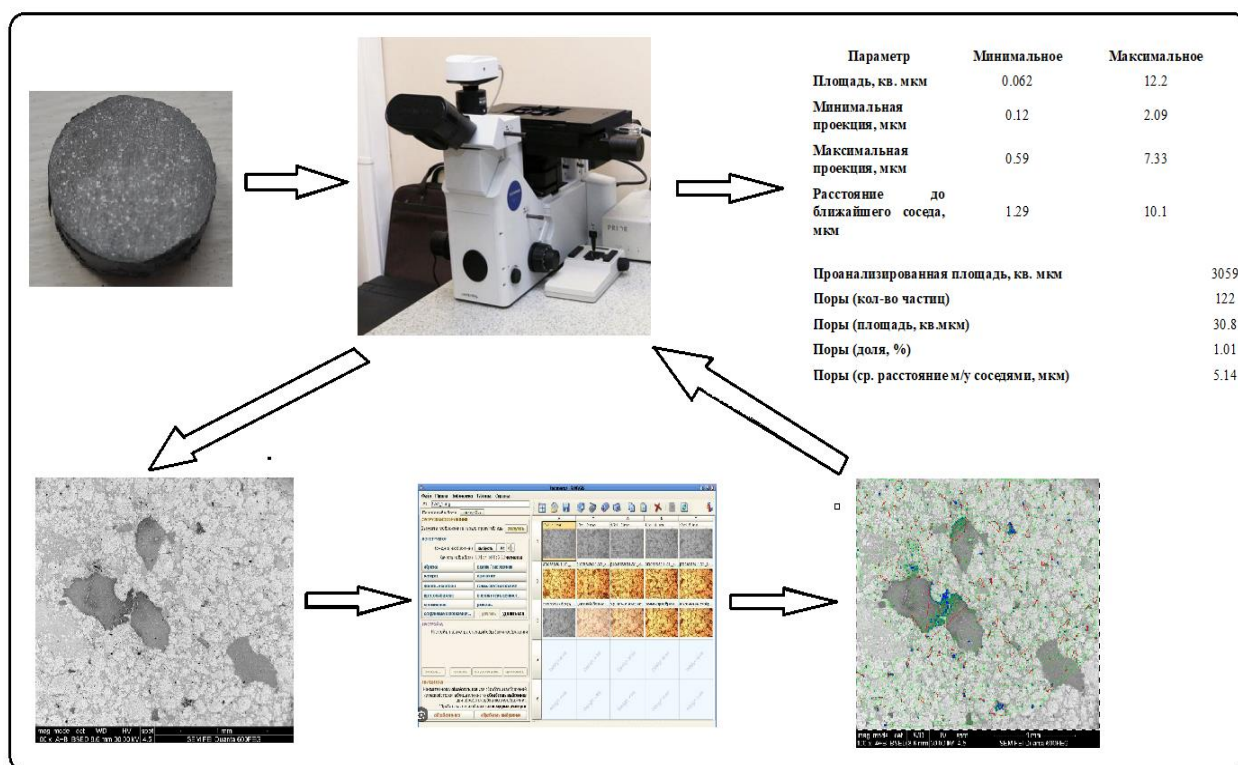


Рисунок 3.24 – Схема исследования заготовки свинцово-сурьмянистого сплава на пористость

Исследуя поверхность микрошлифа, следует сделать вывод о наличии в новых свинцово-сурьмянистых сплавах малого количества пор и раковин. Исследования выполнялись на оптическом инвертированном микроскопе –



«Olympus GX51», с помощью предустановленного программного обеспечения «SIAMS Photolab», позволяющего произвести количественный анализ изображения. Для того чтобы обеспечить достоверность результатов анализа, программное обеспечение обладает элементами экспертной системы [56].

Далее необходимо провести исследование электрохимических свойств новых свинцово-сурьмянистых сплавов.

### 3.4.6 Материалы, оборудование и методика исследования коррозионной стойкости сплавов

на многоканальном потенциостат-гальваностате «Elins P-20X8» с программным обеспечением «ES8» проводилось исследование коррозионной стойкости [57].

Схема исследования коррозионной стойкости представлена на рисунке 3.25, 3.26.

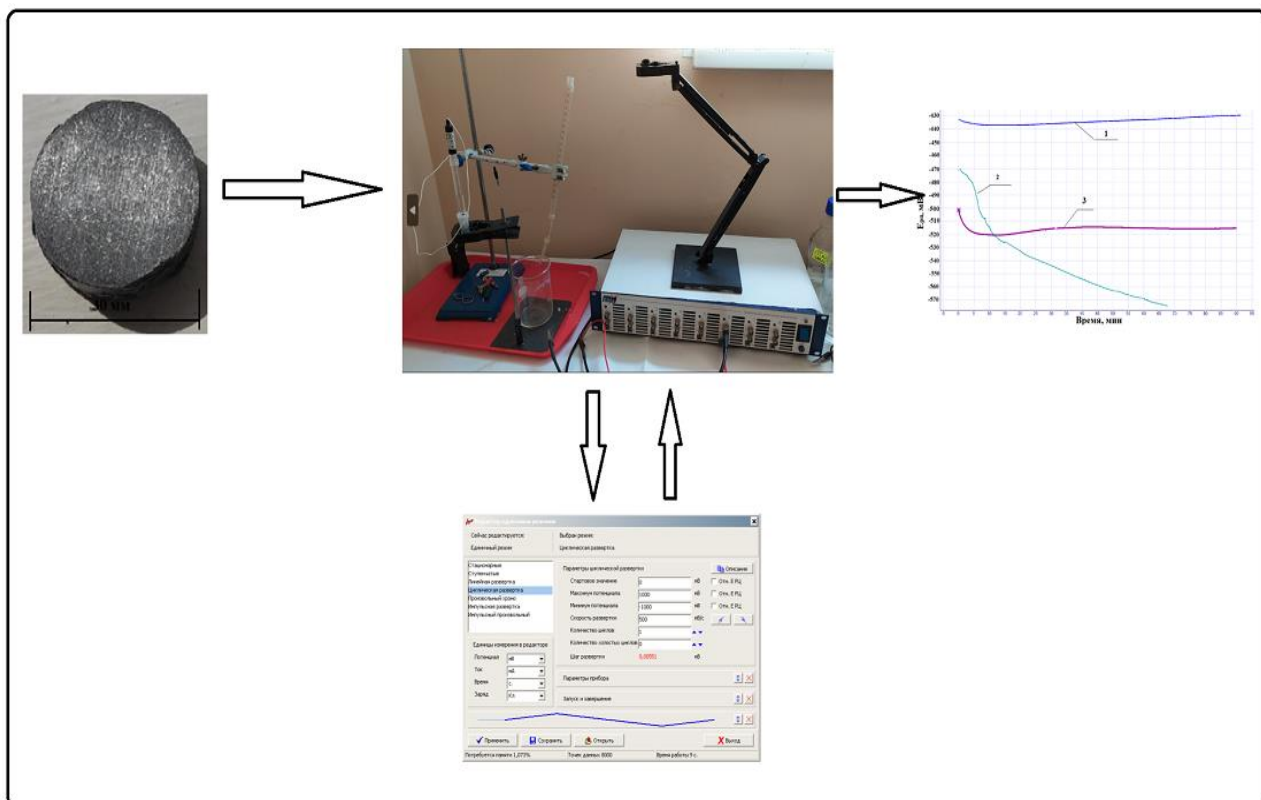


Рисунок 3.25 – Схема исследования коррозионной устойчивости новых сплавов

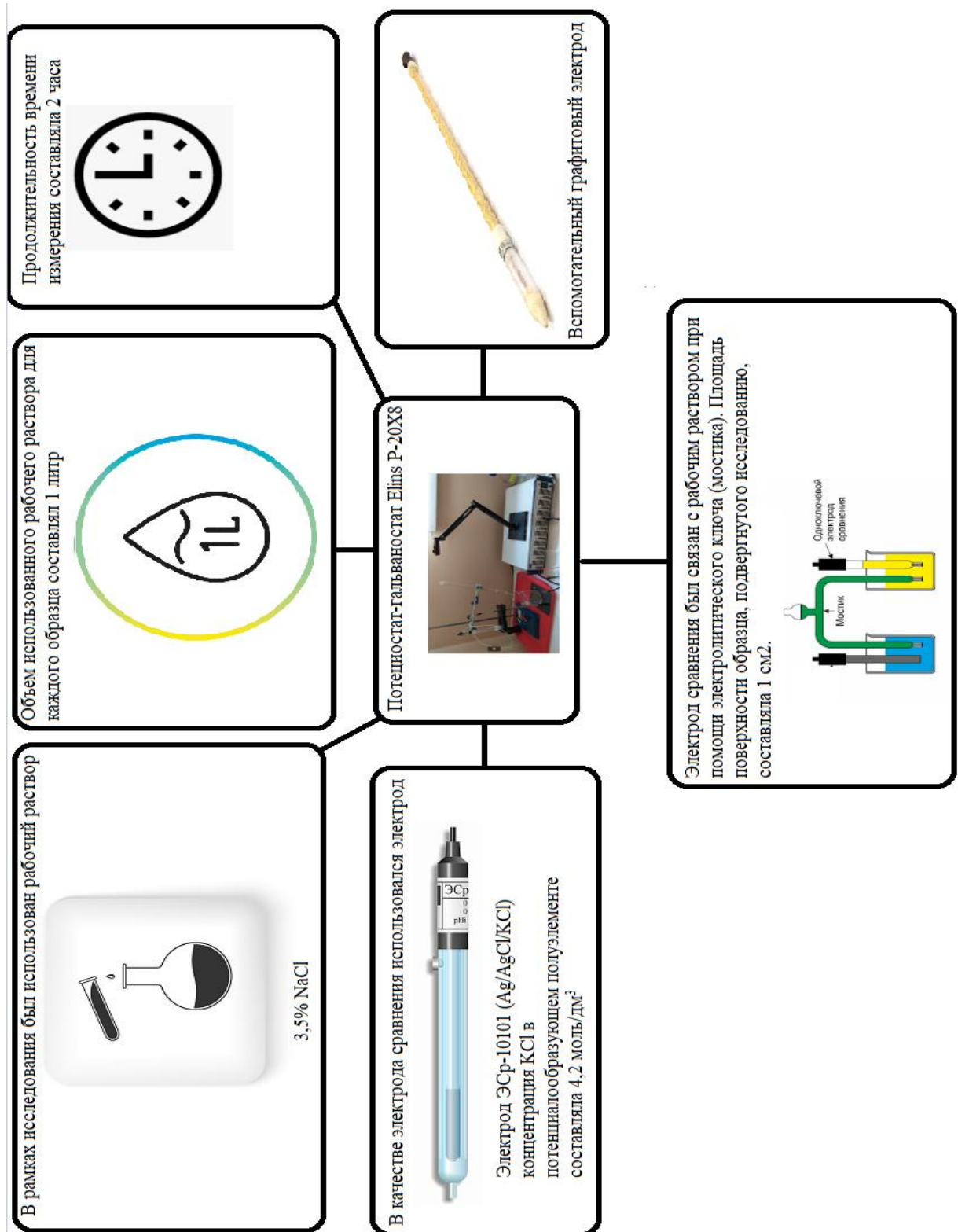


Рисунок 3.26 – Схема исследования коррозионной устойчивости новых сплавов

Также определены потенциал и ток коррозии путем пересечения аппроксимаций различных участков графиков [1].

### 3.4.7 Материалы, оборудование и методика удельного электрического сопротивления сплавов

Измерения удельного электрического сопротивления проводились в диапазоне температур от 25 °С до 200 °С в атмосфере гелия с использованием системы для измерения термоэлектрических характеристик «ZEM-3, ULVAC». Принципиальные схемы для измерения удельного электрического сопротивления и коэффициента Зеебека показаны на рисунке 3.27 [58].

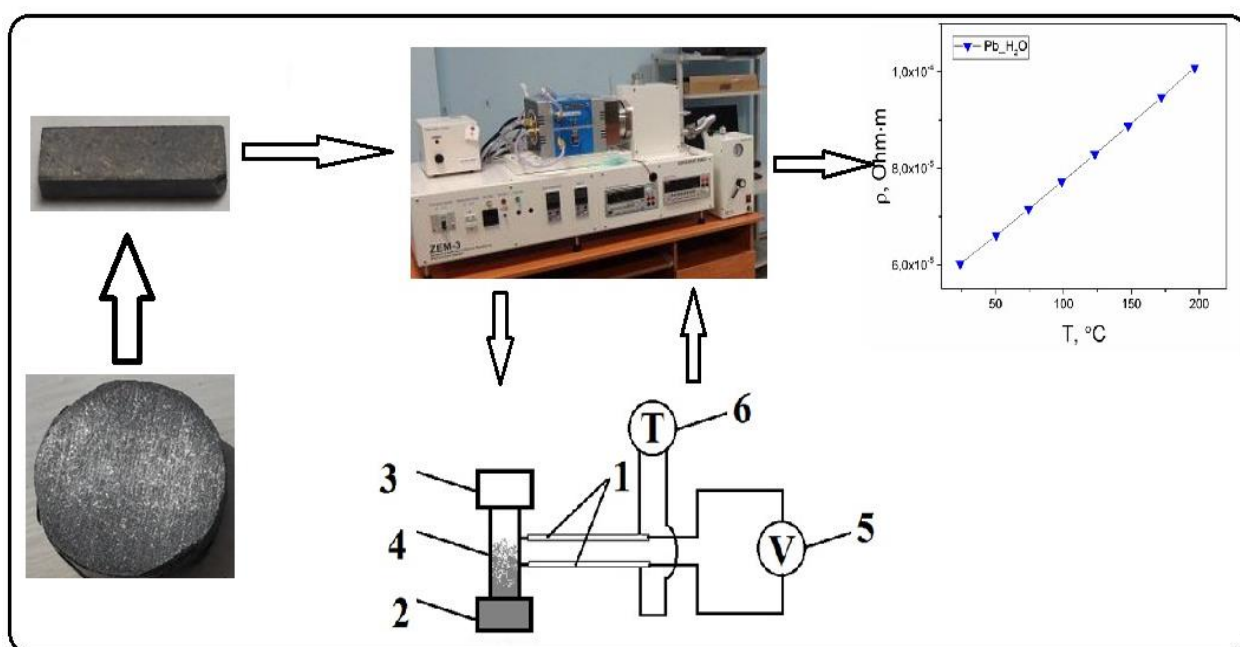


Рисунок 3.27 – Блок-схема установки для измерения электрического сопротивления: 1) зонды измерения разности температур и электрических потенциалов; 2) контакт для создания градиента температуры вдоль образца; 3) контакт без нагрева; 4) исследуемый образец; 5) устройство измерения разности электрических потенциалов; 6) устройство измерения разности температур между зондами

Для определения электрического сопротивления исследуемых образцов был применен метод измерения путем пропускания тока между контактами 3 при одновременном измерении электрического напряжения между контактами 1.

Посредством использования закона Ома и анализа значений протекающего тока и измеренного напряжения, удалось получить численные

значения электрического сопротивления. На рисунке 3.28 представлены три основные формулы, необходимые для вычисления коэффициента Зеебека и определения удельного электрического сопротивления

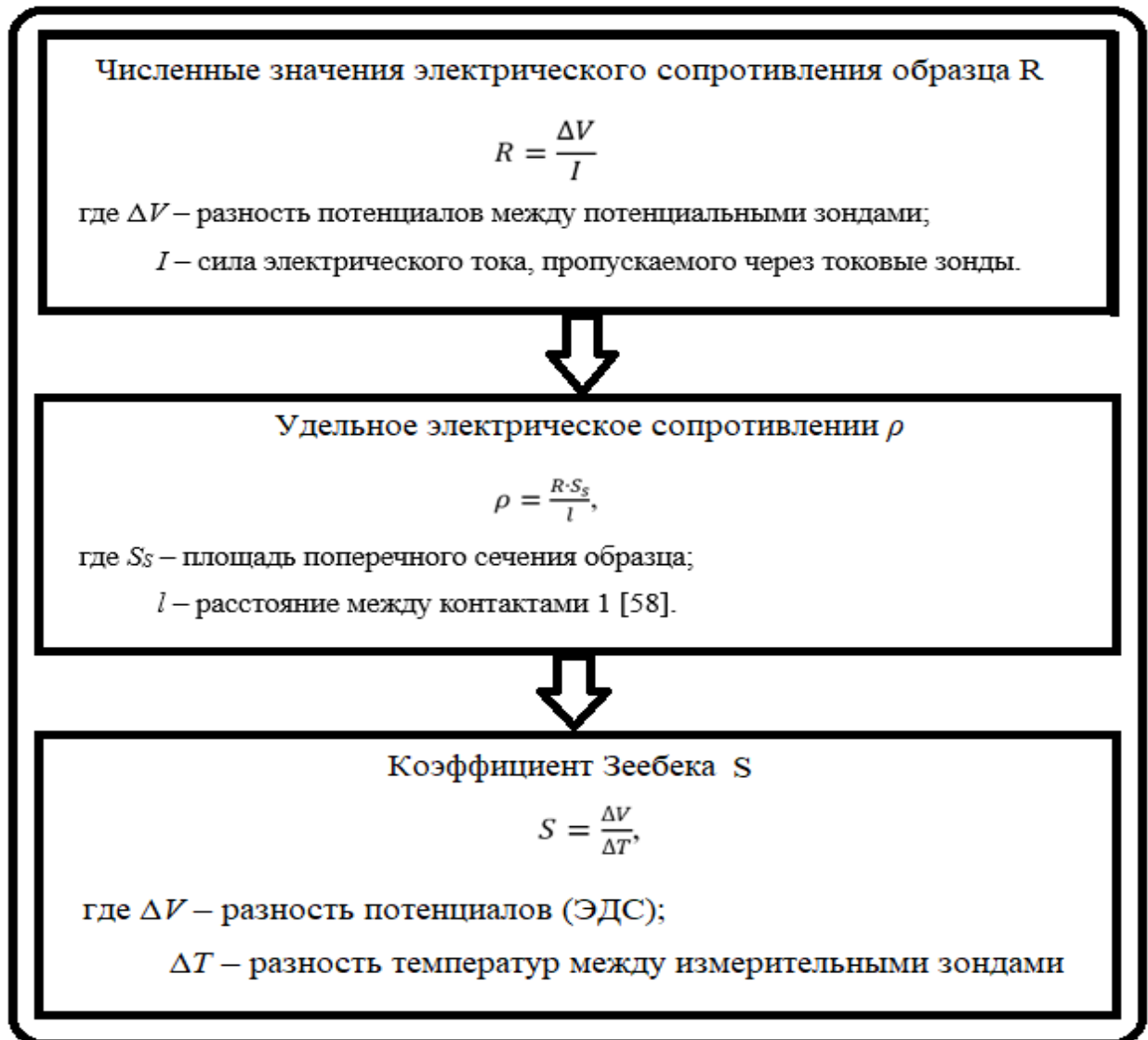


Рисунок 3.28 – Формулы определения электрического сопротивления и коэффициента Зеебека

Были использованы образцы прямоугольной формы, ширина данных образцов составляла от 2 до 4 мм, а длина варьировалась в диапазоне от 5 до 22 мм. Перед установкой в измерительные приборы поверхности образцов, соприкасающиеся с токовыми зондами, подвергались тщательному шлифованию с целью обеспечения оптимального электрического и теплового контакта. [58].

### 3.4.8 Методика оптимизации процессов электродиспергирования металлоотходов и сплавления частиц

Блок-схемы постановки полного факторного эксперимента (ПФЭ) в два этапа представлены на рисунках 3.29 и 3.30.

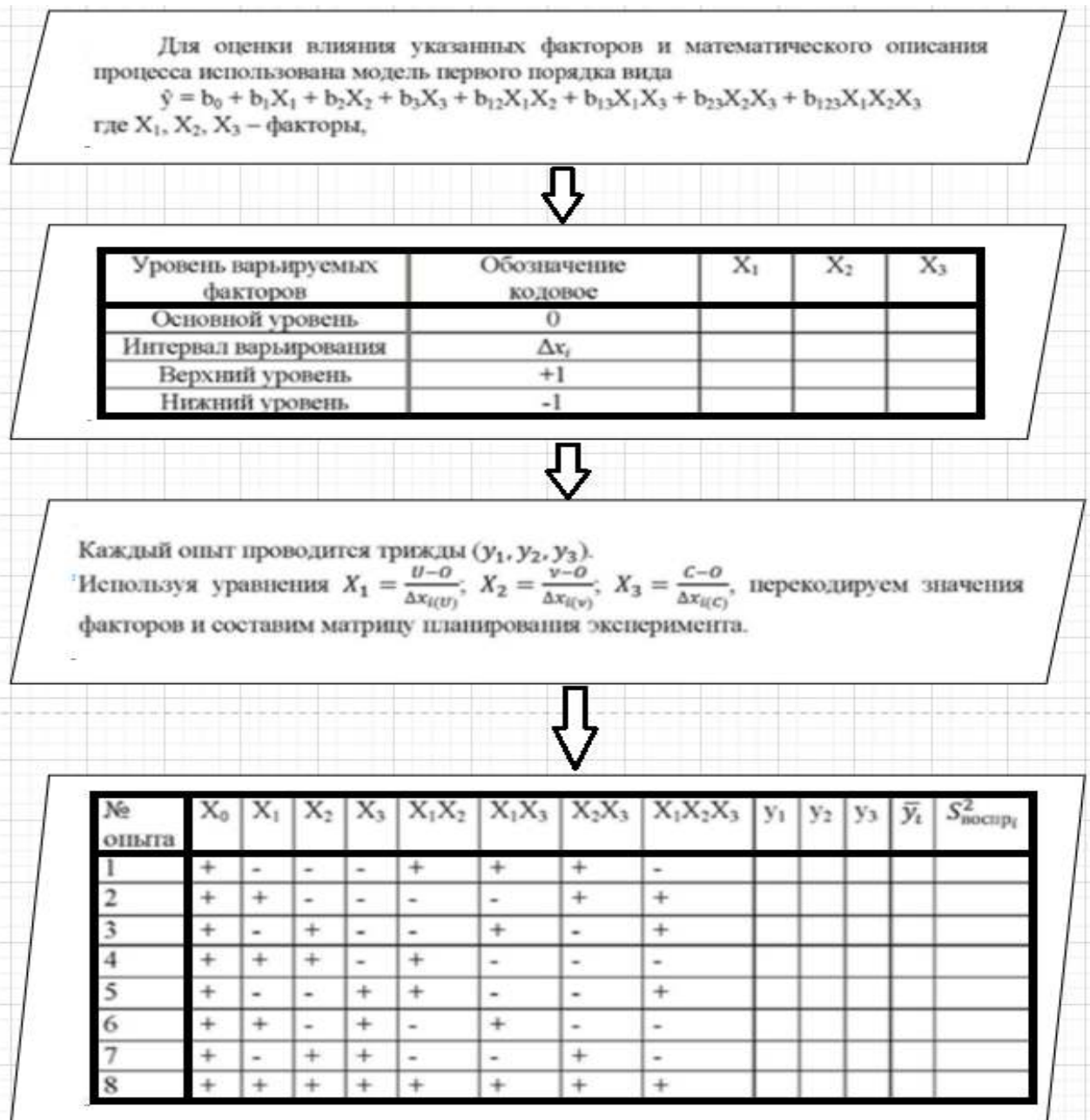


Рисунок 3.29 – Блок-схема постановки ПФЭ (1 этап)

$$1. \bar{y}_i = \frac{y_1 + y_2 + y_3}{3}$$

2. Определяем дисперсию параллельных опытов:

$$S_{\text{воспр}_i}^2 = \frac{1}{m_i - 1} \sum_{j=1}^{m_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

3. Вычисляем сумму дисперсии воспроизводимости для всех опытов  $\sum_{i=1}^n S_{\text{воспр}_i}^2$

4. Осуществляем проверку дисперсий с использованием критерия Кохрена:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{max}}^2}{\sum_{i=1}^n S_{\text{воспр}_i}^2}$$

Сравниваем  $G_{\text{расч}}$  и  $G_{\text{табл}}$ . Если  $G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$ , принимаем гипотезу об однородности дисперсий. Если  $G_{\text{расч}} > G_{\text{табл}}$ , дисперсия неоднородная.

5. Вычисляем дисперсию воспроизводимости для всех экспериментов

$$S_{\text{восп}}^2 = S_{(y)}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n S_{\text{воспр}_i}^2$$

6. Вычисляем ошибку всего эксперимента

$$S(y) = \sqrt{S_{(y)}^2}$$

7. Рассчитываем коэффициенты уравнения

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_1^N X_{in} \bar{y}_i, \quad b_0 = \frac{1}{N} \sum_1^N \bar{y}_i, \quad b_{ij} = \frac{1}{N} \sum_1^N X_{in} X_{jn} \bar{y}_i$$

8. Составление уравнения регрессии

$$\hat{y} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3$$



9. Проверяем статистическую значимость коэффициентов.

$$S(b_i) = \frac{S(y)}{\sqrt{Nm}}$$

Далее определяем доверительный интервал длиной  $2\Delta b_i$ :

$$\Delta b_i = t_{\text{табл}} S(b_i)$$

Табличное значение  $t_{\text{табл}}$  выбираем для числа степеней свободы  $f = N(m - 1)$

Сравниваем  $\Delta b_i$  и  $b_i$ . Если  $\Delta b_i > b_i$ , то коэффициент не значимый – исключаем из уравнения регрессии. Если  $\Delta b_i < b_i$ , то коэффициент значимый – оставляем в уравнении регрессии.

10. Проверяем уравнение на адекватность

Находят значения  $F$ -критерия Фишера (дисперсное отношение):

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\text{восп}}^2} = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S^2(y)}$$

Для того чтобы воспользоваться таблицей  $F$ -критерия, необходимо определить число степеней свободы  $f_{\text{ад}}$  и  $f_{\text{восп}}$ :  $f_{\text{ад}} = N - 1$ ,  $f_{\text{восп}} = N(m - 1)$ .

Исходя из найденных значений  $f_{\text{ад}}$ ,  $f_{\text{восп}}$  находим по таблице  $F_{\text{табл}}$ . Если  $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ , то уравнение считают адекватным.

Рисунок 3.30 – Блок-схема постановки ПФЭ (2 этап)

Решение задачи оптимизации заключается в экспериментальном определении комбинации уровней факторов, при котором достигается

максимальное (или минимальное) значение выходного параметра. Для достижения этой цели применяется метод крутого восхождения, разработанный Боксом и Уилсоном. Структура методики, используемой для расчета крутого восхождения, представлена на рисунке 3.31 в виде блок-схемы.

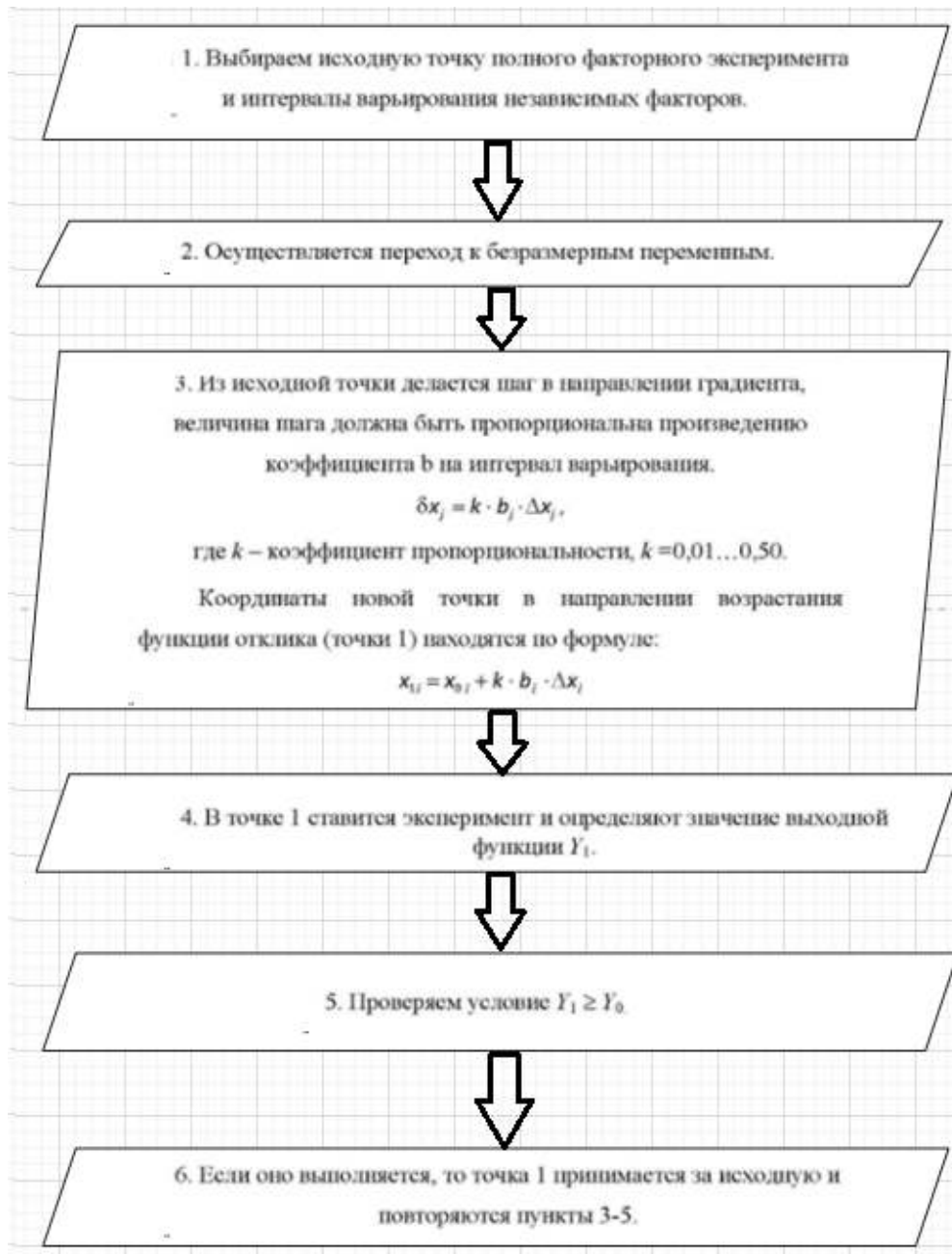


Рисунок 3.31 – Блок-схема расчета крутого восхождения

В данном исследовании получение порошковых материалов, как и их сплавление с целью получения новых коррозионностойких сплавов, выполнялось на оборудовании, в котором есть изменяемые параметры работы. От параметров работы установок может зависеть состав, структура и свойства получаемых заготовок новых сплавов, поэтому необходимо проводить оптимизацию производственных процессов и режимов работы оборудования для получения сплавов с наилучшими свойствами.

Оптимальные параметры работы установки для электродиспергирования металлоотходов были определены путем проведения полного факторного эксперимента (ПФЭ) по среднему размеру частиц получаемых электроэрозионных материалов и по микротвёрдости новых сплавов. В качестве факторов были выбраны следующие параметры работы установки: напряжение на электродах, ёмкость разрядных конденсаторов и частота следования импульсов [36] для мелкодисперсных материалов. Для получения новых сплавов методом ИПС были выбраны следующие режимы работы оборудования: температура в камере, давление и время выдержки образца.

### **3.5 Выводы по главе 3**

1. При решении поставленных задач использовались современные методы испытаний и исследований, в том числе: электродиспергирование металлоотходов осуществлялось на оригинальной установке (Патент на изобретение РФ № 2449859); на лазерном анализаторе размеров частиц «Analysette 22 NanoТес» исследовался гранулометрический состав и средний размер частиц; на электронно-ионном сканирующем (растровом) микроскопе с полевой эмиссией электронов «QUANTA 600 FEG» и энерго-дисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы «EDAX» определялась форма и морфология поверхности частиц, выполнялся рентгеноспектральный микроанализ, исследовался элементный состав; на



рентгеновском дифрактометре «Rigaku Ultima IV» проводился рентгеноструктурный (фазовый) анализ; с помощью прибора «AFFRI DM-8» определялась микротвёрдость; сплавление частиц свинцово-сурьмянистого сплава проводилось методом искрового плазменного сплавления с использованием системы «SPS 25-10 Thermal Technology»; с помощью оптического инвертированного микроскопа «OLYMPUS GX51», оснащенного системой автоматизированного анализа изображений «SIAMS Photolab», были проведены металлографические исследования (микроструктура, пористость); на многоканальном потенциостат-гальваностате «Elins P-20X8» с программным обеспечением «ES8» проводилось исследование коррозионной стойкости; с помощью системы для измерения термоэлектрических характеристик «ZEM-3, ULVAC» проводилось исследование удельного электрического сопротивления; оптимизация технологических процессов электродиспергирования металлоотходов и сплавления электроэрозионной шихты проводилась путем постановки полного факторного эксперимента и метода крутого восхождения Бокса и Уилсона и др.

2. Представленные методы испытаний и исследований позволили разработать и исследовать технологию электроэрозионного диспергирования металлоотходов сплава ССуЗ.

## **Глава 4. Разработка и исследование технологии электроэрозионного диспергирования металлоотходов сплава ССуЗ**

### **4.1 Результаты предварительных исследований состава, структуры и свойств дисперсных свинцово-сурьмянистых материалов**

#### **4.1.1 Результаты предварительных исследований морфологии электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ**

Предварительно полученные методом электроэрозионного диспергирования в двух рабочих средах – воде дистиллированной [64] и керосине осветительном металлические порошки исследовались с помощью энерго-дисперсионного [47] анализатора рентгеновского излучения фирмы «EDAX», встроенного в растровый электронный микроскоп [54] «QUANTA 600 FEG». В результате были получены изображения микроструктуры металлических частиц, а также [45] спектры характеристического рентгеновского излучения в различных точках на поверхности образца [48].

На рисунке 4.1 представлены схема и результаты проведенных микроскопических исследований порошков, полученных методом электроэрозионного измельчения сплава ССуЗ в воде дистиллированной и керосине осветительном соответственно, при следующих параметрах работы установки для ЭЭД для обеих рабочих жидкостей [35]:

- напряжение на электродах – 100, В;
- ёмкость разрядных конденсаторов – 25,5, мкФ;
- частота следования электрических импульсов – 25, Гц;
- расстояние между электродами изменялось в диапазоне 1 ... 10 мм.

Исследование проводилось в соответствии с ГОСТ [127, 128]. Для этого увеличивалось изображение металлического порошка и исследовались размер и форма его частиц.

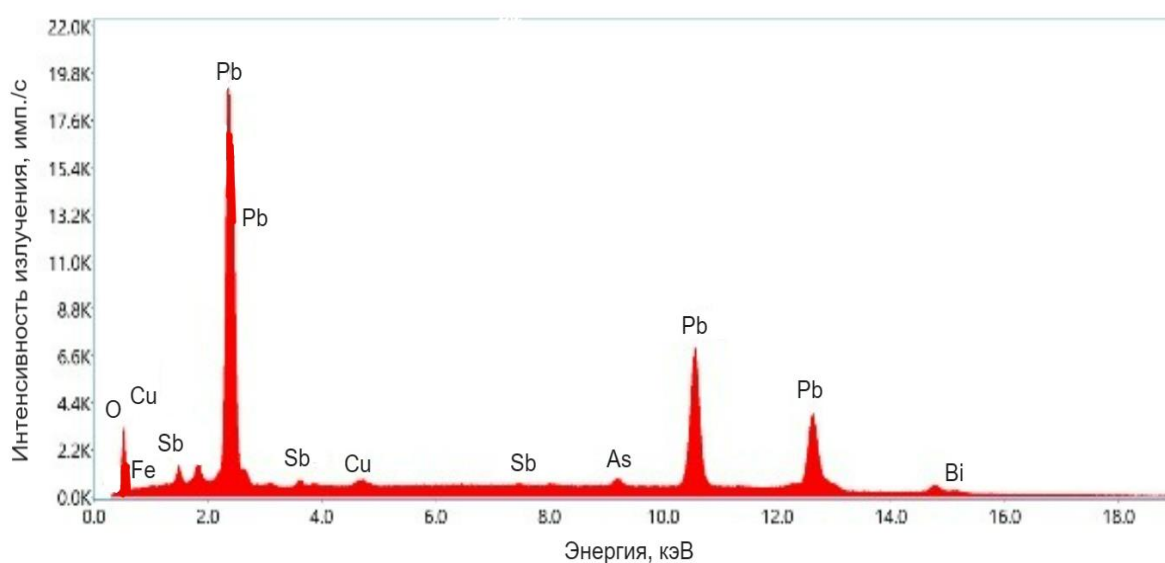


форму: неправильную сферическую, пластинчатую угловатую и чешуйчатую брызгообразную формы – а также присутствуют частицы с внутренними пустотами – пористые с наличием закрытых пор. Размер частиц находится в пределах 0,54...2,38 мкм.

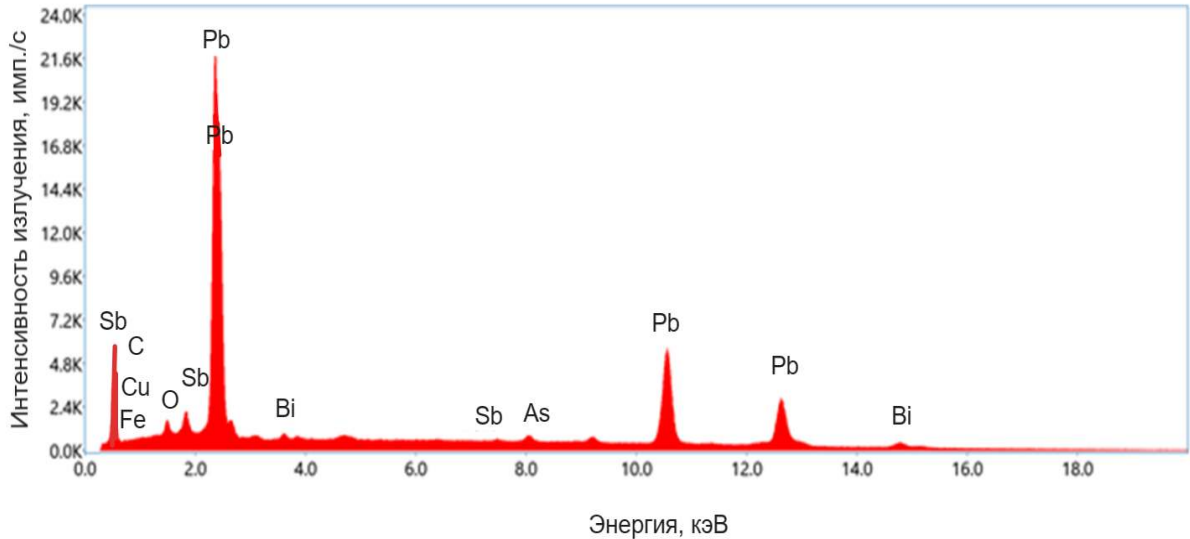
В металлическом порошке, полученном в керосине осветительном, преобладают частицы угловатой, чешуйчатой и пластинчатой формы и отдельно выделяются частицы более правильной сферической и округлой формы [129, 130]. Размер крупных, различимых включений колеблется от 0,24 мкм до 3,56 мкм. Разброс частиц по размеру, при исследовании микроскопическим методом, не дает полноценной картины по действительному размеру частиц в порошке, поэтому необходимо проведение дисперсионного анализа на современном оборудовании для более точного определения размера частиц [130].

#### 4.1.2 Результаты предварительных исследований элементного состава электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ

На рисунке 4.2 представлены спектрограммы исследуемых порошков [62].



a)



б)

Рисунок 4.2 – Спектрограмма мелкодисперсных частиц, полученных методом электроэрозионного диспергирования свинцово-сурьмянистого сплава ССу3: а) в воде дистиллированной; б) в керосине осветительном

Распределение элементов в процентном соотношении представлено в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Элементный анализ мелкодисперсных свинцово-сурьмянистых частиц

Химический элемент	Содержание элемента в МДМ,	
	полученных в воде дистиллированной, %	полученных в керосине осветительном, %
Pb	67,94	77,24
Sb	1,37	1,20
Fe	0,15	0,08
Cu	0,80	0,35
As	0,02	0,05
Bi	1,26	0,60
O	28,46	14,04
C	–	6,44

Процессы, происходящие при ЭЭД сплава марки ССуЗ, протекают в межэлектродном пространстве, заполненном рабочей жидкостью, которая оказывает на процесс, электроды, гранулы и продукты эрозии сплава физическое, химическое, моющее и механическое воздействие, что сказывается на всех стадиях процесса [67, 131-133].

На стадии электрического разряда происходит разложение рабочей жидкости, и продукты ее пиролиза вступают в химическое взаимодействие с продуктами электроэрозионного диспергирования, образуя различные химические соединения. На следующей стадии, когда происходит удаление продуктов эрозии и продуктов распада из зоны разряда, немаловажное значение имеет вязкость рабочей жидкости. Степень захвата продуктов эрозии увеличивается с увеличением вязкости, следовательно, улучшается скорость их удаления. С другой стороны, при малом межэлектродном зазоре движение вязкой рабочей жидкости затруднено, следовательно, падает скорость удаления продуктов эрозии. Рабочая жидкость при электродиспергировании охлаждает рабочую зону [67].

Прохождение электрического тока через рабочую жидкость влечет ее разложение с образованием водорода, кислорода и углерода (в зависимости от природы жидкости). Водород в процессе ЭДД выделяется на поверхность рабочей жидкости, а углерод и кислород взаимодействуют с продуктами эрозии ( $Me'$ ), т.е.

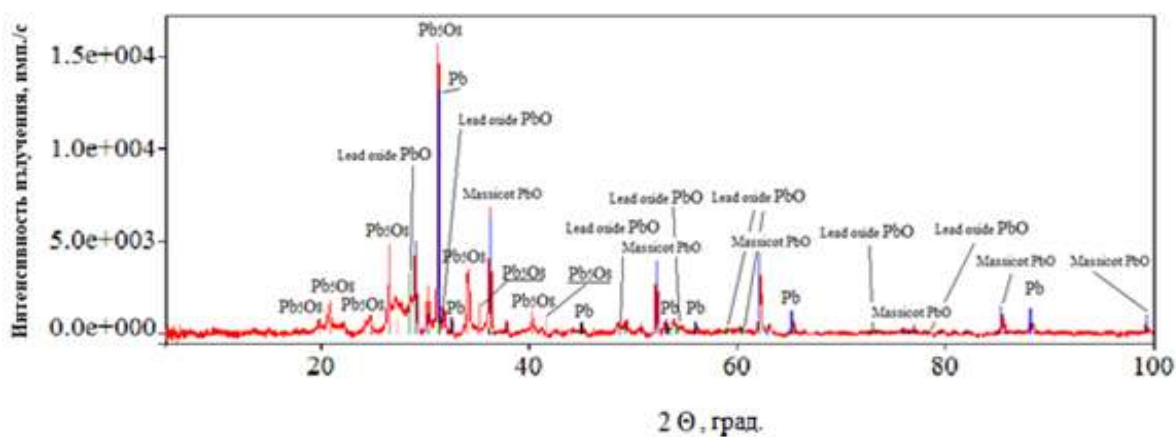


В результате рентгеноспектрального микроанализа мелкодисперсных свинцово-сурьмянистых частиц, полученных методом электроэрозионного диспергирования, при оптимальных параметрах работы установки, в воде дистиллированной, установлено, что в них присутствуют следующие элементы: Pb, O, Sb, Bi, Cu, Fe, Zn и As.

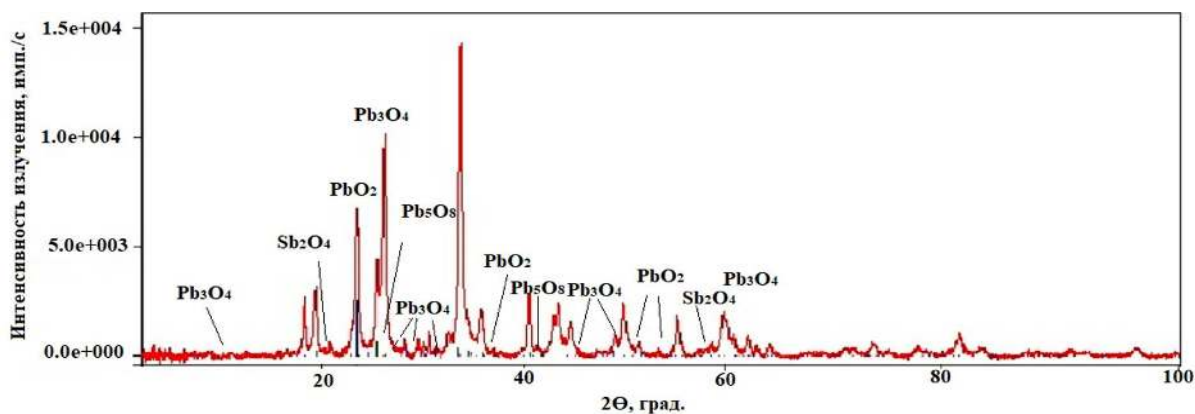
Полученные в осветительном керосине, при оптимальных параметрах работы установки для электроэрозионного диспергирования, МДМ включают следующие элементы: Pb, O, C, Sb, Cu, Bi, Fe, Zn и As [133].

#### 4.1.3 Результаты предварительных исследований фазового состава электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ

Дифрактограммы свинцово-сурьмянистых порошков, полученных из сплава ССуЗ, представлены на рисунке 4.3 [65].



а)



б)

Рисунок 4.3 – Дифрактограмма свинцово-сурьмянистых порошков, полученных из сплава ССуЗ: а) в воде дистиллированной; б) в керосине осветительном

В ходе исследования дифрактограмм были определены присутствующие в порошке фазы и кристаллические решетки. Типы кристаллических решеток и межплоскостных расстояний всех отражений порошков в воде дистиллированной и керосине осветительном представлены в таблице 4.2 [134].

Таблица 4.2 – Периоды решеток фаз МДМ, полученных ЭЭД сплава  $\text{ССуЗ}$

МДМ в воде	Тип решетки	кубическая кристаллическая решетка	орторомбическая кристаллическая решетка	тетрагональная кристаллическая решетка	орторомбическая кристаллическая решетка
	Фаза	Pb	$\text{Pb}_5\text{O}_8$	$\alpha\text{-PbO}$	$\beta\text{-PbO}$
	Параметры решетки, Å	$a = b = c$ 4,9523	$a = 8,9374$ ; $b = 10,1716$ ; $c = 8,5038$	$a = 5,7003$ ; $b = 5,6952$ ; $c = 4,9697$	$a = 5,4937$ ; $b = 4,7582$ ; $c = 5,8947$
МДМ в керосине	Тип решетки	тетрагональная кристаллическая решетка	тетрагональная кристаллическая решетка	орторомбическая кристаллическая решетка	моноклинная кристаллическая решетка
	Фаза	$\text{PbO}_2$	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	$\text{Pb}_5\text{O}_8$	$\text{Sb}_2\text{O}_4$
	Параметры решетки, Å	$a = 5,0985$ ; $b = 5,0985$ ; $c = 3,3707$	$a = 8,7739$ ; $b = 8,7739$ ; $c = 6,5686$	$a = 8,9038$ ; $b = 10,2858$ ; $c = 8,4828$	$a = 5,4691$ ; $b = 4,8273$ ; $c = 11,5351$

Результаты исследования демонстрируют, что в составе шихты, полученной методом электроэрозионного диспергирования отходов свинцово-сурьмянистого сплава  $\text{ССуЗ}$  в воде дистиллированной, присутствуют фазы свинцового глета  $\text{PbO}$ , массикота  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_5\text{O}_8$  и фаза чистого свинца Pb. Присутствующие фазы на представленных дифрактограммах обладают следующими свойствами: оксиды свинца с одинаковым элементным составом  $\text{PbO}$  свинцовый глет и  $\text{PbO}$  массикот – это различные модификации оксида свинца (свинцовой охры) [135].



Свинцовый глет является низкотемпературной  $\alpha$ -модификацией оксида свинца, имеет тетрагональную кристаллическую решетку, устойчив до температуры 489 °С, кристаллы красного цвета [136].

Массикот является высокотемпературной  $\beta$ -модификацией, представляет из себя желтые кристаллы и обладает орторомбической кристаллической решеткой, устойчив при температуре выше 489 °С. Температура плавления 886 °С. Температура кипения 1470 °С [137].

Выявленная в ходе исследования фаза  $Pb_5O_8$  является одной из разновидностей написания фазы  $Pb_{12}O_{19}$ , так же как и  $Pb_7O_{11}$ ,  $Pb_9O_{14}$ ,  $\alpha$ - $PbO_x$ ,  $\beta$ - $PbO_x$ . Это разнообразие сходных стехиометрий было приписано  $Pb_{12}O_{19}$  из-за широкого диапазона однородности этой фазы [66].  $Pb_5O_8$  обладает орторомбической кристаллической решеткой, кристаллы черно-коричневого цвета. Свойства этой фазы слабо изучены [138].

Фаза чистого свинца –  $Pb$ , достаточно хорошо исследована, известно, что эта фаза обладает кубической кристаллической решеткой, кристаллы серебристо-белого цвета, температура плавления составляет 327 °С [139].

Состав фаз шихты, полученной методом измельчения электрической эрозией свинцово-сурьмянистого сплава  $SSu3$  в керосине осветительном, включает в себя оксиды  $PbO_2$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $Pb_5O_8$ ,  $Sb_2O_4$ . Карбидных фаз не образуется ввиду фактического отсутствия реакции свинца и сурьмы с углеродом, однако, как следует из исследования морфологии, частицы углерода сферической формы присутствуют в шихте обособлено [140].

$PbO_2$  является высшим оксидом свинца. В литературе встречается как диоксид свинца, двуокись свинца, платтнерит, имеет тетрагональную кристаллическую решетку, представляет собой кристаллы тёмно-коричневого цвета, плавится при температуре 290 °С [141].

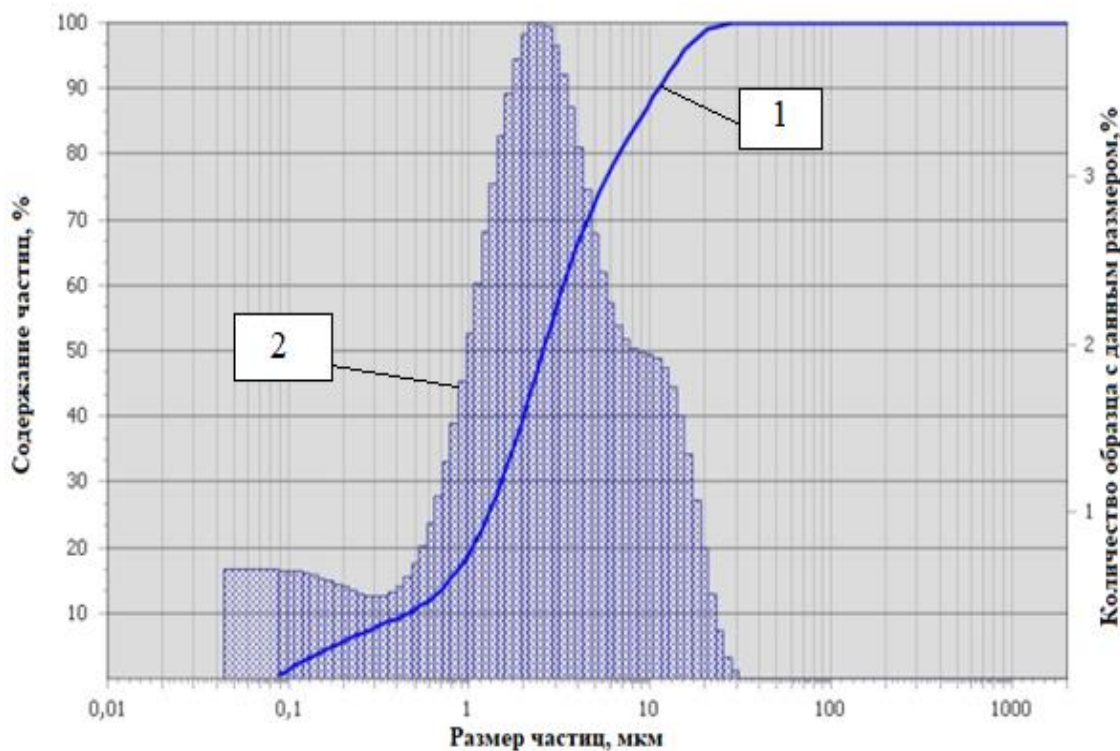
Фаза  $Pb_3O_4$  или тетраоксид трисвинца или свинцовый сурик образует оранжево-красные кристаллы с тетрагональной кристаллической решеткой. Температура плавления этой фазы 500 °С [142]. Свойства фазы  $Pb_5O_8$  описаны выше [143].

Тetraоксид сурьмы, он же сервантит  $Sb_2O_4$  – это белые кристаллы с моноклинной кристаллической решеткой и температурой плавления, равной  $930\text{ }^\circ\text{C}$  [144].

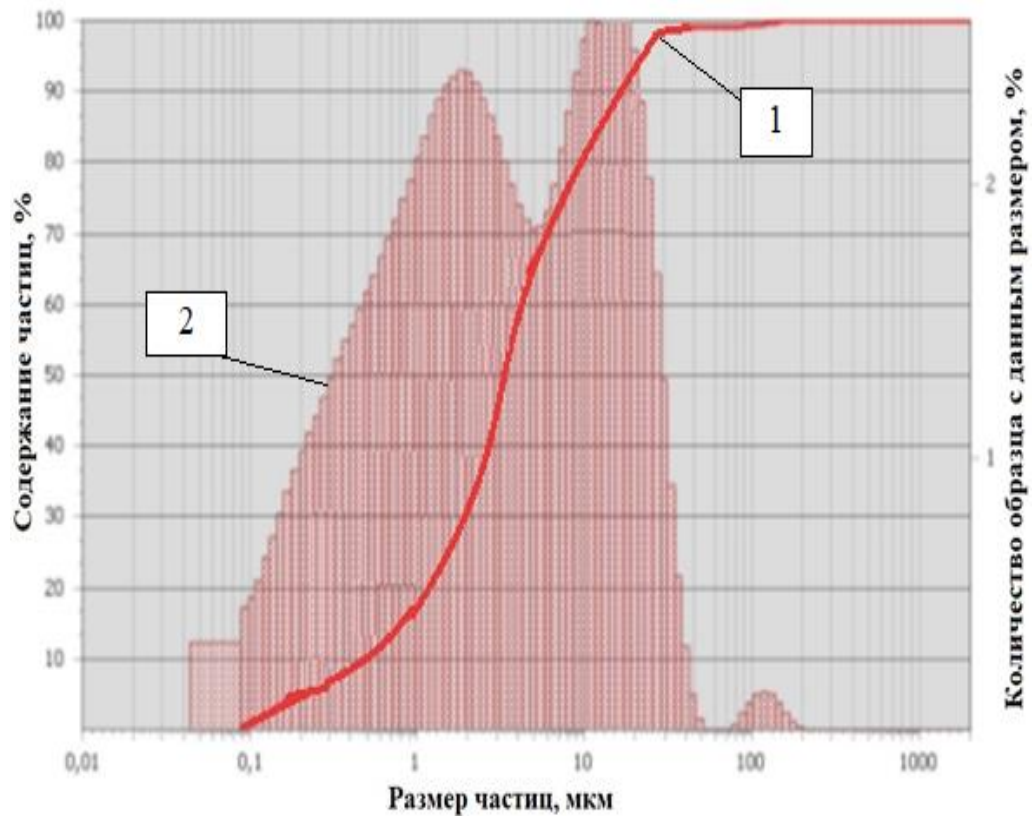
#### 4.1.4 Результаты предварительных исследований гранулометрического состава электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ

Одним из основных свойств металлических порошков является их дисперсность, поэтому производилось исследование гранулометрического состава металлических порошков. Эксперимент выполнялся на лазерном анализаторе размеров частиц «Analysette 22 NanoTec» [145].

Гранулометрический состав частиц свинцово-сурьмянистых порошков, полученных в воде дистиллированной и керосине осветительном, представлен на рисунке 4.4.



а)



б)

1 – интегральная кривая; 2 – гистограмма распределения частиц по размерам

Рисунок 4.4 – Гранулометрический состав частиц свинцово-сурьмянистых порошков, полученных: а) в воде дистиллированной; б) керосине осветительном

В результате предварительных исследований, отмечено, что свинцово-сурьмянистые МДМ, полученные в воде дистиллированной, имеют 18,6 % частиц с диаметром меньше 1 мкм, что свидетельствует о наличии в МДМ наноразмерных частиц. Также следует отметить, что частицы, с размером меньше и равные 20,83 мкм, составляют 99 % от состава. Диапазон дисперсии составил – 4,17 [146].

В таблице 4.3 представлены полученные и обобщенные данные по распределению частиц свинцово-сурьмянистого порошка по размерам, полученные методом ЭЭД в двух рабочих средах [147].

Таблица 4.3 – Распределение по размерам частиц порошков, полученных в воде дистиллированной и керосине осветительном

Параметр	Размеры частиц в МДМ,	
	полученных в воде дистиллированной, мкм	полученных в керосине осветительном, мкм
D5 (5% частиц)	0,18	0,29
D10 (10% частиц)	0,46	0,65
D25 (25% частиц)	1,27	1,54
D50 (50% частиц)	2,56	3,68
D75 (75% частиц)	5,41	11,15
D90 (90% частиц)	11,13	19,87
D95 (95% частиц)	14,72	25,85
D99 (99% частиц)	20,83	38,93
Объемный средний диаметр	4,3	7,6
Диапазон дисперсии (d90-d10)/d50	4,17	5,22
Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	61902	45636

Из гистограммы распределения по гранулометрическому составу МДМ, полученных методом ЭЭД в керосине осветительном, следует, что в составе присутствуют 17,2 % частиц с диаметром меньше 1 мкм, что также свидетельствует о наличии в составе порошка наноразмерных частиц. Состав шихты на 99 % состоит из шихты, размер которой равен и меньше 38,93 мкм, диапазон дисперсии МДМ выше, чем у МДМ, полученных в воде дистиллированной, и составляет 5,22, состав шихты также неоднороден по размеру [148].

Порошки, полученные в керосине осветительном, имеют в 1,76 раз больший размер частиц, чем порошки, полученные в воде дистиллированной. Средний размер частиц составляет 4,2 мкм и 7,6 мкм для воды дистиллированной и керосина осветительного соответственно, что свидетельствует о мелкозернистости МДМ и о влиянии рабочей жидкости на процесс диспергирования [149].

Для возможности практического применения полученных МДМ из металлоотходов сплава  $ССуЗ$ , необходимо стабилизировать гранулометрический состав (размер частиц). Сделать это необходимо путем постановки ПФЭ. Результаты предварительных исследований показали, что основными факторами, влияющими на средний размер частиц, являются напряжение на электродах, частота следования импульсов, ёмкость разрядных конденсаторов, а также свойства рабочей жидкости. Поэтому оптимизация проводилась с учетом этих параметров.

#### **4.2 Оптимизация процесса электроэрозионного диспергирования металлоотходов сплава $ССуЗ$ в 2-х рабочих жидкостях**

Оптимизация процесса получения металлической шихты методом электроэрозионного диспергирования проводилась путем варьирования параметров работы установки. Для достоверности результатов оптимизации был поставлен полный факторный эксперимент. Цель оптимизации заключалась в получении порошков, пригодных для промышленного применения и имеющих средний размер частиц 40...60 мкм. В качестве факторов, влияющих на достижения цели оптимизации, определялись параметры работы установки для электроэрозионного диспергирования: напряжение на электродах, ёмкость конденсаторов, частота следования импульсов. Оптимизация проводилась в двух рабочих средах: воде дистиллированной и керосине осветительном [150].

В соответствии с блок-схемами, приведенными на рисунках 3.29-3.31, составлялась матрица планирования эксперимента, которая представлена в таблице 4.4 для воды дистиллированной и таблице 4.6 для керосина осветительного. Далее выбирались уровни и интервалы варьирования параметров, их характеристики представлены в таблице 4.5 для воды дистиллированной и таблице 4.7 керосина осветительного [151].

Таблица 4.4 – Матрица планируемого эксперимента (вода дистиллированная)

№опыта	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	$\bar{y}_i$	S <sup>2</sup> <sub>воспр</sub>
1	+	-	-	-	+	+	+	-	4,0	4,2	4,4	4,2	2,29
2	+	+	-	-	-	-	+	+	18,9	19,1	23,9	20,6	9,48
3	+	-	+	-	-	+	-	+	9,2	9,8	10,3	9,7	7,41
4	+	+	+	-	+	-	-	-	34,5	31,2	28,8	31,5	8,19
5	+	-	-	+	+	-	-	+	27,6	30,1	33,2	30,3	15,74
6	+	+	-	+	-	+	-	-	40,2	35,1	39,3	38,2	14,82
7	+	-	+	+	-	-	+	-	34,9	39,4	34,3	36,2	15,54
8	+	+	+	+	+	+	+	+	47,5	40,1	48,6	45,4	21,37

Таблица 4.5 – Уровни и интервалы варьирования параметров (вода дистиллированная)

Уровень варьируемых факторов	Кодовое обозначение	U, В	v, Гц	C, мкФ
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
Основной уровень	0	150	50	45,5
Интервал варьирования	$\Delta x_i$	50	25	20
Верхний уровень	+1	200	75	65,5
Нижний уровень	-1	100	25	25,5

Таблица 4.6 – Матрица планируемого эксперимента (керосин осветительный)

№ опыта	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	$\bar{y}_i$	S <sup>2</sup> <sub>воспр</sub>
1	+	-	-	-	+	+	+	-	7,5	9,2	6,1	7,6	0,49
2	+	+	-	-	-	-	+	+	41	39,9	39,7	40,2	0,49
3	+	-	+	-	-	+	-	+	26,2	28,4	28,5	27,7	0,07
4	+	+	+	-	+	-	-	-	47,1	50,6	49,58	49,09	0,5668
5	+	-	-	+	+	-	-	+	18,3	20,6	16,8	18,5	0,28
6	+	+	-	+	-	+	-	-	40,2	42	42,3	41,5	1,29
7	+	-	+	+	-	-	+	-	38,5	38,9	40,2	39,2	0,79
8	+	+	+	+	+	+	+	+	43	43,1	44,4	43,5	0,61

Таблица 4.7 – Уровни и интервалы варьирования параметров (керосин осветительный)

Уровень варьируемых факторов	Кодовое обозначение	U, В	v, Гц	C, мкФ
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
Основной уровень	0	150	50	45,5
Интервал варьирования	$\Delta x_i$	50	25	20
Верхний уровень	+1	200	75	65,5
Нижний уровень	-1	100	25	25,5

По результатам проведенных расчетов составлялись уравнения регрессии, которые моделируют полный факторный эксперимент в двух рабочих средах: воде дистиллированной (4.1) и керосине осветительном (4.2):

$$\hat{y}_i = 31,862 + 3,987X_1 + 2,462X_2 + 5,662X_3 + 0,137X_1X_2 + 0,287X_1X_3 + 0,812X_2X_3 + 0,187X_1X_2X_3 \quad (4.1)$$

$$\hat{y}_i = 40,17 + 2,32X_1 + 1,27X_2 + 0,105X_3 + 0,37X_1X_2 - 0,095X_1X_3 - 0,195X_2X_3 - 0,445X_1X_2X_3 \quad (4.2)$$

Далее осуществлялась проверка статистической значимости коэффициентов уравнений регрессии. Отмечено, что практически все коэффициенты уравнения 4.1, проецирующего полный факторный эксперимент в воде дистиллированной, кроме  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ ,  $b_{23}$  и  $b_{123}$  [62], являются статистически значимыми. Коэффициенты в уравнении (4.2), которое моделирует факторный эксперимент в осветительном керосине, кроме  $b_{13}$ ,  $b_{23}$  и  $b_3$ , являются значимыми [152]. Установив статистически значимые коэффициенты и отбросив незначимые, уравнения регрессии приняли следующий вид: 4.3 для воды дистиллированной и 4.4 для керосина осветительного [142]:

$$\hat{y}_i = 31,862 + 3,987X_1 + 2,462X_2 + 5,662X_3 \quad (4.3)$$

$$\hat{y}_i = 40,17 + 2,32X_1 + 1,27X_2 + 0,37X_1X_2 - 0,445X_1X_2X_3 \quad (4.4)$$

С использованием критерия Фишера была выполнена проверка уравнения на адекватность. Результаты расчета показали, что оба уравнения регрессии адекватны [153].

Уравнения регрессии 4.3 и 4.4 использовались для расчета крутого восхождения по поверхности отклика. Нулевой точкой для начала восхождения были приняты основные уровни  $X_1=150$  В,  $X_2=50$  Гц,  $X_3=45,5$  мкФ [55]. Проведен ряд опытов, направленных на получение оптимального размера частиц, результаты этих опытов представлены в таблицах 4.8 и 4.9 для воды дистиллированной и керосина осветительного соответственно. В итоге были получены оптимизированные параметры работы установки, при которых средний размер частиц, полученных в дистиллированной воде, составляет 44,1 мкм. Этими параметрами являются ёмкость конденсаторов 65,5 мкФ,



напряжении на электродах 200 В, частота импульсов 75 Гц. Для керосина средний размер частиц в оптимизированном порошке составляет 49,6 мкм, такой результат достигается при ёмкости конденсаторов 52,5 мкФ, напряжении на электродах 200 В, и частоте следования импульсов 75 Гц [56].

Таблица 4.8 – Расчет крутого восхождения (вода дистиллированная)

Наименование	$X_1$ (U, В)	$X_2$ (v, Гц)	$X_3$ (C, мкФ)	$\hat{y}_i$ , мкм
Основной уровень	150	50	45,5	–
Коэффициент $b_i$	3,98	2,46	5,66	–
Интервал варьирования $\xi_i$	50	25	20	–
$b_i \cdot \xi_i$	199	61,5	113,2	–
Шаг $\Delta_i$	9,95	3,08	5,66	–
Округленный Шаг	10	3	6	–
Опыт 1	160	53	51,5	34,6
Опыт 2	170	56	57,5	37,4
Опыт 3	180	59	63,5	40,2
Опыт 4	190	62	65,5	41,9
Опыт 5	200	65	65,5	43,0
Опыт 6	200	68	65,5	43,3
Опыт 7	200	71	65,5	43,5
Опыт 8	200	74	65,5	43,8
Опыт 9 (max)	200	75	65,5	44,1

Далее выполнялся такой же расчет для осветительного керосина. Результаты расчета крутого восхождения по параметру  $\hat{y}_i$  (средний размер частиц) представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Расчет крутого восхождения (керосин осветительный)

Наименование	$X_1$ (U, В)	$X_2$ (f, Гц)	$X_3$ (C, мкФ)	$\hat{y}_i$ , мкм
Основной уровень	150	50	45,5	–
Коэффициент $b_i$	2,32	1,77	0,105	–
Интервал варьирования $\xi_i$	50	25	20	–
$b_i \cdot \xi_i$	116	31,75	2,1	–
Шаг $\Delta_i$	11,6	3,18	0,21	–
Округленный шаг	12	4	1	–
Опыт 1	162	54	46,5	40,94
Опыт 2	174	58	47,5	42,73
Опыт 3	186	62	48,5	44,55
Опыт 4	198	66	49,5	46,38
Опыт 5	200	70	50,5	47,71
Опыт 6	200	74	51,5	48,93
Опыт 7 (max)	200	75	52,5	49,63
Опыт 8	200	75	53,5	49,45
Опыт 9	200	75	54,5	49,22
Опыт 10	200	75	55,5	48,90
Опыт 11	200	75	56,5	48,88
Опыт 12	200	75	57,5	48,86
Опыт 13	200	75	58,5	48,83
Опыт 14	200	75	59,5	48,81
Опыт 15	200	75	60,5	48,79
Опыт 16	200	75	61,5	48,77
Опыт 17	200	75	62,5	48,74
Опыт 18	200	75	63,5	48,72
Опыт 19	200	75	64,5	48,70
Опыт 20	200	75	65,5	48,68

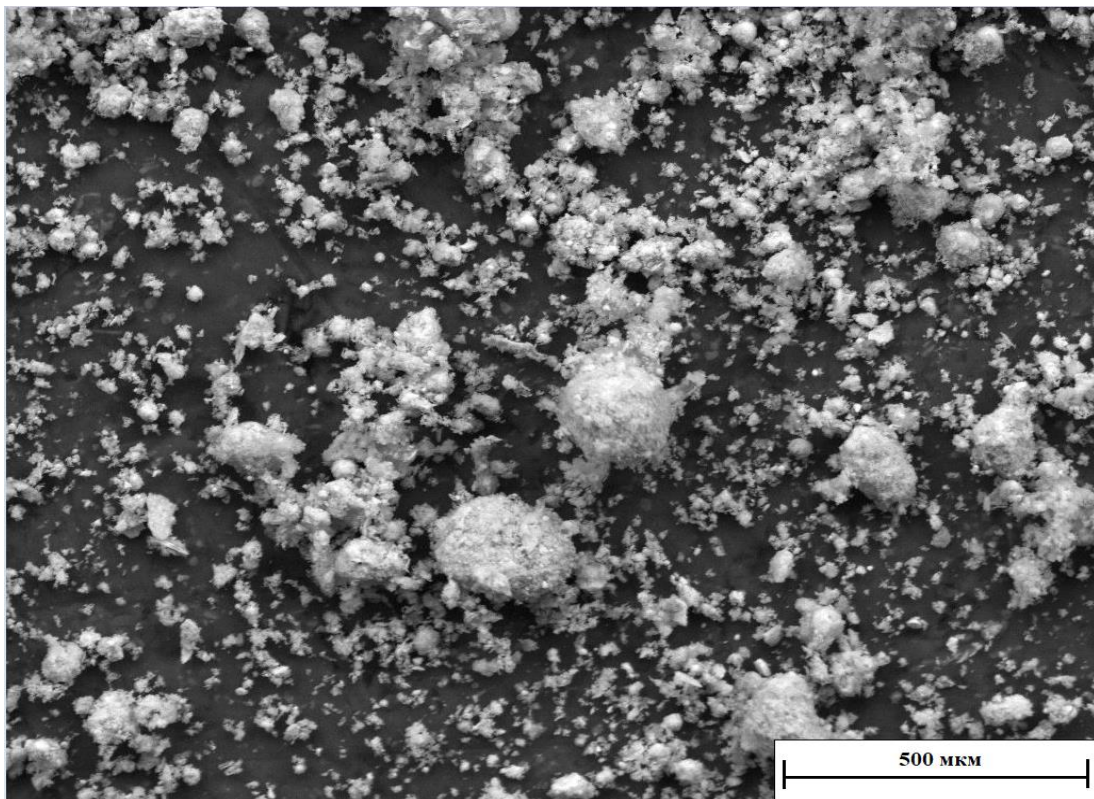
Все последующие металлографические исследования состава, структуры и свойств шихты представлены с учетом оптимальной дисперсности.

### 4.3 Результаты исследования состава, структуры и свойств дисперсных материалов, полученных при оптимальных условиях

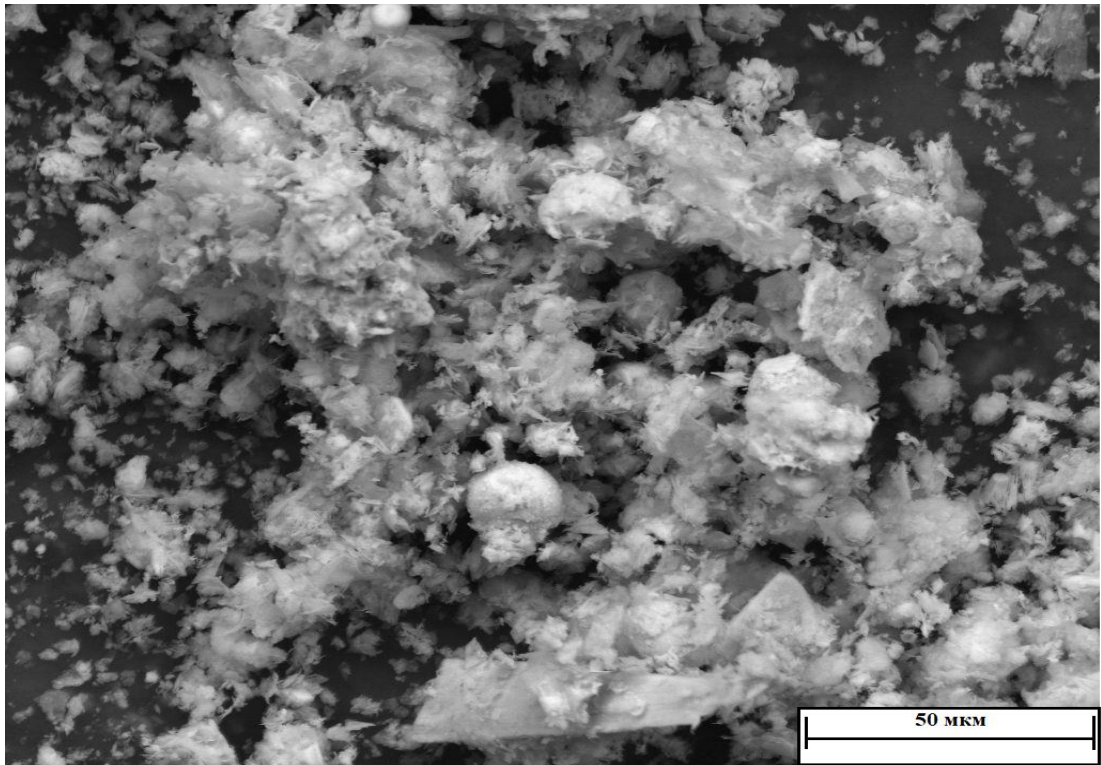
#### 4.3.1 Результаты исследования морфологии электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ

С помощью энерго-дисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы «EDAX», встроенного в растровый электронный микроскоп «QUANTA 600 FEG», получено увеличенное изображение металлических порошков (рисунок 4.5), диспергированных при оптимальных параметрах работы установки в воде дистиллированной [154].

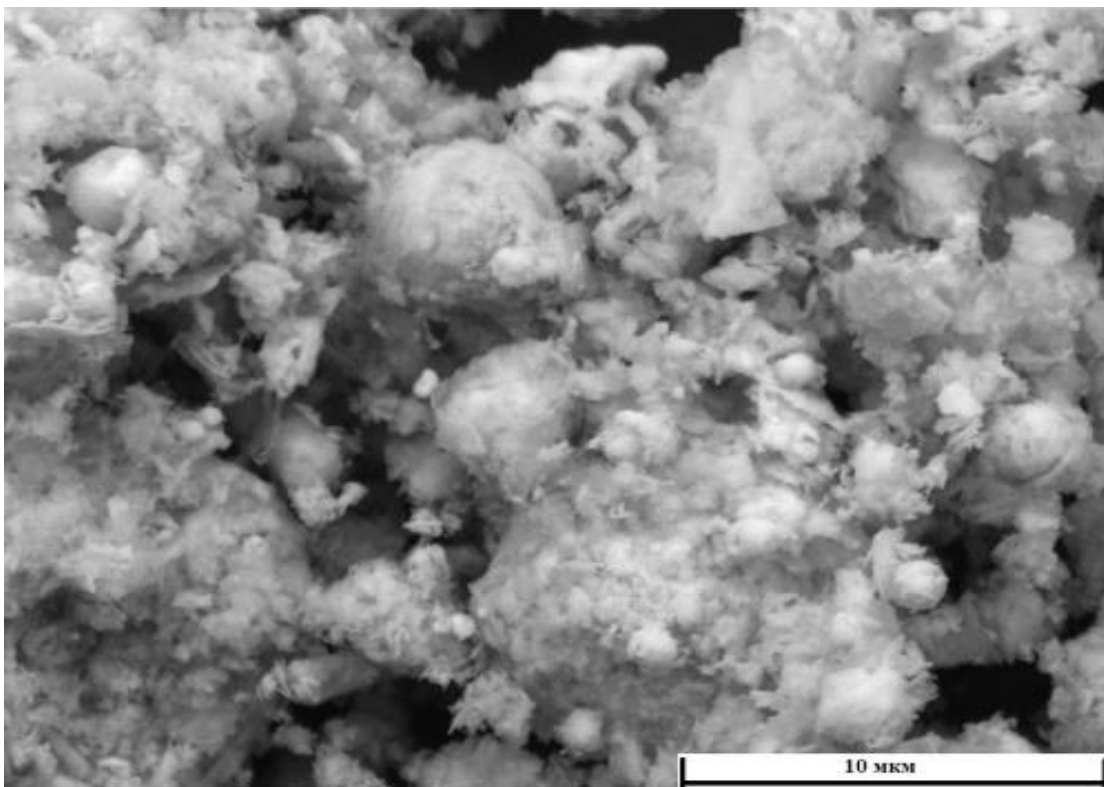
На СЭМ-изображения частиц МДМ представлено, что в составе порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ в воде дистиллированной, присутствуют частицы преимущественно рваной чешуйчатой и неправильной округлой формы [155].



а)



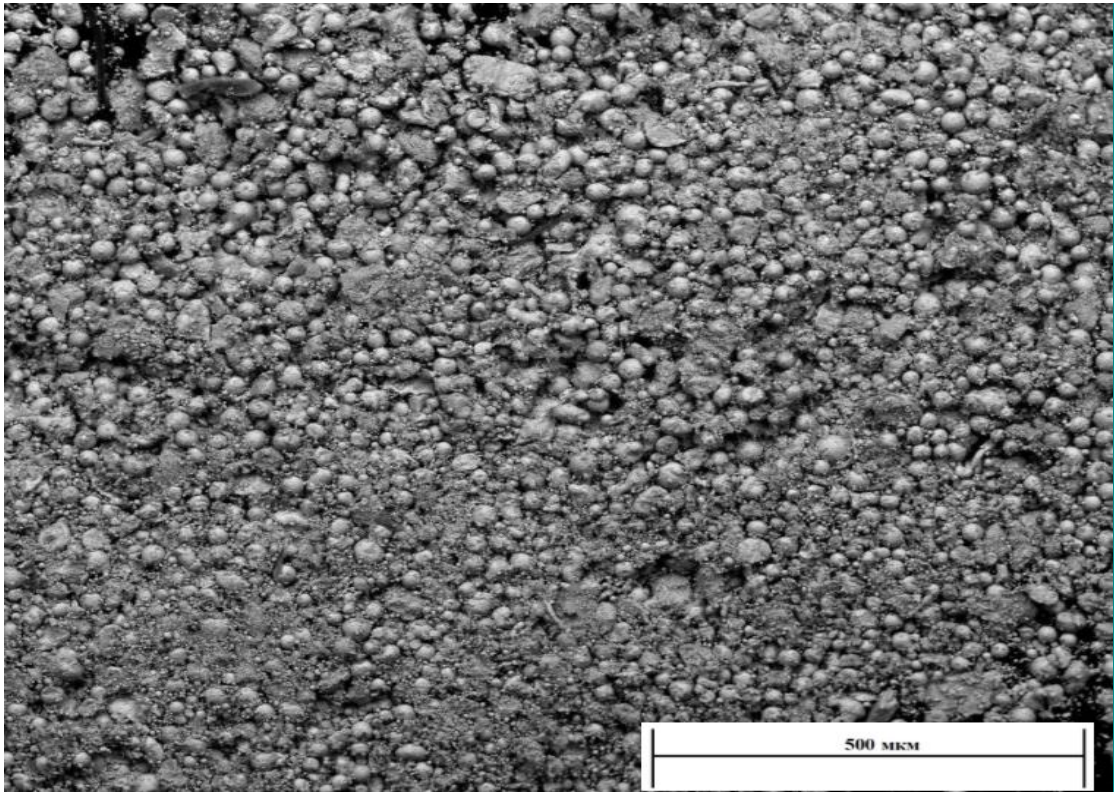
б)



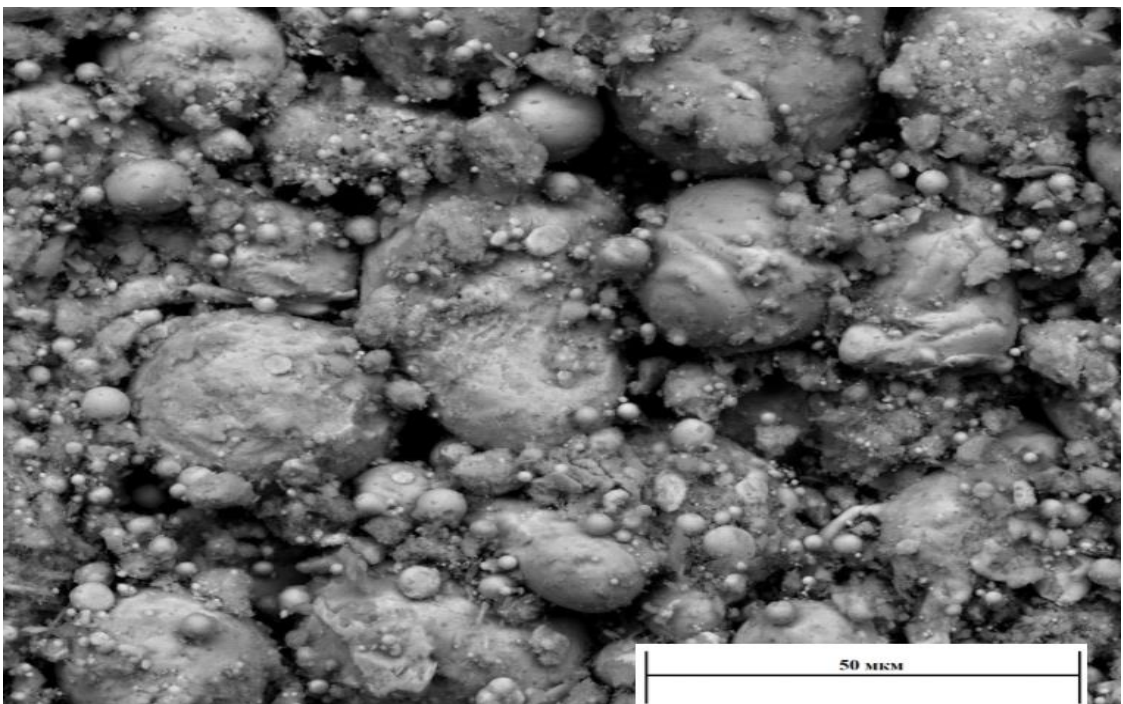
в)

Рисунок 4.5 – СЭМ-изображения порошков, полученных в воде дистиллированной, со шкалами: а) 500 мкм; б) 50 мкм; в) 10 мкм

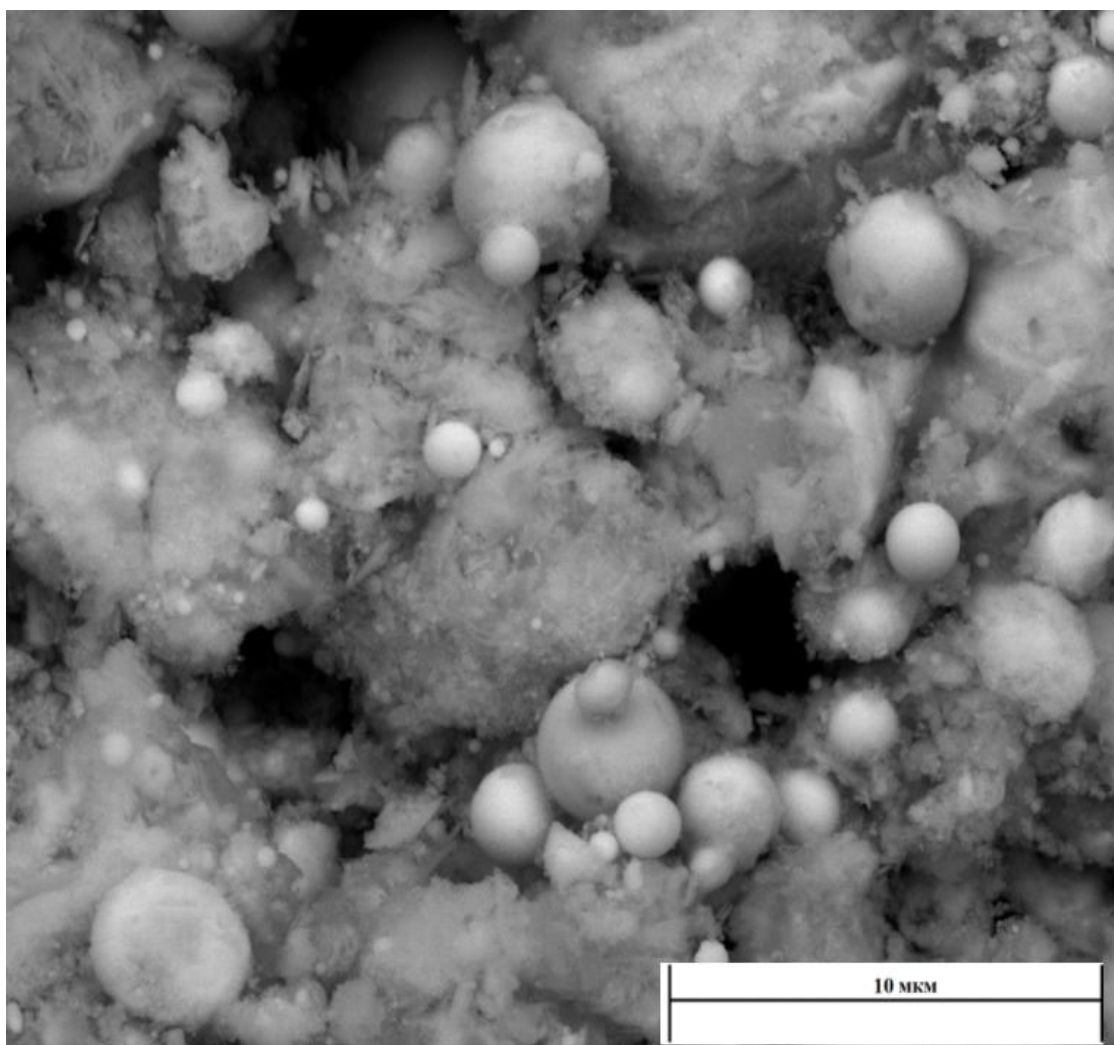
На рисунке 4.6 представлены результаты морфологического исследования порошка, полученного при оптимальных параметрах работы установки, в керосине осветительном.



а)



б)



в)

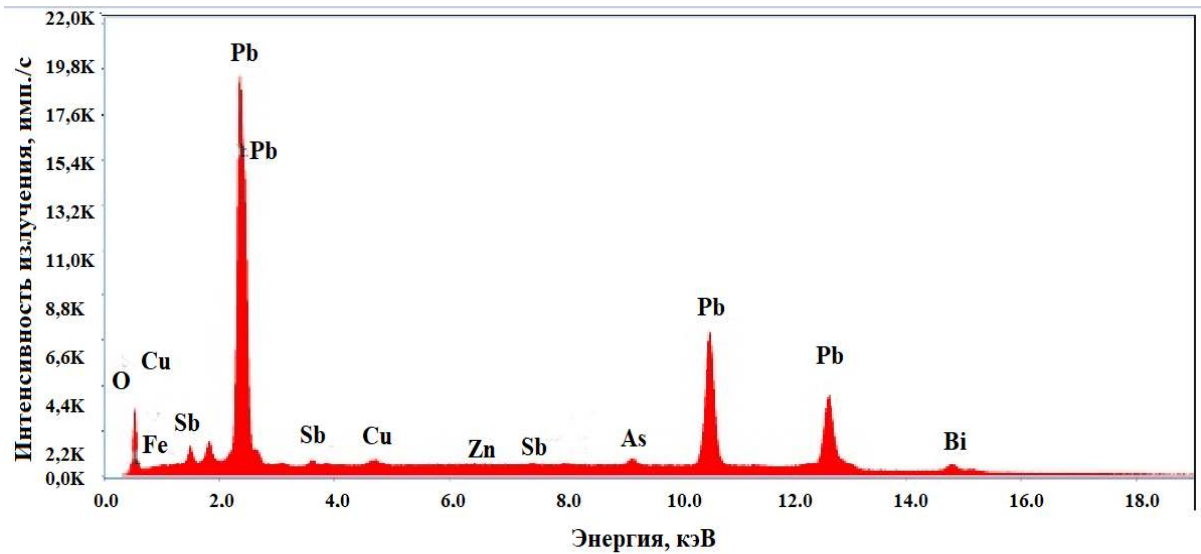
Рисунок 4.6 – СЭМ-изображения порошков, полученных в керосине осветительном: со шкалами: а) 500 мкм; б) 50 мкм; в) 10 мкм

Отмечено, что в составе шихты присутствуют как частицы правильной сферической, так и чешуйчатой.

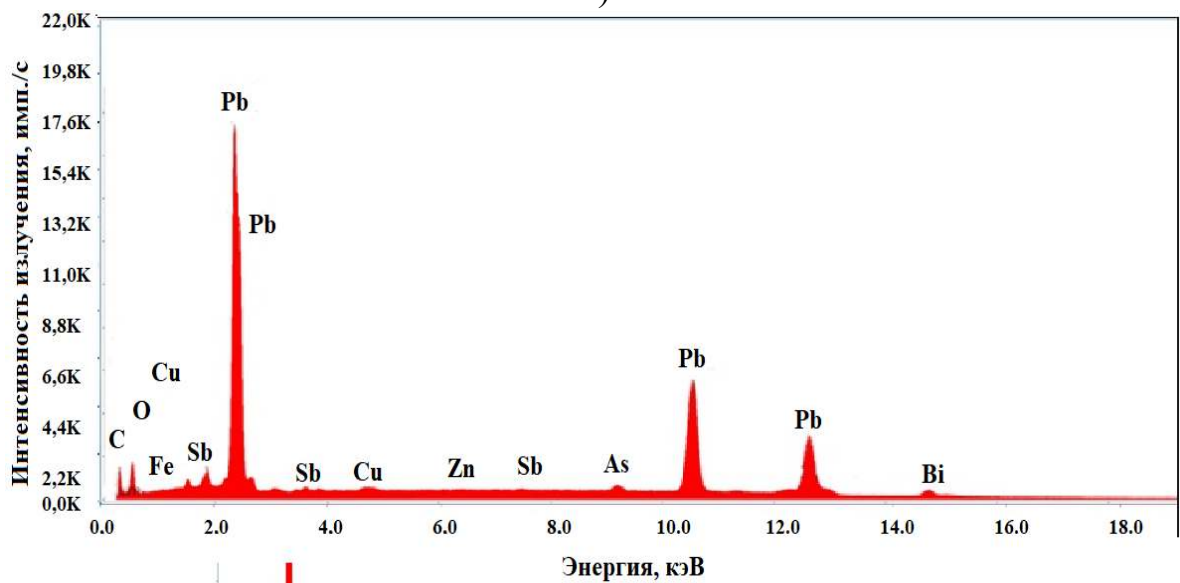
#### **4.3.2 Результаты исследования элементного состава электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ**

Исследование элементного состава электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ было проведено согласно блок-схемы, представленной на рисунке 3.21. Рентгенограммы свинцово-сурьмянистых

порошков, полученных в воде дистиллированной и керосине осветительном, представлены на рисунке 4.7.



а)



б)

Рисунок 4.7 – Спектрограмма металлических порошков, полученных методом электроэрозионного диспергирования свинцово-сурьмянистого сплава ССу3: а) в воде дистиллированной; б) в керосине осветительном

В результате рентгеноспектрального микроанализа мелкодисперсных свинцово-сурьмянистых частиц, полученных методом электроэрозионного диспергирования, при оптимальных параметрах работы установки, в воде

дистиллированной, установлено, что в них присутствуют следующие элементы: Pb, O, Sb, Bi, Cu, Fe, Zn и As.

Полученные в осветительном керосине, при оптимальных параметрах работы установки для электроэрозионного диспергирования, МДМ включают: Pb, O, C, Sb, Cu, Bi, Fe, Zn и As [156].

Данные по распределению элементов в процентном соотношении, полученные на анализе рентгенограммы, представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Элементный анализ свинцово-сурьмянистых порошков

Химический элемент	Содержание элементов в МДМ,	
	полученных в воде дистиллированной, %	полученных в керосине осветительном, %
Pb	69,3	68,2
Sb	2,1	1,40
Fe	0,23	0,11
Cu	0,3	0,3
As	0,01	0,04
Bi	0,57	0,13
Zn	0,01	0,01
O	27,48	22,29
C	–	7,52

#### 4.3.3 Результаты исследования фазового состава электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ

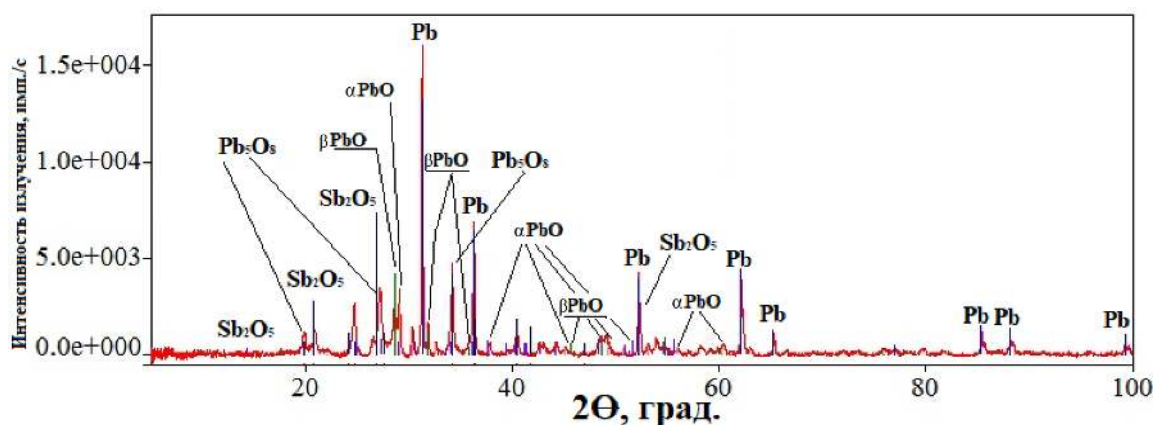
Результаты фазового анализа новых свинцово-сурьмянистых порошков, полученных при оптимальных параметрах установки представлены на рисунке 4.8.

В ходе исследования дифрактограмм на рентгеновском дифрактометре «Rigaku Ultima IV» были определены присутствующие в порошке фазы и кристаллические решетки. Типы кристаллических решеток и межплоскостных расстояний всех отражений мелкодисперсных порошковых свинцово-

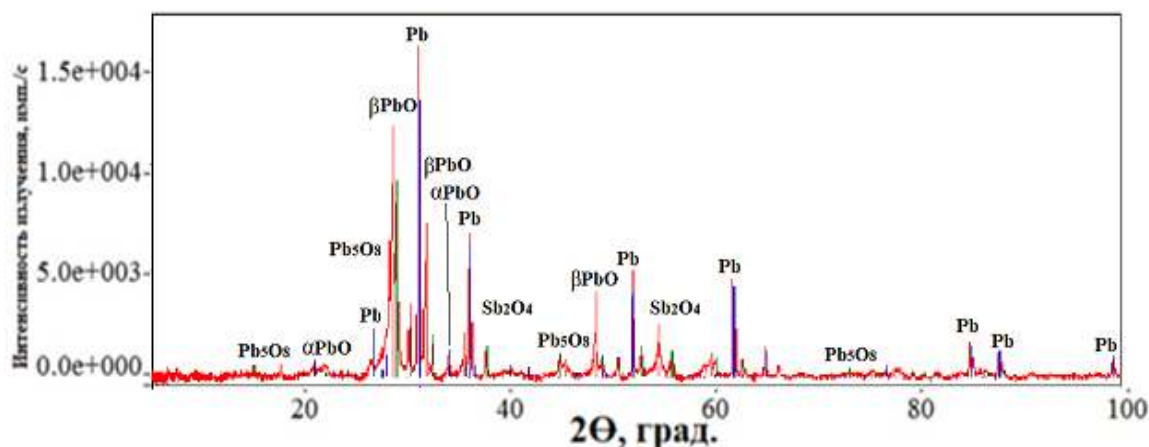


сурьмянистых материалов в двух рабочих жидкостях: в воде дистиллированной и керосине осветительном, представлены в таблице 4.11 [157].

Согласно дифрактограмме, выполненной в дифрактометре «Rigaku Ultima IV», образец порошка, полученного при оптимальных параметрах установки путем электроэрозионного диспергирования отходов свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ в дистиллированной воде, содержит фазы свинцовых оксидов PbO в  $\alpha$  и  $\beta$  – модификациях (глет и массикот),  $Pb_5O_8$ , оксиды сурьмы  $Sb_2O_5$  (сурьмяный ангидрид), а также фазу чистого свинца [158].



а)



б)

Рисунок 4.8 – Дифрактограмма свинцово-сурьмянистых порошков, полученных при оптимальных параметрах из сплава ССуЗ: а) в воде дистиллированной; б) в керосине осветительном

Таблица 4.11 – Положение и межплоскостные расстояния всех отражений порошков, полученных в воде дистиллированной и керосине осветительном

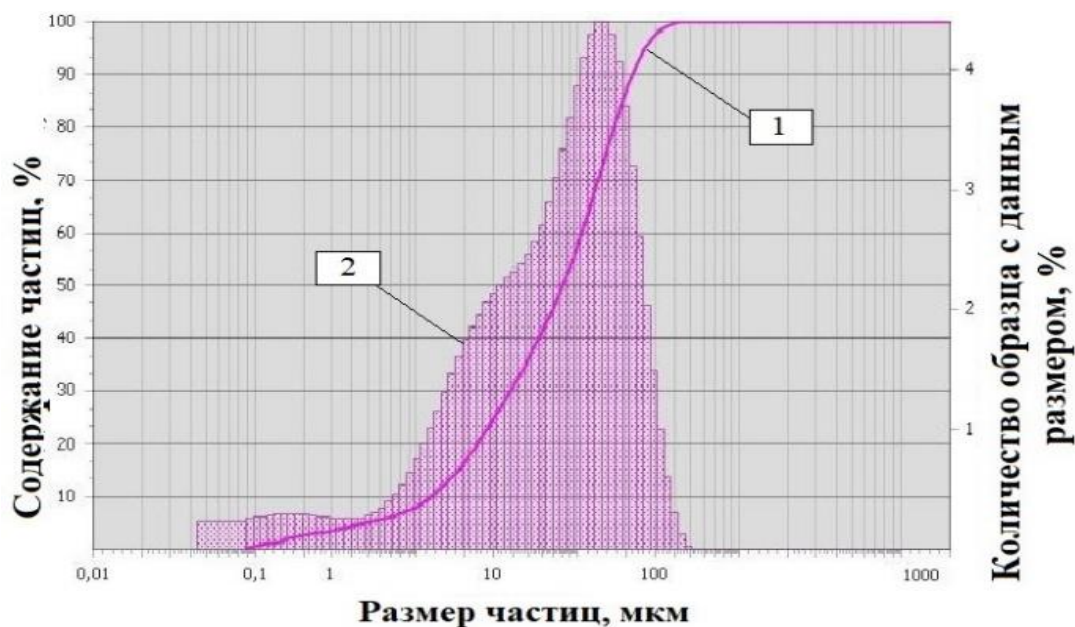
МДМ в воде	Тип решетки	кубическая кристаллическая решетка	орторомбическая кристаллическая решетка	тетрагональная кристаллическая решетка	орторомбическая кристаллическая решетка	моноклинная кристаллическая решетка
	Фаза	Pb	Pb <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	α-PbO	β-PbO	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Параметры решетки, Å	a = b = c 4,9523	a = 8,9374; b = 10,1716; c = 8,5038	a = 5,7003; b = 5,6952; c = 4,9697	a = 5,4937; b = 4,7582; c = 5,8947	a = 2,6119; b = 4,7692; c = 5,4095
МДМ в керосине	Тип решетки	кубическая кристаллическая решетка	орторомбическая кристаллическая решетка	тетрагональная кристаллическая решетка	орторомбическая кристаллическая решетка	моноклинная кристаллическая решетка
	Фаза	Pb	Pb <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	α-PbO	β-PbO	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Параметры решетки, Å	a = b = c 4,9523	a = 8,9374; b = 10,1716; c = 8,5038	a = 5,7003; b = 5,6952; c = 4,9697	a = 5,4937; b = 4,7582; c = 5,8947	a = 5,4691; b = 4,8273; c = 11,5351

Отмечено, что в отличие от предварительно полученных сурьмяно-свинцовых порошков, в составе МДМ, полученных при оптимальных параметрах работы установки ЭЭД, присутствует сурьмяный ангидрит. Эта фаза представляет собой кристаллы желтого цвета, они имеют моноклинную кристаллическую решетку и разлагаются при температуре свыше 350 °С [159].

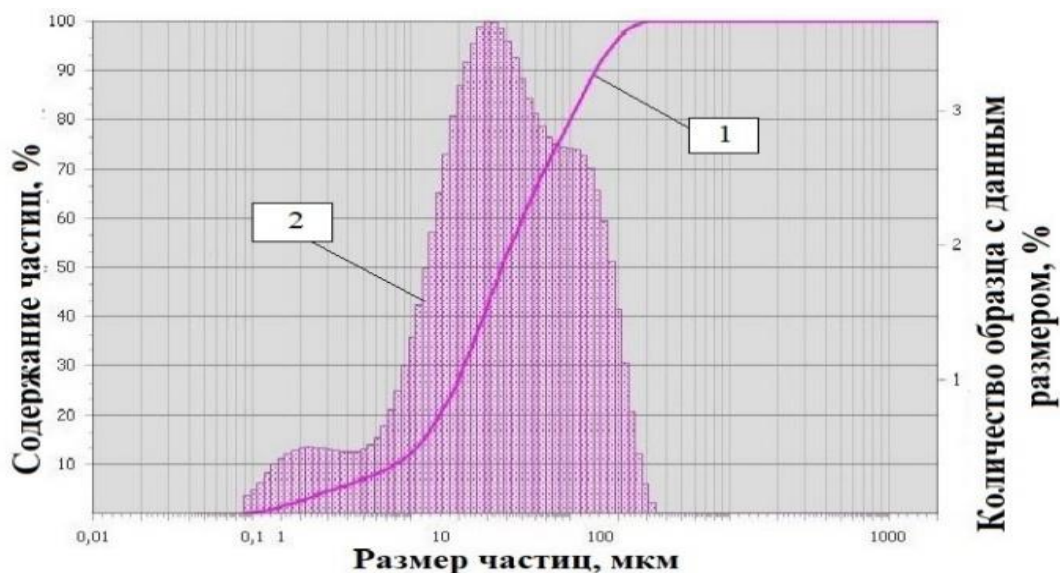
Образец порошка, полученного при оптимальных параметрах установки путем электроэрозионного диспергирования отходов свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ в осветительном керосине, содержит фазы свинцовых оксидов PbO в α и β – модификациях (глет и массикот), Pb<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, оксиды сурьмы Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а также фазу чистого свинца [160].

#### 4.3.4 Результаты исследования гранулометрического состава электроэрозионных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ

С помощью лазерного анализатора размеров частиц «Analysette 22 NanoТес» исследовался гранулометрический состав и средний размер частиц.



а)



б)

1 – интегральная кривая; 2 – гистограмма распределения частиц по размерам

Рисунок 4.9 – Гранулометрический состав частиц свинцово-сурьмянистых

порошков, полученных: а) в воде дистиллированной; б) керосине

осветительном

На рисунке 4.9 представлены гистограммы распределения частиц свинцово-сурьмянистых мелкодисперсных электроэрозионных порошков, полученных при оптимальных параметрах диспергирования из сплава ССуЗ в двух рабочих средах: воде дистиллированной и керосине осветительном [161].

В таблице 4.12 представлены полученные и обобщенные данные по распределению частиц свинцово-сурьмянистого порошка по размерам.

Таблица 4.12 – Распределение по размерам частиц порошков, полученных методом ЭЭД в воде дистиллированной и керосине осветительном

Параметр	Размеры частиц в МДМ,	
	полученных в керосине осветительном, мкм	полученных в воде дистиллированной, мкм
D5 (5% частиц)	6,28	3,23
D10 (10% частиц)	8,43	7,31
D25 (25% частиц)	16,65	26,81
D50 (50% частиц)	42,3	40,4
D75 (75% частиц)	68,35	74,12
D90 (90% частиц)	89,42	103,18
D95 (95% частиц)	104,21	111,96
D99 (99% частиц)	148,59	124,12
Объемный средний диаметр	49,6	44,1
Диапазон дисперсии (d90-d10)/d50	1,84	2,17
Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	43928	54189

В результате предварительных исследований установлено: свинцово-сурьмянистые МДМ, полученные методом ЭЭД в воде дистиллированной, имеют частицы с размером меньше и равные 124,12 мкм, которые составляют 99 % от состава шихты. Диапазон дисперсии составил – 2,17.

Гранулометрический состав МДМ, полученных методом ЭЭД в керосине осветительном, на 99 % состоит из шихты, размер которой равен или меньше 148,59 мкм, диапазон размеров шихты составляет 1,84.

Мелкодисперсные материалы полученных при оптимальных параметрах диспергирования в воде дистиллированной имеют средний размер частиц – 44,1 мкм, МДМ, полученные электроэрозионным диспергированием в керосине осветительном – 49,6 мкм. Частицы, полученные в керосине, имеют частицы с большим размером, чем в воде [162].

Из диспергированных электроэрозией частиц сплава ССуЗ в воде дистиллированной и керосине осветительном, полученных при оптимальных режимах, методом ИПС были получены новые свинцово-сурьмянистые сплавы и исследованы их свойства. [163].

#### **4.4 Результаты исследования влияния рабочих жидкостей и параметров электроэрозионного диспергирования на состав, структуру и свойства дисперсных материалов**

В ходе исследования мелкодисперсных материалов на основе электроэрозионной шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ, получаемых в двух рабочих жидкостях, обнаружено влияние параметров установки для электроэрозионного диспергирования на изменение дисперсности получаемых электроэрозионных частиц и на производительность процесса получения частиц. Постановка полного факторного эксперимента позволяет определить влияние таких параметров, как напряжение на электродах, частота следования импульсов, и ёмкость разрядных конденсаторов, на структуру получаемых мелкодисперсных материалов [164].

В результате постановки ПФЭ обнаружена прямая зависимость между увеличением размера частиц, получаемых электроэрозионным диспергированием, при увеличении напряжения и ёмкости разрядных

конденсаторов. Частота следования импульсов оказывает значительное влияние на производительность процесса диспергирования и незначительно влияет на размер частиц.

Отмечено влияние рабочей жидкости на конечные состав, структуру и свойства получаемой шихты, выявлено также, что дисперсность шихты зависит от свойств рабочей жидкости, частицы, полученные в керосине, имеют больший средний размер, чем частицы, полученные в воде.

В составе шихты продиспергированной в дистиллированной воде, помимо элементов, присутствующих в промышленно применяемом сплаве  $\text{ССуЗ}$ , присутствует кислород, а в керосине – углерод и кислород [165].

#### 4.5 Выводы по главе 4

1. В ходе исследования разработаны и проанализированы мелкодисперсные свинцово-сурьмянистые порошковые материалы, полученные методом электрической эрозии из отходов промышленно применяемого сплава  $\text{ССуЗ}$ . Отмечено, что в диспергированных электроэрозией частицах  $\text{ССуЗ}$  как в воде, так и в керосине, присутствуют частицы, имеющие правильную сферическую и чешуйчатую форму. Отмечено влияние рабочей жидкости на конечные состав, структуру и свойства получаемой шихты, выявлено также, что дисперсность шихты зависит от свойств рабочей жидкости, частицы, полученные в керосине, имеют больший средний размер, чем частицы, полученные в воде. В составе шихты продиспергированной в дистиллированной воде, помимо элементов присутствующих в промышленно применяемом сплаве  $\text{ССуЗ}$ , присутствует кислород, который вступает во взаимодействие с основными компонентами, разрушаемого сплава, образует в составе шихты фазы оксидов. В составе шихты продиспергированной в осветительном керосине, помимо элементов присутствующих в промышленно применяемом сплаве  $\text{ССуЗ}$ , присутствует

углерод, не вступающий во взаимодействие с основными компонентами, и кислород, который образует в составе шихты оксидные фазы.

2. Определены зависимости влияния параметров работы установки для электроэрозионного диспергирования на размер частиц получаемой шихты. В связи с этим, с целью получения шихты пригодной для промышленного применения 40...60 мкм, была построена математическая модель, в качестве факторов которой были выбраны параметры работы установки: напряжение на электродах, ёмкость разрядных конденсаторов и частота следования импульсов. Эффективность математической модели подтверждается проведением полного факторного эксперимента, в результате которого выявлены оптимальные параметры работы установки для двух разных диэлектрических рабочих жидкостей. Известно, согласно проведенной серии опытов, что частицы, получаемые в дистиллированной воде, имеют средний размер 44,1 мкм при оптимальных параметрах работы установки: ёмкости разрядных конденсаторов 65,5 мкФ, напряжении на электродах 200 В, частоте следования импульсов 75 Гц; для керосина осветительного – 49,6 мкм при ёмкости разрядных конденсаторов 52,5 мкФ, напряжении на электродах 200 В и частоте следования импульсов 75 Гц.

3. Отмечено, что диспергирование электроэрозией сплава ССуЗ в воде дистиллированной при оптимальных параметрах работы установки приводит к образованию в частицах оксидных фаз PbO в  $\alpha$  и  $\beta$  – модификациях (глет и массикот), Pb<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, оксид сурьмы Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (сурьмяный ангидрид), а также фазу чистого свинца, а диспергирование в керосине осветительном способствует образованию свинцовых оксидов PbO в  $\alpha$  и  $\beta$  – модификациях (глет и массикот), Pb<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, оксиды сурьмы Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а также фазу чистого свинца.

4. Полученные мелкодисперсные материалы были использованы для разработки новых свинцово-сурьмянистых сплавов. Чтобы оценить возможность применения этих сплавов в промышленном производстве, необходимо проведение металлографических исследований состава, структуры и свойств новых материалов.

**Глава 5. Разработка и исследование технологии искрового плазменного сплавления мелкодисперсных материалов, полученных электроэрозионным диспергированием металлоотходов сплава ССуЗ в 2-х рабочих жидкостях**

**5.1 Результаты предварительных исследований состава, структуры и свойств новых свинцово-сурьмянистых сплавов**

**5.1.1 Результаты предварительных исследований морфологии и элементного состава новых свинцово-сурьмянистых сплавов**

На этапе предварительных исследований сплавление МДМ осуществлялось при температурах 270 °С, 300 °С и 330 °С. В графитовую пресс-форму, предварительно футерованную графитовой бумагой, загружался мелкодисперсный свинцово-сурьмянистый материал, полученный методом ЭЭД.

Процесс искрового плазменного сплавления производился следующим образом: графитовая пресс-форма устанавливалась в пресс, расположенный внутри вакуумной камеры, откачивался воздух до состояния 0,26 Па., затем производился нагрев заготовки до 100 °С со скоростью 100 °С /мин. Для дегазации образец был выдержан при температуре 100 °С в течении 2 минут. Затем образец спрессовывался при давлениях: 30 МПа, 40 МПа и 50 МПа с одновременным нагревом до 250 °С, 300 °С и 350 °С, со скоростью 100 °С /мин. и выдерживался при данной температуре и давлении в течении 5 мин., 7 мин. и 10 мин. для МДМ, полученных в дистиллированной воде и керосине осветительном. После пресс-форма охлаждалась до комнатной температуры со скоростью примерно 30 °С/мин. После полного остывания нагрузка с образца снималась и изделие извлекалось из пресс-формы. Методом ИПС были получены новые свинцово-сурьмянистые сплавы на основе диспергированных металлоотходов, полученных при оптимальных параметрах в двух рабочих средах. В таблице 5.1 представлены параметры работы оборудования для



искрового плазменного сплавления электроэрозионной шихты при проведении предварительных экспериментов [166].

Таблица 5.1 – Параметры сплавления МДМ при получении заготовок новых сплавов

№ образца	Температура сплавления, Т, °С	Давление прессования, Р, МПа	Время сплавления, t, ч.
1	270	20	0,083
2	300	40	0,1167
3	330	60	0,167

Предварительно полученные образцы сплавов (рисунок 5.1) в виде таблеток диаметром 30 мм и толщиной 5 мм исследовались на металлографическом оборудовании.

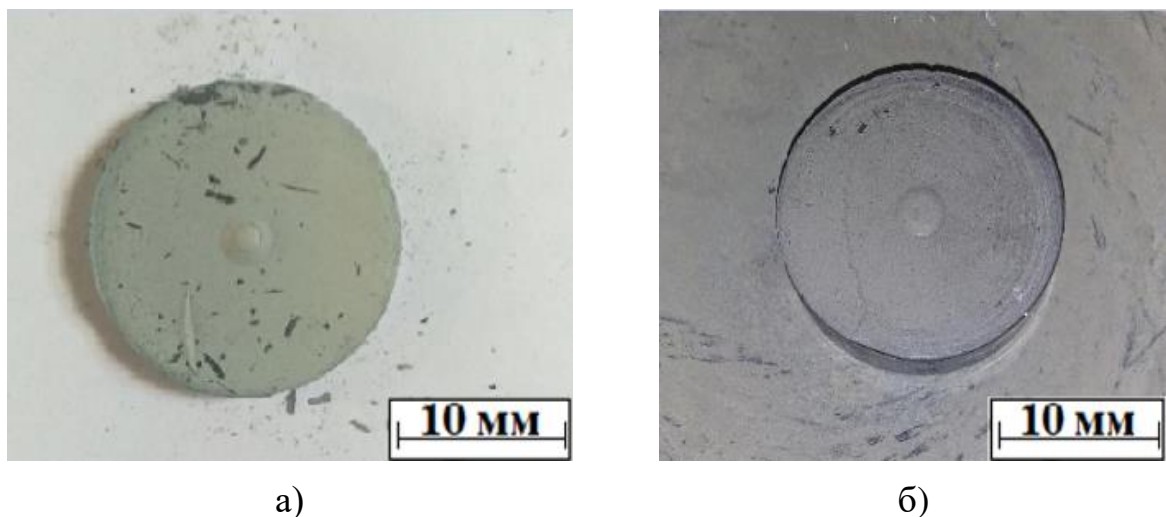
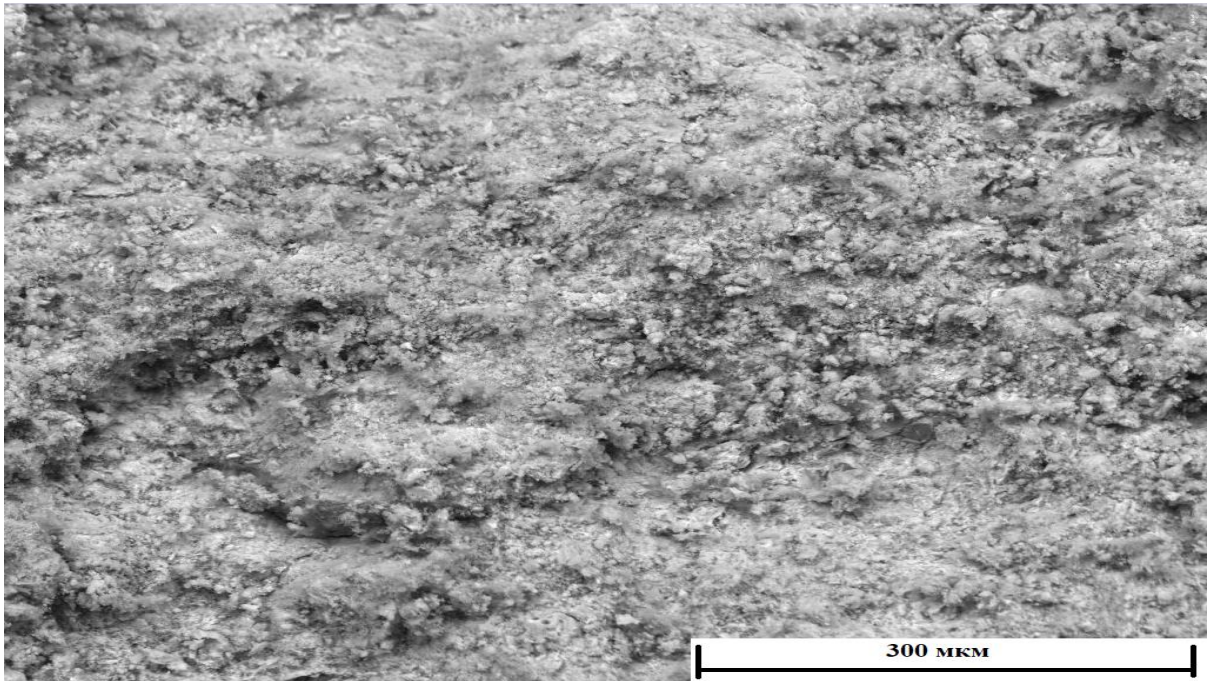
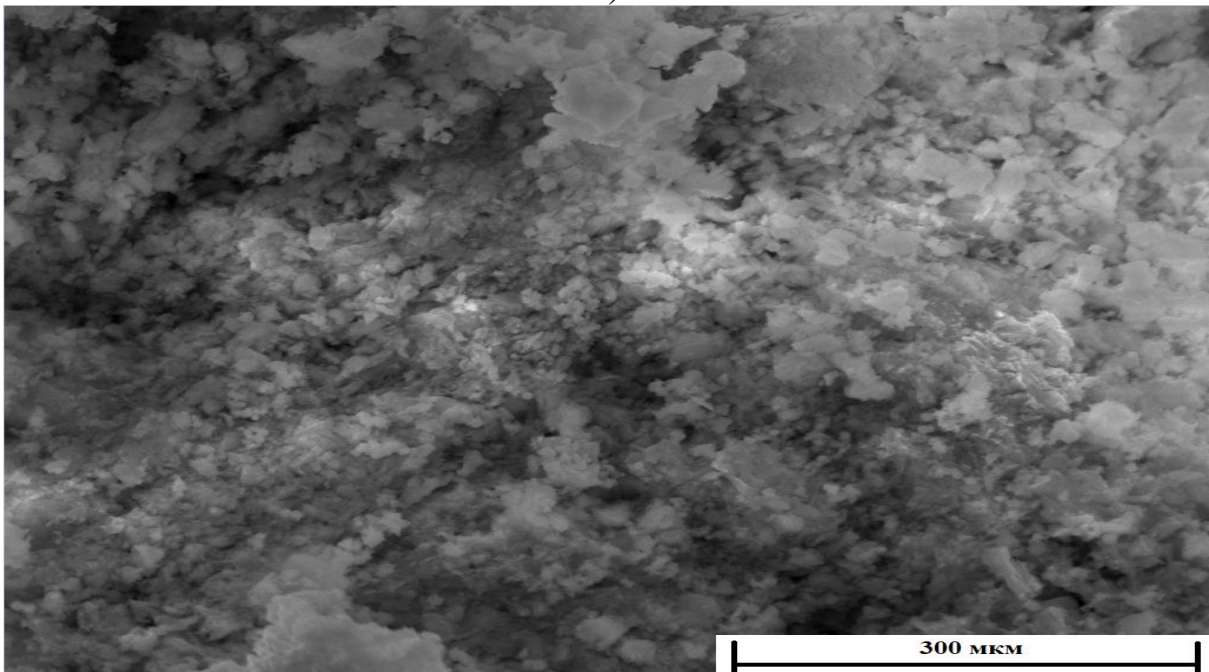


Рисунок 5.1 – Внешний вид заготовок из сплава, полученного ИПС, из МДМ, полученных электроэрозией сплава ССуЗ: а) в воде дистиллированной; б) керосине осветительном

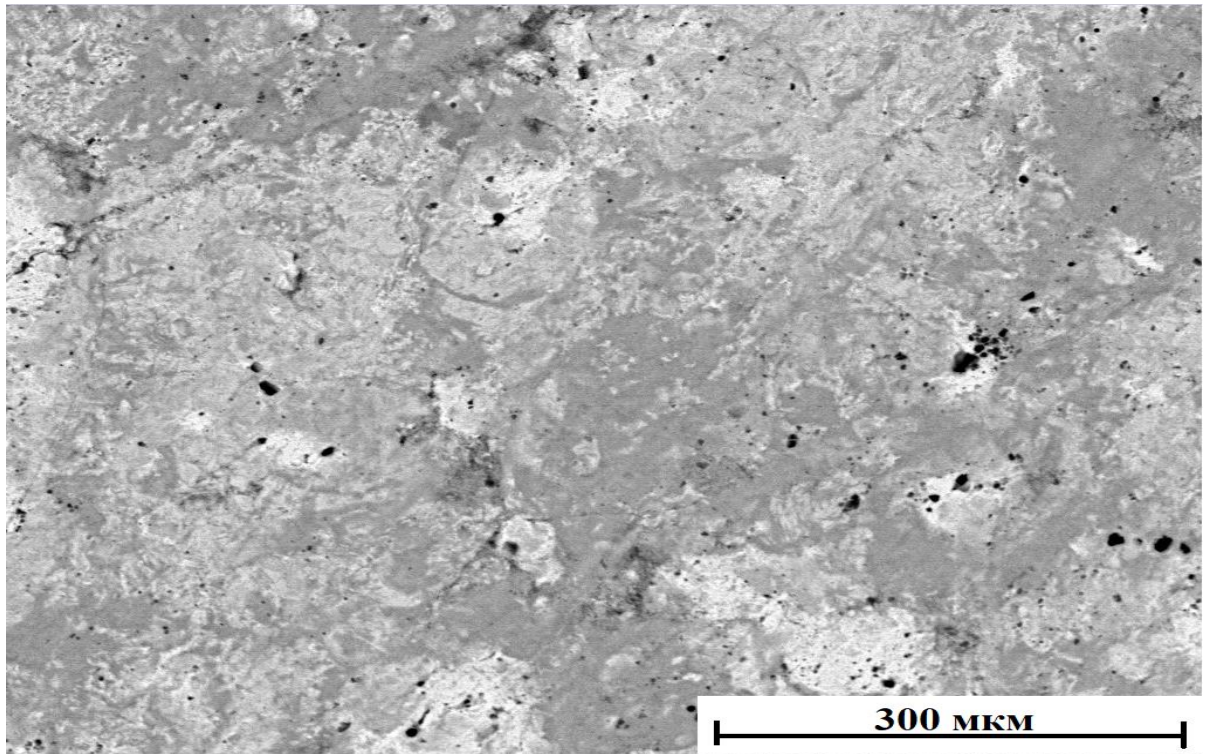
Методом растровой электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа «Quanta 600 FEG» производилось исследование микроструктуры образцов. Результаты микроанализа образцов приведены на рисунках 5.2 и 5.3.



а)

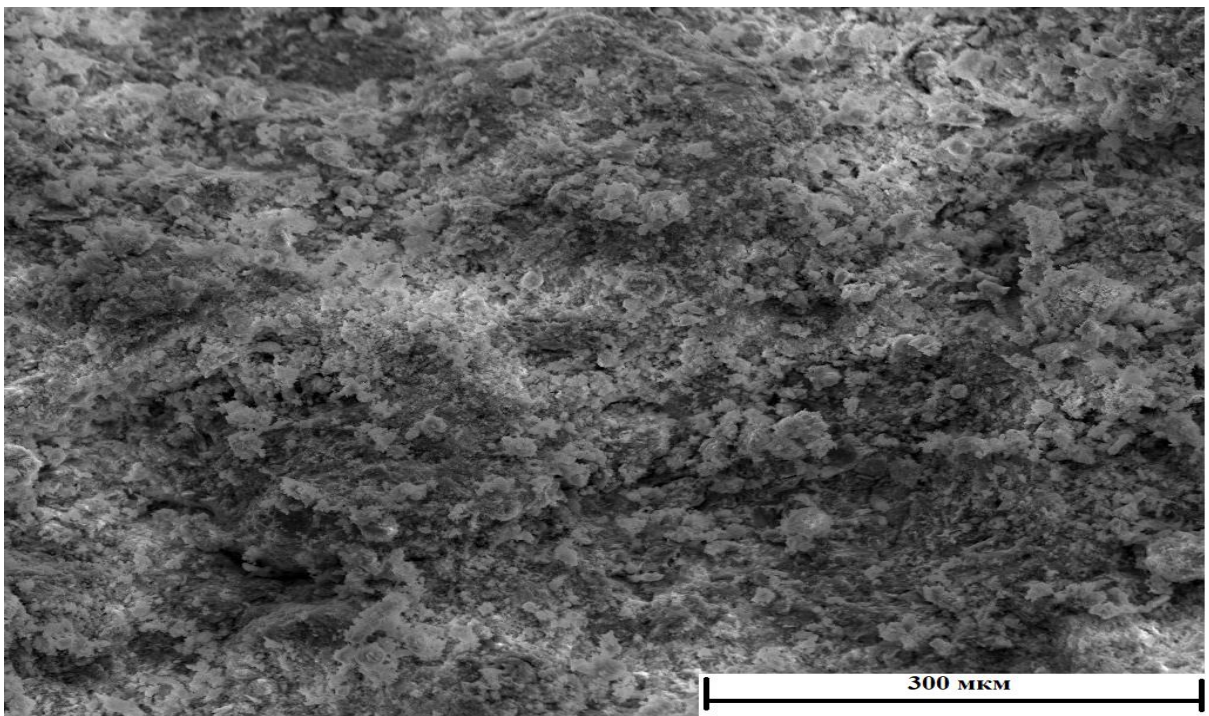


б)

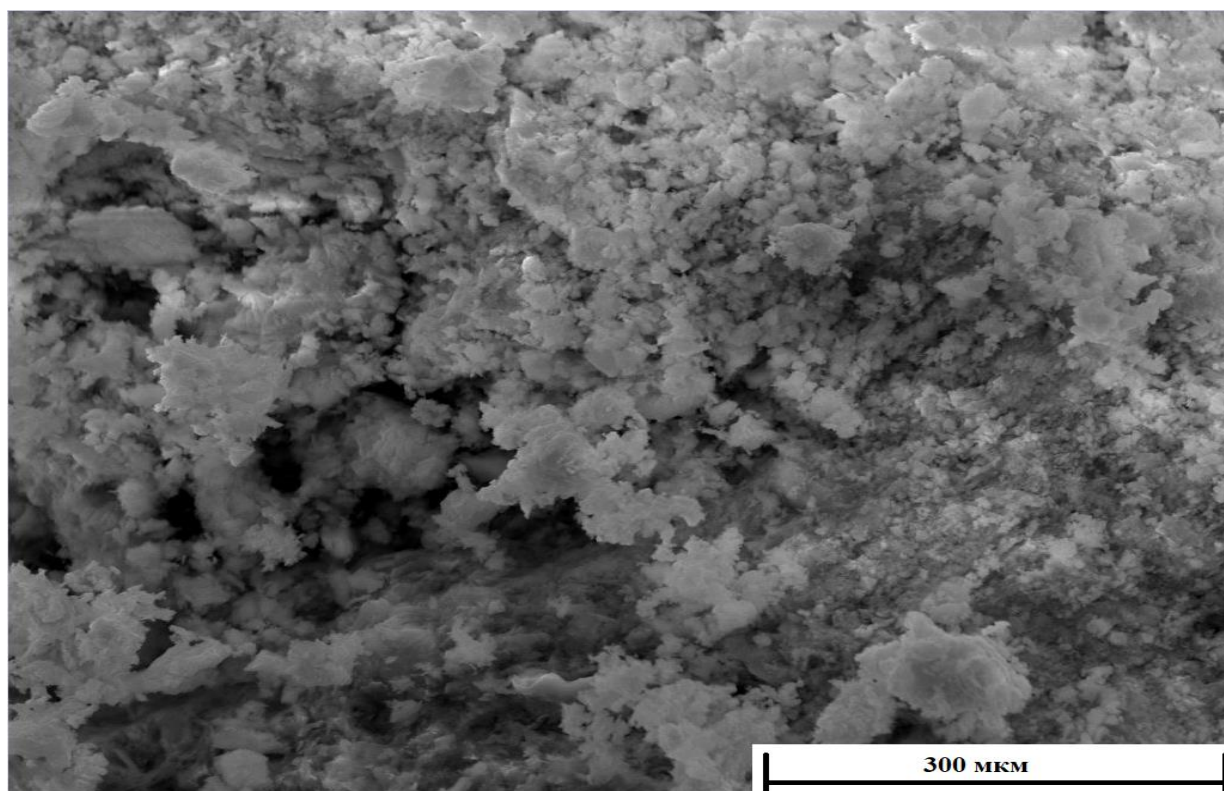


в)

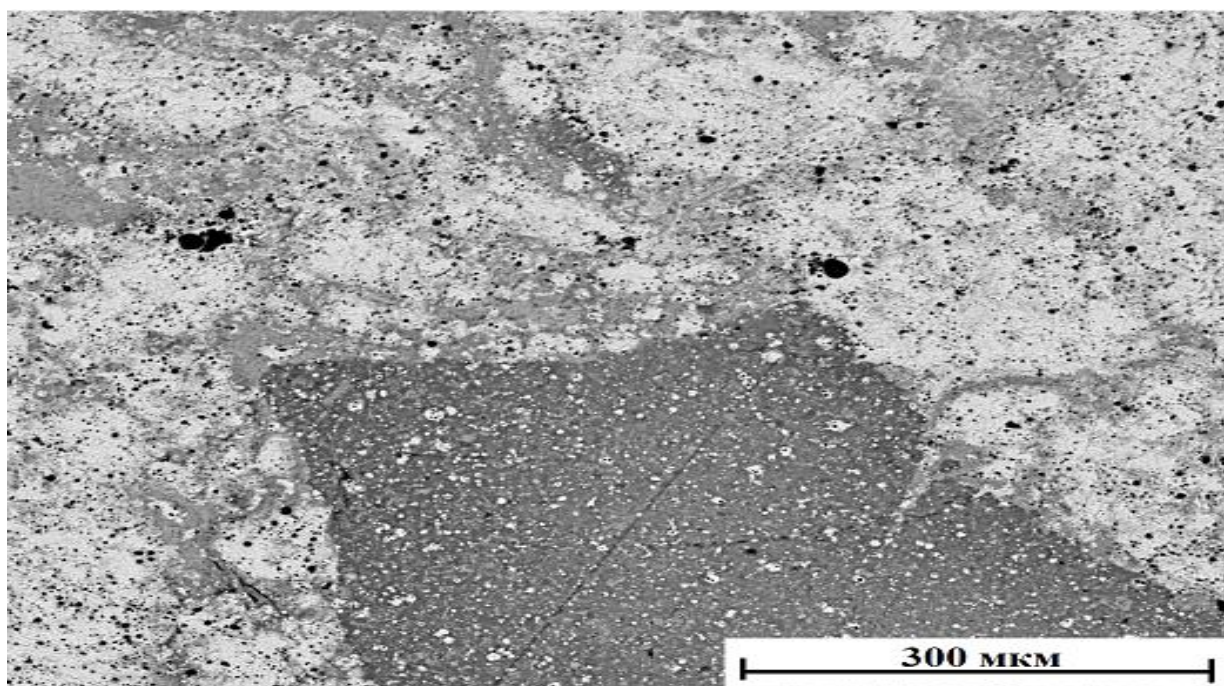
Рисунок 5.2 – Микроструктура свинцово-сурьмянистых сплавов, полученных методом ИПС продиспергированных частиц свинцово-сурьмянистого сплава  $SSu3$  в воде дистиллированной: а) образца №1; б) образца №2; в) образца №3



а)



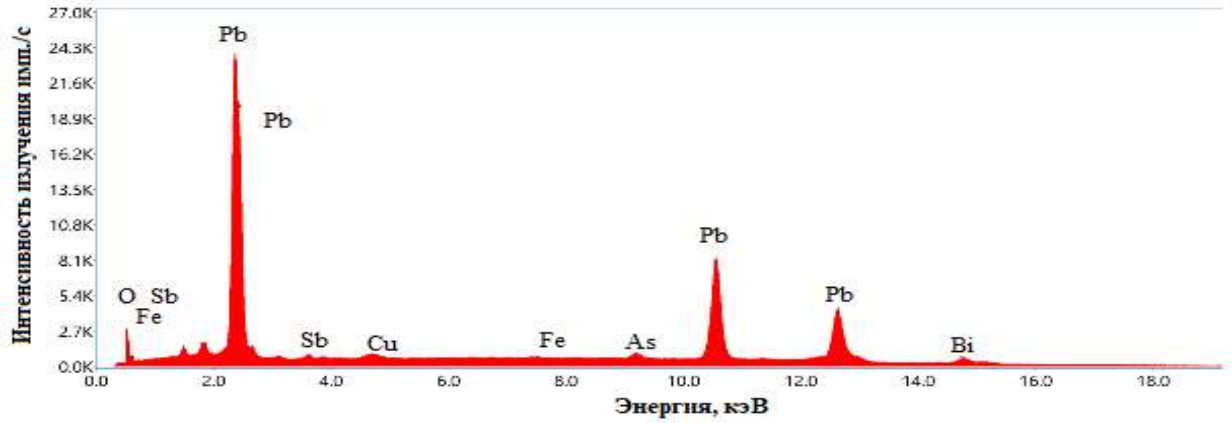
б)



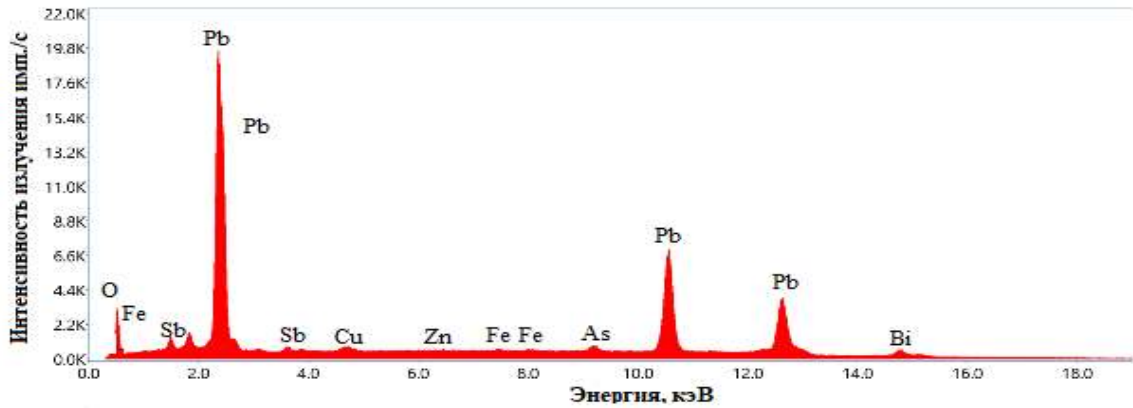
в)

Рисунок 5.3 – Микроструктура свинцово-сурьмянистых сплавов, полученных методом ИПС продиспергированных частиц свинцово-сурьмянистого сплава  $SSu3$  в керосине осветительном: а) образца №1; б) образца №2; в) образца №3

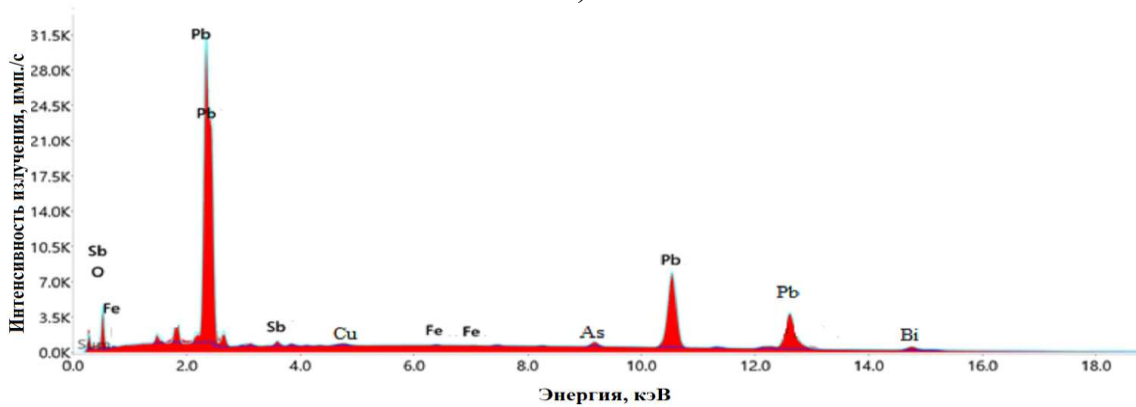
Спектрограммы сплавов, полученных методом ИПС продиспергированных частиц свинцово-сурьмянистого сплава  $SSu3$  в воде дистиллированной, представлены на рисунке 5.4.



а)



б)



в)

Рисунок 5.4 – Спектрограмма сплавов, полученных методом ИПС продиспергированных частиц свинцово-сурьмянистого сплава  $SSu3$  в воде дистиллированной: а) образца №1; б) образца №2; в) образца №3

Спектрограммы сплавов, полученных методом ИПС продиспергированных частиц свинцово-сурьмянистого сплава  $SSu3$  в керосине осветительном, представлены на рисунке 5.5. На микрошлифах образцов сплавов определяются разные по составу области, эти области соответствуют определенным фазам, которые присутствуют в составе сплава.

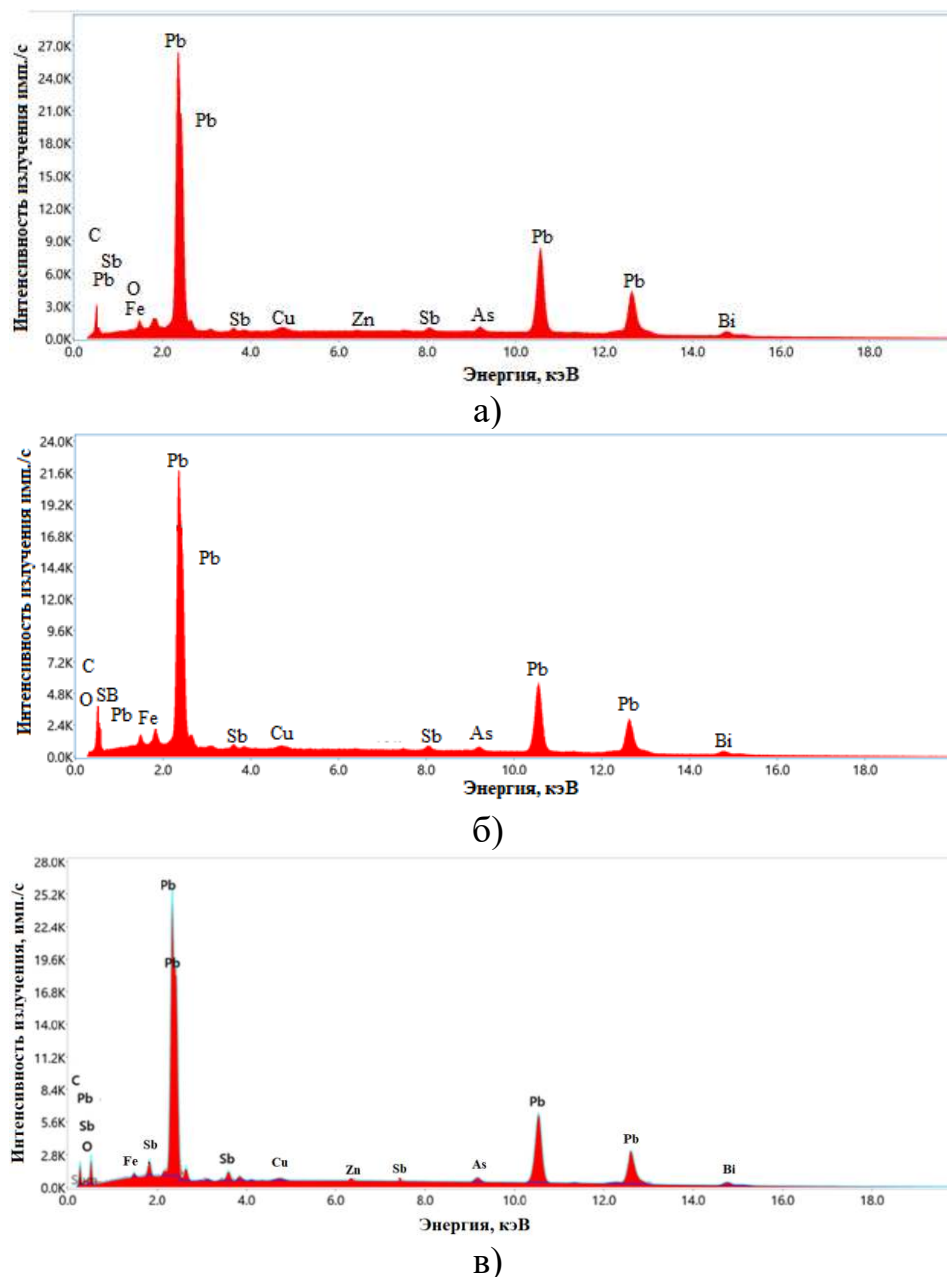


Рисунок 5.5 – Спектрограмма сплавов, полученных методом ИПС продиспергированных частиц свинцово-сурьмянистого сплава  $SSu3$  в керосине осветительном: а) образца №1; б) образца №2; в) образца №3

Анализ спектрограмм показал наличие в сплавах, полученных методом искрового плазменного сплавления электроэрозионных частиц в воде дистиллированной, таких элементов, как: Pb, Sb, O, Fe, Cu, As, Bi и Zn.

Сплав, полученный из шихты продиспергированной в керосине осветительном, имеет в своем составе следующие элементы: Pb, Sb, C, O, Fe, Cu, Zn, As и Bi.

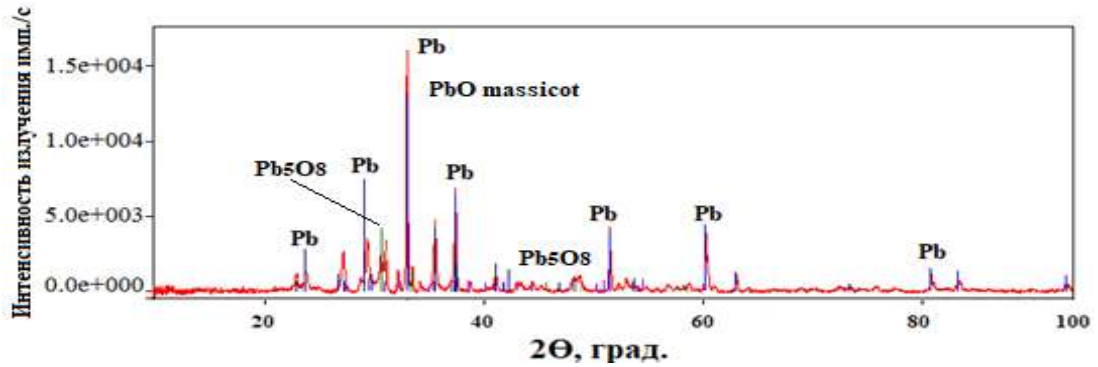
Известно, что в сплавах, полученных из шихты в воде дистиллированной, в составе присутствует кислород, а в сплаве, полученном из шихты в керосине осветительном, кислород и углерод, что обусловлено составом исходной шихты в виде мелкодисперсных свинцово-сурьмянистых порошковых материалов [167]. Количественное содержание элементов в новых сплавах отражено в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Элементный анализ свинцово-сурьмянистых порошков

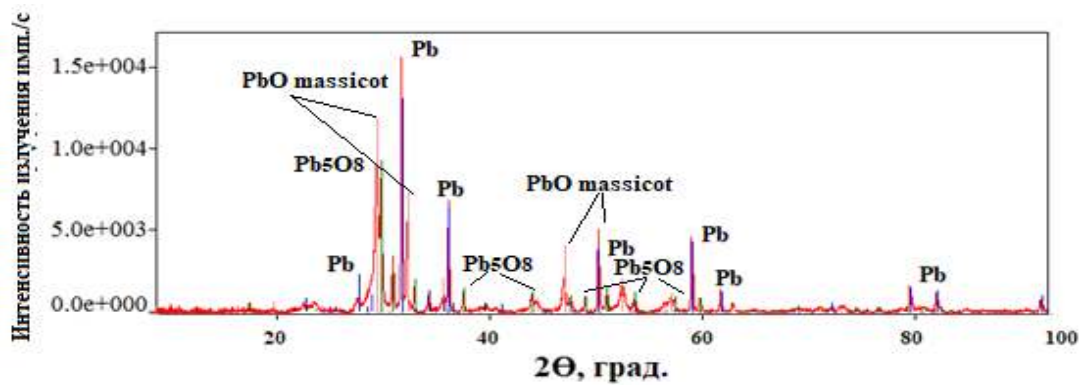
Химический элемент	Содержание элемента в МДС,					
	изготовленных из МДМ, полученных в воде дистиллированной, %			изготовленных из МДМ, полученных в керосине осветительном, %		
	Образец №					
	1	2	3	1	2	3
Pb	71,3	70,8	72,4	66,12	65,12	68,3
Sb	2,0	2,8	3,2	2,80	3,1	2,3
Fe	0,03	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02
Cu	0,01	0,03	0,02	0,03	0,01	0,03
As	0,01	0,2	0,1	0,05	0,2	0,04
Bi	0,02	0,01	0,1	0,1	0,01	0,01
Zn	–	0,2	–	0,01	–	0,2
O	26,63	25,95	24,17	19,3	17,4	18,5
C	–	–	–	11,58	14,13	10,6

### 5.1.2 Результаты предварительных исследований фазового состава новых свинцово-сурьмянистых сплавов

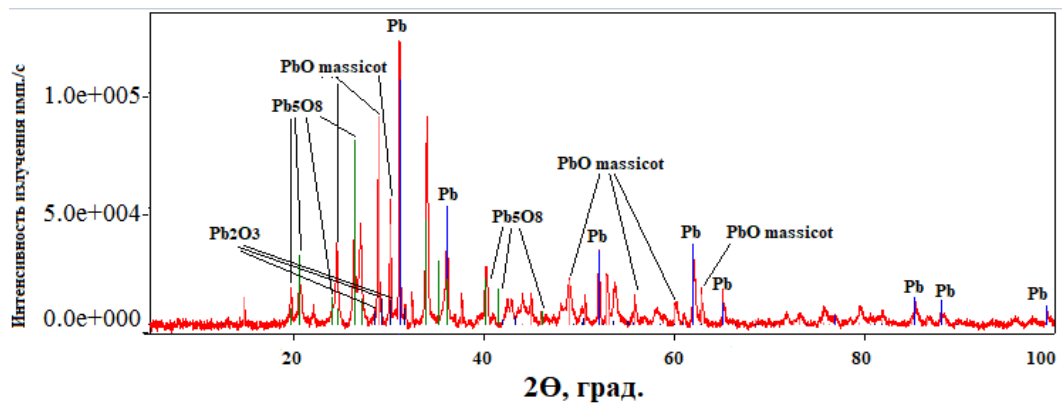
Дифрактограммы заготовок новых, предварительно изготовленных сплавов на основе МДМ, представлены на рисунках 5.6 и 5.7.



а)



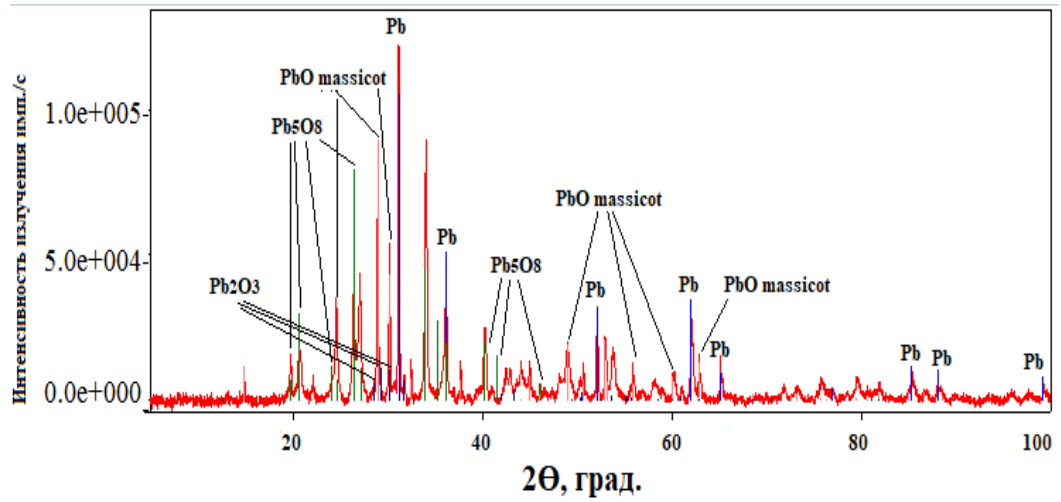
б)



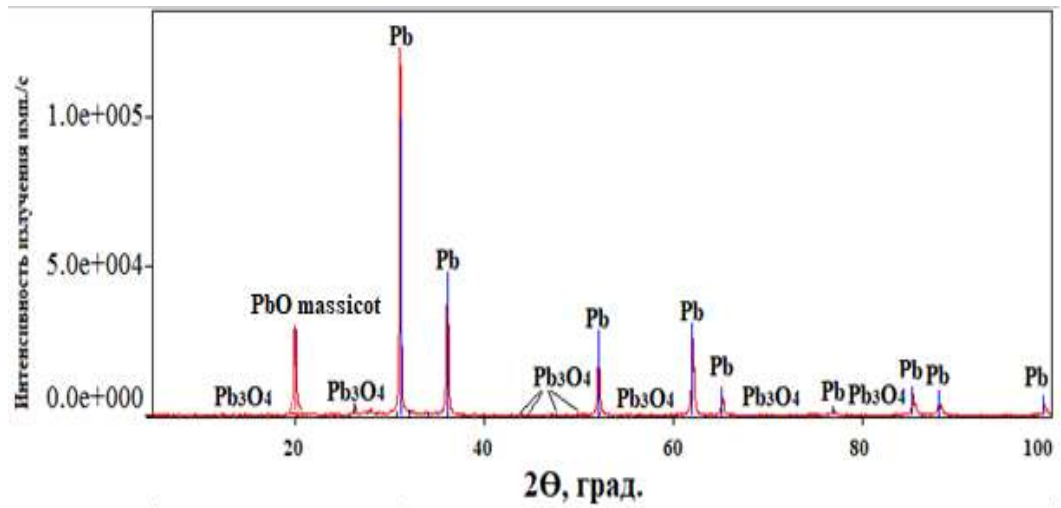
в)

Рисунок 5.6 – Дифрактограммы сплавов, полученных методом ИПС диспергированных частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ в воде дистиллированной: а) образца №1; б) образца №2; в) образца №3

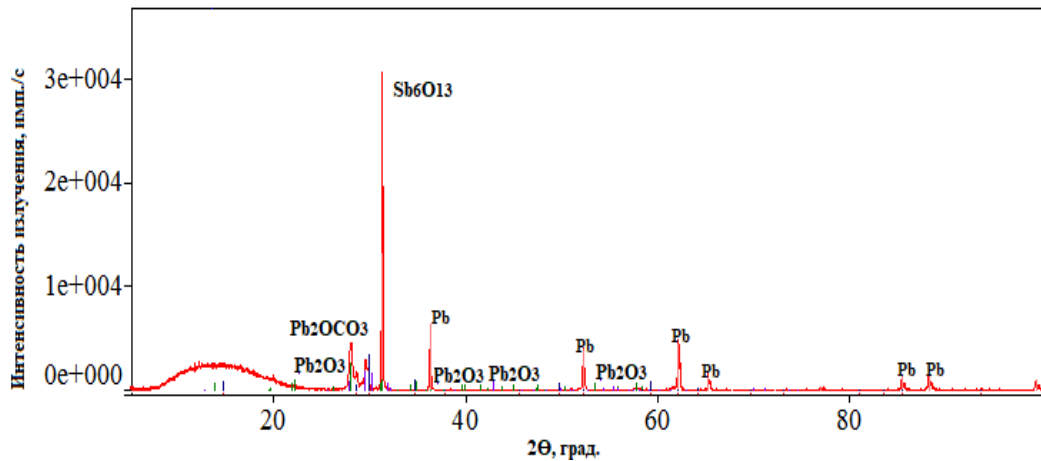




а)



б)



в)

Рисунок 5.7 – Дифрактограммы сплавов, полученных методом ИПС продиспергированных частиц свинцово-сурьмянистого сплава  $\text{SSu3}$  в керосине осветительном: а) образца №1; б) образца №2; в) образца №3

Из спектрограмм (рисунок 5.4 и 5.5) и дифрактограмм (рисунок 5.6 и 5.7) следует, что сплавы, полученные искровым плазменным сплавлением мелкодисперсных электроэрозионных частиц, имеют различный элементный и фазовый состав. В предварительно полученных сплавах, которые произведены искровым плазменным сплавлением частиц продиспергированных металлоотходов в дистиллированной воде, присутствуют молекулы кислорода, которые вступают во взаимодействие со свинцом и образуют оксидные фазы –  $\beta$ -PbO,  $Pb_5O_8$ ,  $Pb_2O_3$ . Триоксид дисвинца ( $Pb_2O_3$ ) – неорганическое соединение свинца и кислорода, представляет собой чёрные кристаллы с моноклинной кристаллической решеткой, имеет температуру плавления – 370 °С и плотность 10,05 г/см<sup>3</sup> [168].

Отмечено, что в сплаве, полученном из частиц шихты, продиспергированной в керосине осветительном, свинец окисляется кислородом до свинцового сурика –  $Pb_3O_4$ , метаблюмбата свинца  $Pb_2O_3$  и массикота  $\beta$ -PbO. В образце №3 присутствует редкое соединение шаннонит –  $Pb_2OSO_3$ , а также оксид сурьмы  $Sb_6O_{13}$  [169].

В обоих полученных сплавах присутствуют фазы чистого свинца Pb.

### **5.1.3 Результаты предварительных исследований микротвёрдости новых свинцово-сурьмянистых сплавов**

Результаты измерений среднего значения микротвёрдости новых свинцово-сурьмянистых сплавов, полученных ИПС МДМ, полученных ЭЭД сплава  $SSu_3$ , проведённые по методике, указанной в главе 3.4.4, по методу микро-Виккерса, представлены в таблице 5.3.

Также приведено значение микротвёрдости исходного, промышленно применяемого и получаемого литьем свинцово-сурьмянистого сплава  $SSu_3$ .

Таблица 5.3 – Микротвёрдость свинцово-сурьмянистых сплавов

Сплав, полученный	Наименование сплава	Среднее значение микротвёрдости, HV <sub>0,1</sub>
в воде дистиллированной	Образец 1	29,2
	Образец 2	31,2
	Образец 3	34,1
в керосине осветительном	Образец 1	22,3
	Образец 2	23,8
	Образец 3	21,8
промышленный ССуЗ		19,0

Анализ таблицы микротвёрдости дает представление о том, что все образцы новых сплавов, полученные при разных параметрах процесса ИПС имеют более высокую микротвёрдость, чем промышленно-применяемый сплав. Отмечено, что образцы сплавов, изготовленные ИПС электроэрозионной шихты, полученной в воде дистиллированной, имеют микротвёрдость выше, чем сплавы, изготовленные ИПС электроэрозионной шихты, полученной в керосине осветительном, что объясняется различием в элементном и фазовом составе. Сплавы в керосине осветительном имеют в своем составе больше включений различных фаз, чем сплавы в воде дистиллированной [170].

Результаты предварительных исследований показали влияние параметров установки ИПС, таких как температура, давление и время выдержки на свойства заготовок свинцово-сурьмянистых сплавов на основе электроэрозионных мелкодисперсных частиц сплава ССуЗ. Для получения коррозионностойкого свинцово-сурьмянистого сплава необходимо проведение оптимизации режимов его получения.

## 5.2 Оптимизация процесса искрового плазменного сплавления мелкодисперсных материалов

Физико-механические свойства свинцово-сурьмянистых сплавов, получаемых в ходе сплавления электроэрозионных частиц искровым плазменным способом, зависят от технологических особенностей формообразования, величины давления во время прессования, а также температуры и времени сплавления [31]. Из свойств свинцово-сурьмянистого сплава наиболее информативным и коррелирующим с коррозионной стойкостью является микротвёрдость. Поэтому данная характеристика была принята за параметр оптимизации. Оптимизация проводилась путем постановки полного факторного эксперимента типа  $2^3$ . Оптимизация процесса сплавления шихты проводилась по параметру микротвёрдости заготовок свинцово-сурьмянистых сплавов, путем постановки полного факторного эксперимента, где температура сплавления, давление прессования и время выдержки образца в печи являются основными факторами. Согласно блок-схемам методики, представленным на рисунках 3.29-3.31 [31], были определены уровни и интервалы варьирования (таблица 5.4), а также была составлена матрица планирования эксперимента (таблица 5.5) [171].

Таблица 5.4 – Уровни и интервалы варьирования (вода дистиллированная)

Уровень варьируемых факторов	Обозначение кодвое	T, °C	P, МПа	t, ч
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
		вода	вода	вода
Основной уровень	0	300	40	0,1
Интервал варьирования	$\Delta x_i$	50	10	0,05
Верхний уровень	+1	350	50	0,15
Нижний уровень	-1	250	30	0,05

Таблица 5.5 – Матрица планируемого эксперимента (вода дистиллированная)

№опыта	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	$\bar{y}_i$	S <sup>2</sup> <sub>воспр</sub>
1	+	-	-	-	+	+	+	-	23	23,3	24,5	23,6	0,63
2	+	+	-	-	-	-	+	+	33	32,1	32,1	32,4	0,27
3	+	-	+	-	-	+	-	+	27,4	27,6	27,2	27,4	0,04
4	+	+	+	-	+	-	-	-	32,8	32,5	32,2	32,5	0,09
5	+	-	-	+	+	-	-	+	27,9	30,3	30,6	29,6	4,17
6	+	+	-	+	-	+	-	-	34,8	34,3	36,5	35,2	1,33
7	+	-	+	+	-	-	+	-	30,7	31	31	30,9	0,03
8	+	+	+	+	+	+	+	+	37,2	38,4	37,5	37,7	0,39

Аналогичный эксперимент проводился и для сплавов, полученных из электроэрозионной шихты продиспергированной в керосине осветительном. Уровни и интервалы варьирования представлены в таблице 5.6, а матрица планирования эксперимента (таблица 5.7) [172].

Таблица 5.6 – Уровни и интервалы варьирования (керосин осветительный)

Уровень варьлируемых факторов	Обозначение кодовое	T, °C	P, МПа	t, ч
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
		вода	вода	вода
Основной уровень	0	300	40	0,1
Интервал варьирования	$\Delta x_i$	50	10	0,05
Верхний уровень	+1	350	50	0,15
Нижний уровень	-1	250	30	0,05

Таблица 5.7 – Матрица планируемого эксперимента (керосин осветительный)

№опыта	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	$\bar{y}_i$	S <sup>2</sup> <sub>воспр</sub>
1	+	-	-	-	+	+	+	-	13,5	13,7	14,8	14	0,49
2	+	+	-	-	-	-	+	+	17,1	18	16,5	17,2	0,57
3	+	-	+	-	-	+	-	+	14,5	15	14,6	14,7	0,07
4	+	+	+	-	+	-	-	-	17	16,9	18	17,3	0,37
5	+	-	-	+	+	-	-	+	16,4	16,6	16,2	16,4	0,04
6	+	+	-	+	-	+	-	-	18,4	18,1	19,6	18,7	0,63
7	+	-	+	+	-	-	+	-	16,3	17,1	17	16,8	0,19
8	+	+	+	+	+	+	+	+	24,3	25	24,2	24,5	0,19

Согласно проведенным расчетам, были получены уравнения регрессии для математического описания процесса прессования и сплавления шихты, полученной в воде дистиллированной (4.5) и керосине осветительном (4.6).

$$\hat{y}_i = 31,162 + 3,287X_1 + 0,962X_2 + 2,187X_3 - 0,312X_1X_2 - 0,187X_1X_3 - 0,012X_2X_3 - 0,605X_1X_2X_3 \quad (4.5)$$

$$\hat{y}_i = 17,45 + 1,975X_1 + 0,875X_2 + 1,65X_3 + 0,6X_1X_2 + 0,525X_1X_3 + 0,675X_2X_3 + 0,75X_1X_2X_3 \quad (4.6)$$

Далее была проведена проверка статистической значимости полученных коэффициентов. Все коэффициенты уравнения (4.5), кроме коэффициентов  $b_{12}$ ,  $b_{13}$  и  $b_{23}$ , оказались статистически значимыми. В уравнении (4.6) фактически все коэффициенты [67] оказались статистически значимыми. После удаления статистически незначимых коэффициентов, уравнения регрессии для сплавов из частиц, полученных в дистиллированной воде (4.7) и керосине осветительном (4.8), принимают вид:

$$\hat{y}_i = 31,1625 + 3,2875X_1 + 0,9625X_2 + 2,1875X_3 - 0,605X_1X_2X_3 \quad (4.7)$$

$$\hat{y}_i = 17,45 + 1,975X_1 + 0,875X_2 + 1,65X_3 + 0,6X_1X_2 + 0,525X_1X_3 + 0,675X_2X_3 + 0,75X_1X_2X_3 \quad (4.8)$$

С помощью критерия Фишера была выполнена проверка уравнений на адекватность. Расчет показал, что оба уравнения регрессии адекватны.

Выведенные уравнения использовались для расчет крутого восхождения по поверхности отклика. Восхождение начиналось из нулевых точек (основных уровней), указанных в таблицах 5.8, 5.9. В ходе проведения серии опытов, были определены предельные значения параметра оптимизации  $\hat{y}$  (микротвёрдость исследуемой заготовки). Для свинцово-сурьмянистых сплавов из шихты, полученной в воде результат составил – 37,7 HV<sub>0,1</sub> при давлении 50 МПа, температуре 350 °С и времени выдержки 0,15 ч., а для заготовок свинцово-сурьмянистых сплавов из шихты, полученной в керосине, – 24,5 HV<sub>0,1</sub> при давлении 50 МПа, температуре 350 °С и времени выдержки 0,15 ч. [64].

Таблица 5.8 – Расчет крутого восхождения (вода дистиллированная)

Наименование	$X_1$ (Т, °С)	$X_2$ (Р, МПа)	$X_3$ (t, ч)	$\hat{y}_i$ , НВ <sub>0,1</sub>
Основной уровень	300	40	0,1	–
Коэффициент $b_i$	3,28	0,96	2,19	–
Интервал варьирования $\xi_i$	50	10	0,05	–
$b_i \cdot \xi_i$	164	9,6	0,1095	–
Шаг $\Delta_i$	82	4,8	0,05475	–
Округленный Шаг	82	5	0,1	–
Опыт 1	350	45	0,11	35,463
Опыт 2	350	50	0,12	36,576
Опыт 3	350	50	0,13	37,144
Опыт 4	350	50	0,14	37,712
Опыт 5 (max)	350	50	0,15	38,28

Таблица 5.9 – Расчет крутого восхождения (керосин осветительный)

Наименование	$X_1$ (Т, °С)	$X_2$ (Р, МПа)	$X_3$ (t, ч)	$\hat{y}_i$ , НВ <sub>0,1</sub>
Основной уровень	300	40	0,1	–
Коэффициент $b_i$	1,98	0,8	1,65	–
Интервал варьирования $\xi_i$	50	10	0,05	–
$b_i \cdot \xi_i$	99	8	0,0825	–
Шаг $\Delta_i$	49,5	4	0,04125	–
Округленный Шаг	50	4	0,1	–
Опыт 1	350	44	0,11	20,5404
Опыт 2	350	48	0,12	21,8796
Опыт 3	350	50	0,13	22,996
Опыт 4	350	50	0,14	23,718
Опыт 5 (max)	350	50	0,15	24,44

Все последующие металлографические исследования состава, структуры и свойств новых свинцово-сурьмянистых сплавов представлены с учетом полученных оптимальных режимов: температуры, давления и времени выдержки.

### **5.3 Результаты исследования состава, структуры и свойств новых свинцово-сурьмянистых сплавов, полученных при оптимальных параметрах установки для искрового плазменного сплавления**

Полученные при оптимальных параметрах новые свинцово-сурьмянистые сплавы прошли аттестацию их состава, структуры и свойств. Результаты аттестации новых сплавов были сравнены с составом структурой и свойствами промышленно применяемыми сплавами марки ССуЗ [173-175].

Внешний вид заготовок свинцово-сурьмянистых сплавов представлен на рисунке 5.8.

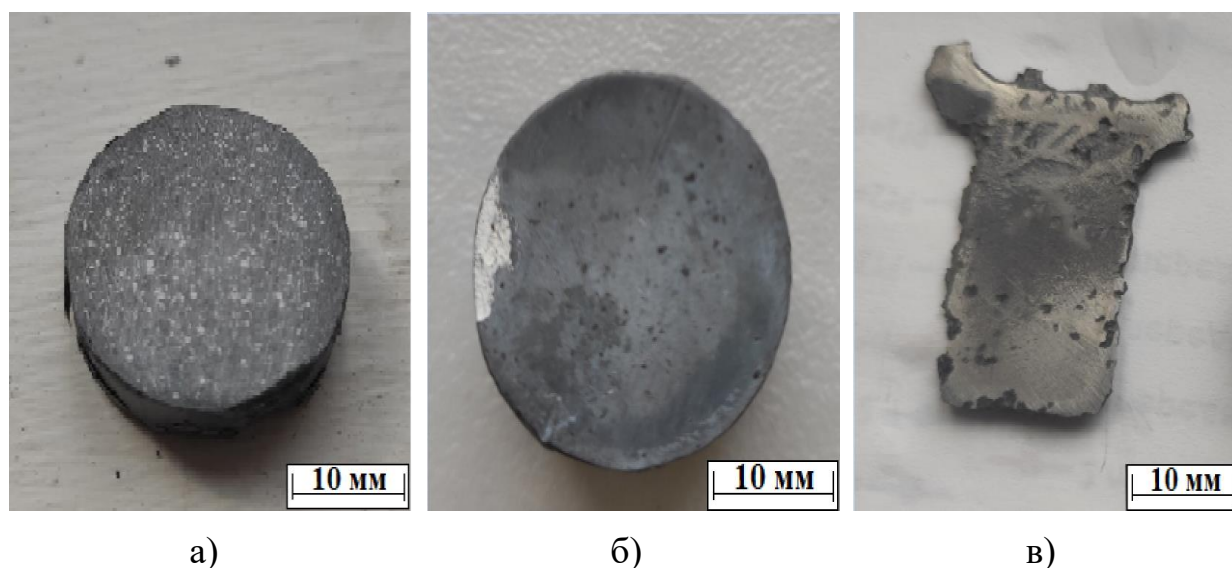
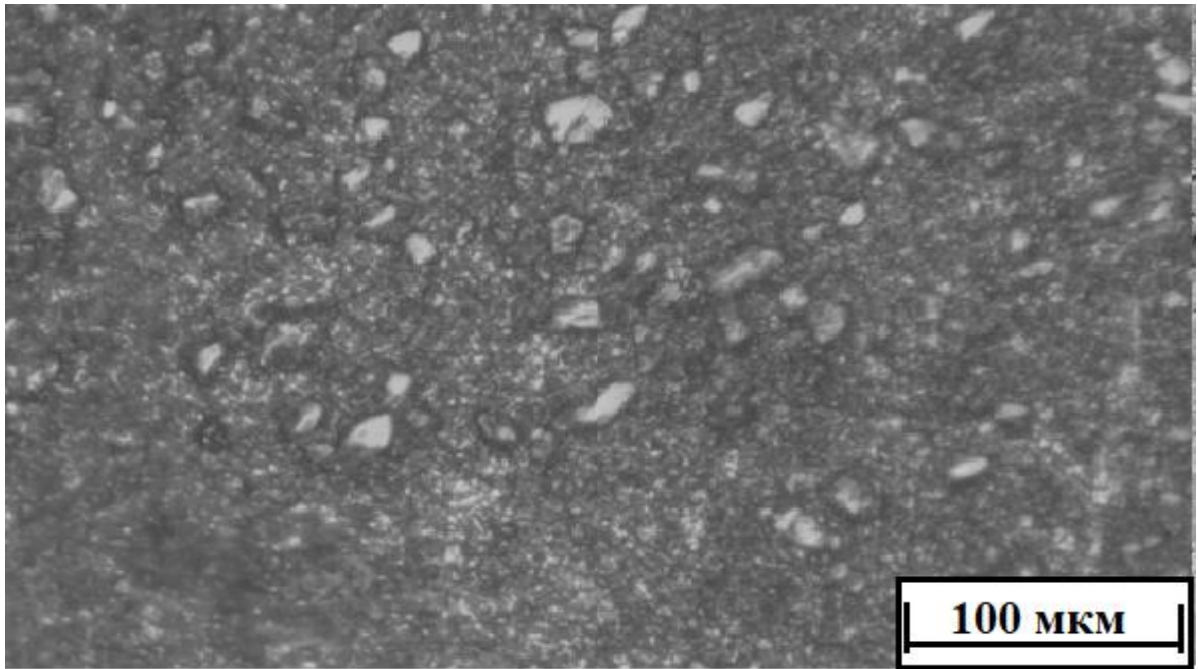


Рисунок 5.8 – Внешний вид заготовок сплавов, изготовленных ИПС МДМ, полученных электроэрозией сплава ССуЗ и промышленного сплава: а) в воде; б) в керосине; в) ССуЗ

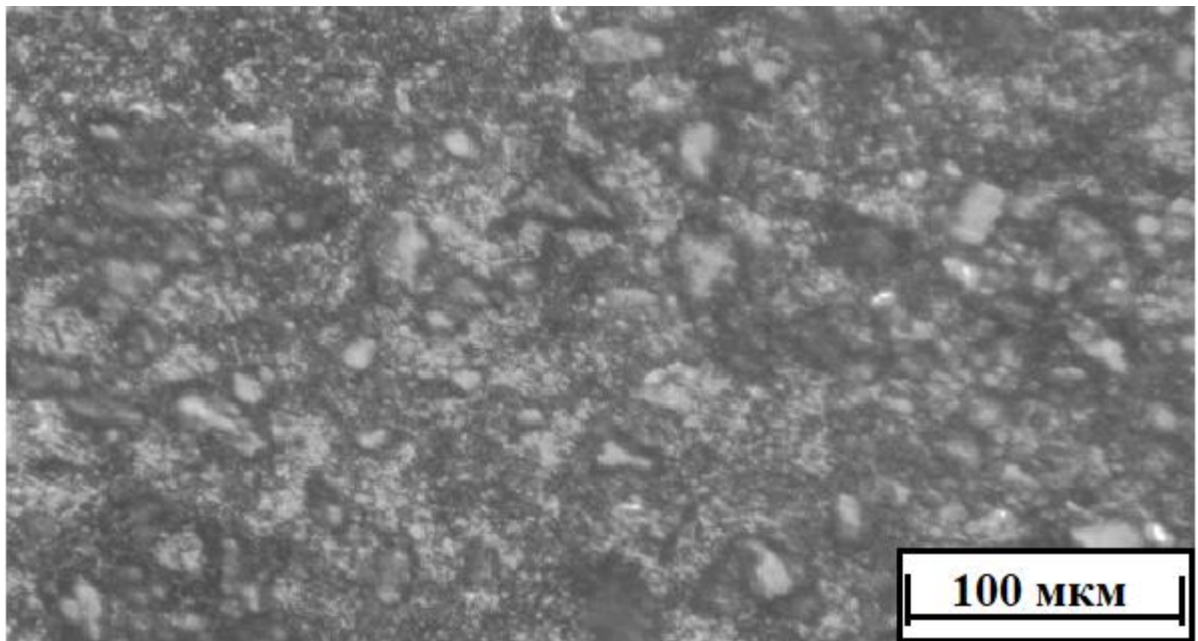


### 5.3.1 Результаты исследования морфологии и элементного состава новых свинцово-сурьмянистых сплавов

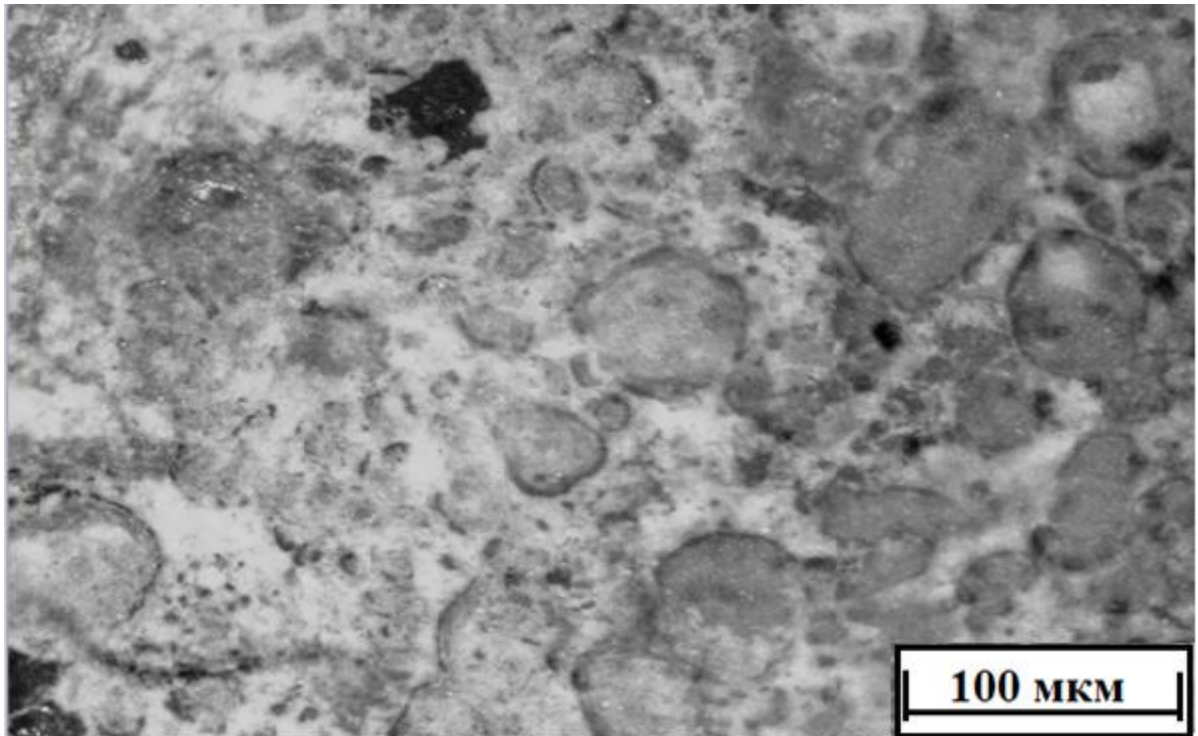
Результаты исследования микроструктуры новых свинцово-сурьмянистых сплавов, полученных искровым плазменным сплавлением мелкодисперсных электроэрозионных частиц и промышленно применяемого сплава ССуЗ, представлены на рисунке 5.9.



а)



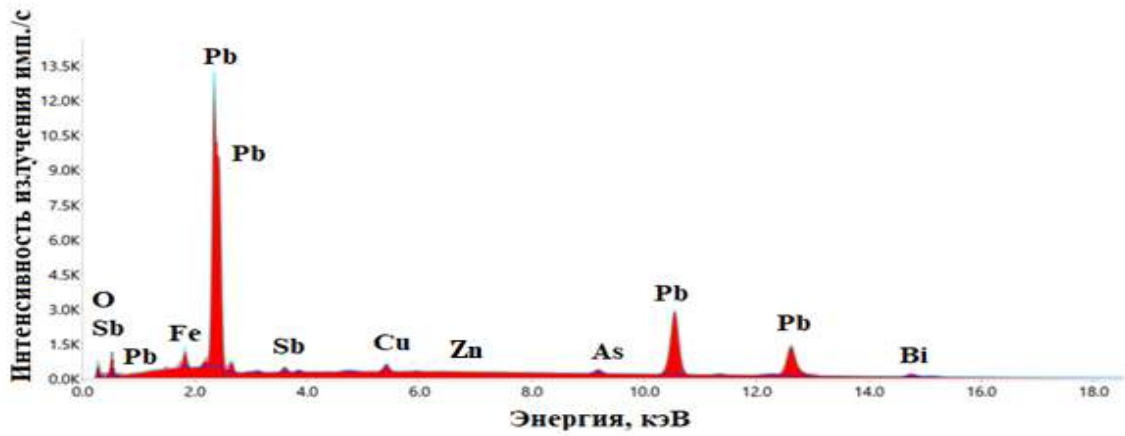
б)



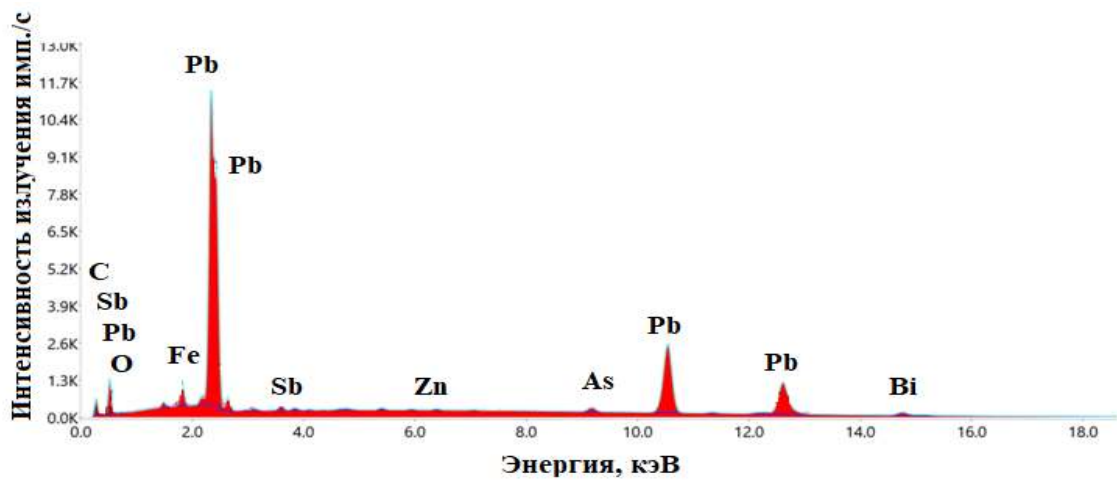
в)

Рисунок 5.9 – Результаты исследования микроструктуры свинцово-сурьмянистых сплавов: а) полученных ИПС диспергированных электроэрозией МДМ в воде; б) полученных ИПС диспергированных электроэрозией МДМ в керосине; в) ССуЗ

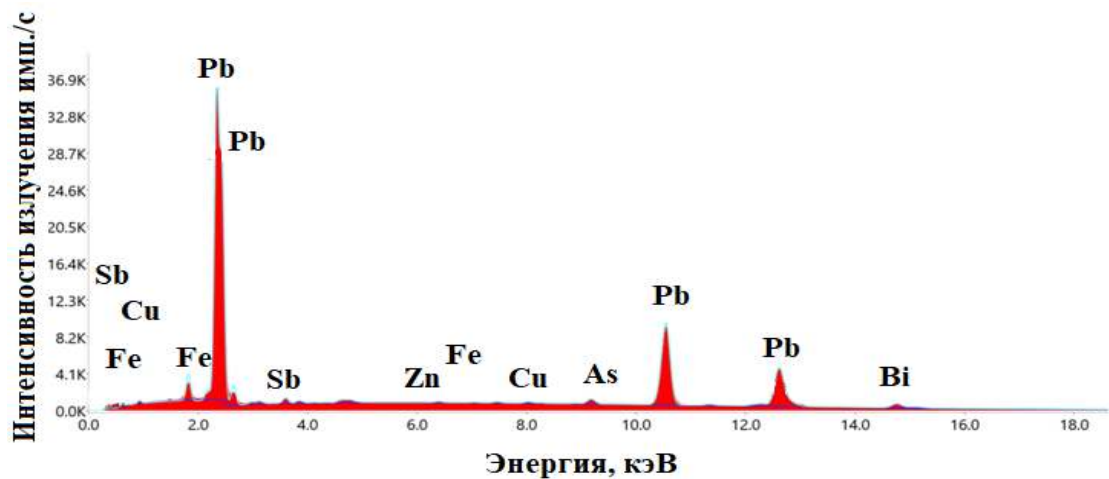
Далее было проведено исследование элементного состава, проанализированы спектры рентгеновского излучения. Результаты рентгеновского излучения сплавленных образцов новых свинцово-сурьмянистых сплавов и промышленно-применяемого сплава ССуЗ представлены на рисунке 5.10.



а)



б)



в)

Рисунок 5.10 – Спектрограмма свинцово-сурьмянистых сплавов:  
 а) полученных ИПС диспергированных электроэрозией МДМ в воде;  
 б) полученных ИПС диспергированных электроэрозией МДМ в керосине;  
 в) ССу3

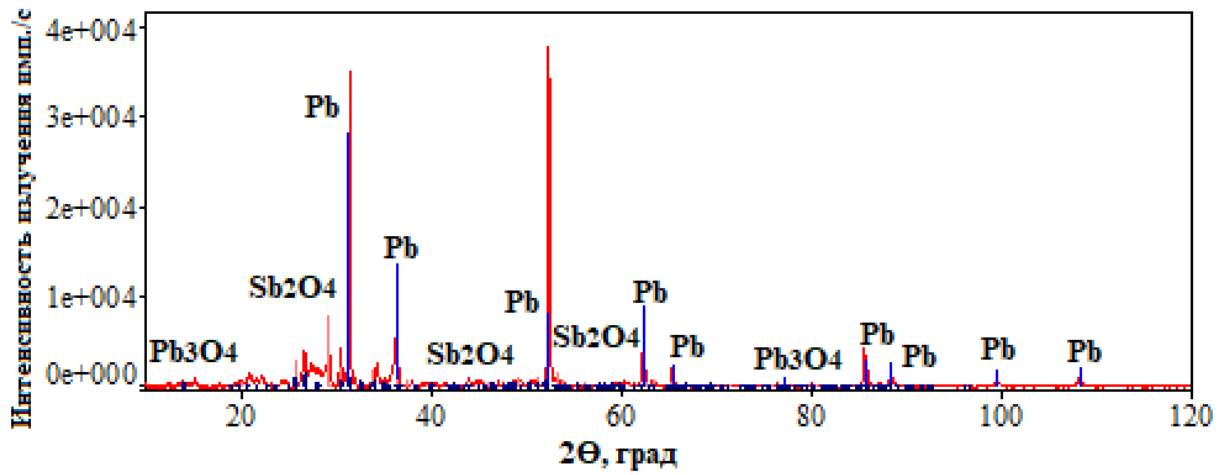
Количественное содержание элементов в новых и промышленно используемых сплавах отражено в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Элементный анализ свинцово-сурьмянистых сплавов

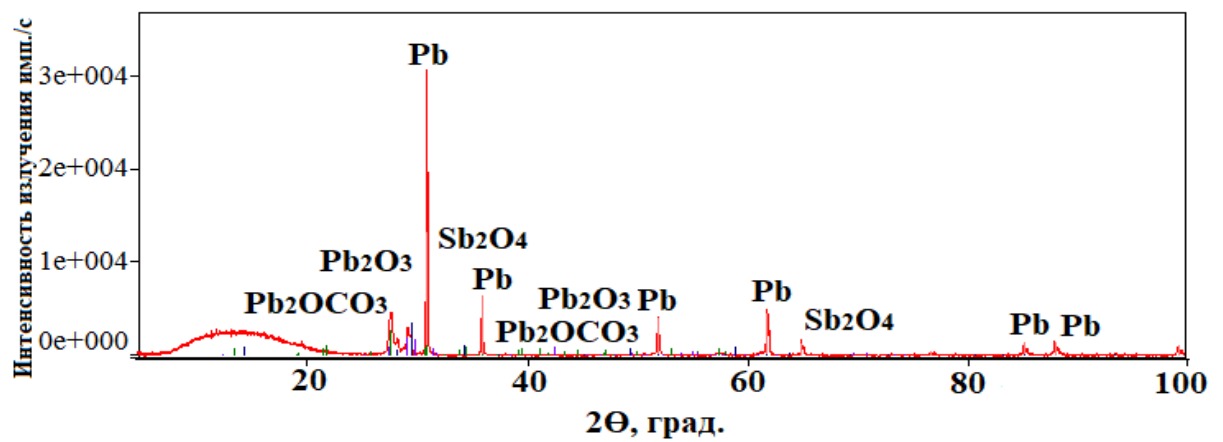
Химический элемент	Содержание элемента в сплаве, изготовленном из МДМ, полученных		ССуЗ промышленный
	в воде дистиллированной	в керосине осветительном	
Pb	69,3	70,1	94,45
Sb	3,1	2,93	4,22
Fe	0,01	0,01	0,88
Cu	0,01	0,01	0,03
As	0,01	0,02	0,01
Bi	0,02	0,03	0,4
Zn	0,01	0,01	0,01
O	27,54	14,6	–
C	–	12,29	–

### 5.3.2 Результаты исследования фазового состава новых свинцово-сурьмянистых сплавов

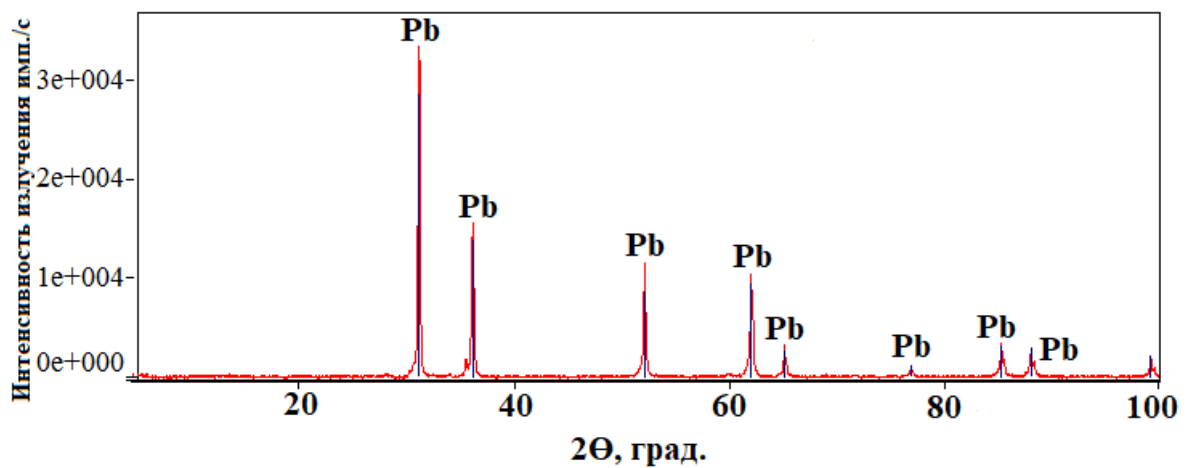
Для исследования фазового состава новых и промышленно применяемых свинцово-сурьмянистых сплавов, изготовленных методом искрового плазменного сплавления электроэрозионных МДМ, полученных в различных средах, был проведен рентгеноструктурный анализ, чтобы выявить влияние состава рабочей жидкости, в которой происходит процесс ЭЭД, на фазовый состав. Дифрактограммы свинцово-сурьмянистых сплавов представлены на рисунке 5.11.



а)



б)



в)

Рисунок 5.11 – Дифрактограммы свинцово-сурьмянистых сплавов:  
 а) полученных ИПС диспергированных электроэрозией МДМ в воде;  
 б) полученных ИПС диспергированных электроэрозией МДМ в керосине;  
 в) ССу3

Анализ дифрактограмм фазового состава исследуемых сплавов в воде дистиллированной показал наличие в них оксида свинца  $Pb_3O_4$ , оксида сурьмы  $Sb_2O_4$  и фазы чистого металла  $Pb$ , а в керосине осветительном показал наличие фазы оксида  $Pb_2O_3$ , соединения  $Pb_2OCO_3$  оксида сурьмы  $Sb_2O_4$  и фазы чистого металла  $Pb$  [54, 174], что связано с различием фазового состава исходной шихты. В то же время, исследование фазового состава исходного сплава  $ССуЗ$  показало наличие только одной фазы чистого металла –  $Pb$  [175].

### 5.3.3 Результаты исследования пористости и размера зерна новых свинцово-сурьмянистых сплавов

На основе проведенных исследований в программе «SIAMS Photolab» была построена таблица 5.11.

Таблица 5.11 – Исследование пористости и размера зерна заготовок

Наименование сплава	Площадь анализа, $мкм^2$	Площадь пор, $мкм^2$	Площадь пор, %	Размер зерна заготовок, $мкм$
Сплав, изготовленный из МДМ, полученных в воде	1915729	12773	0,67	49,2
Сплав, изготовленный из МДМ, полученных в керосине	2301471	19214	0,83	58,3
$ССуЗ$	1572514	24468	0,92	68,9

Согласно данным, полученным в результате анализа объемных дефектов новых заготовок свинцово-сурьмянистых сплавов, следует сделать вывод, что сплавы, полученные из шихты продиспергированной в воде дистиллированной, имеют на 37,3 % меньшую пористость и на 40 % меньший размер зерна относительно промышленного сплава  $ССуЗ$ . Сплав, полученный

в керосине, также имеет на 10,8 % меньше пор, чем промышленно применяемый и меньший на 9,8 % размер зерна [176].

### 5.3.4 Результаты исследования микротвёрдости новых свинцово-сурьмянистых сплавов

После исследования пористости было проведено исследование микротвёрдости. Исследование микротвёрдости проводилось по методу микро-Виккерса, результаты исследования представлены в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Исследование микротвёрдости новых и промышленно применяемых сплавов

Наименование сплава	Среднее значение микротвёрдости, HV <sub>0,1</sub>
Сплав, изготовленный из МДМ, полученных в воде	37,7
Сплав, изготовленный из МДМ, полученных в керосине	24,5
ССуЗ	19,0

Из исследования следует, что микротвёрдость новых сплавов значительно выше, чем у сплавов, полученных промышленным способом. Сплав, полученный в керосине, имеет на 29% большую твердость, чем сплав ССуЗ. Сплав, полученный в дистиллированной воде, обладает в 2 раза большей микротвёрдостью, чем сплав ССуЗ, это связано с различием в фазовом составе. Также исследуемый сплав обладает более низкой пористостью и меньшим размером зерна, что достигается за счет свойств исходной шихты и за счет технологии получения сплава. Искровое плазменное сплавление обладает коротким рабочем циклом, возможностью быстрого нагрева спекаемого материала и возможностью приложения высокого внешнего давления на образец – все это способствует подавлению роста зерна и образованию низкопористой структуры.

### 5.3.5 Результаты исследования удельного электрического сопротивления новых свинцово-сурьмянистых сплавов

Результаты измерения удельного электрического сопротивления и коэффициент Зеебека новых и промышленно применяемых сплавов представлены на рисунке 5.12.

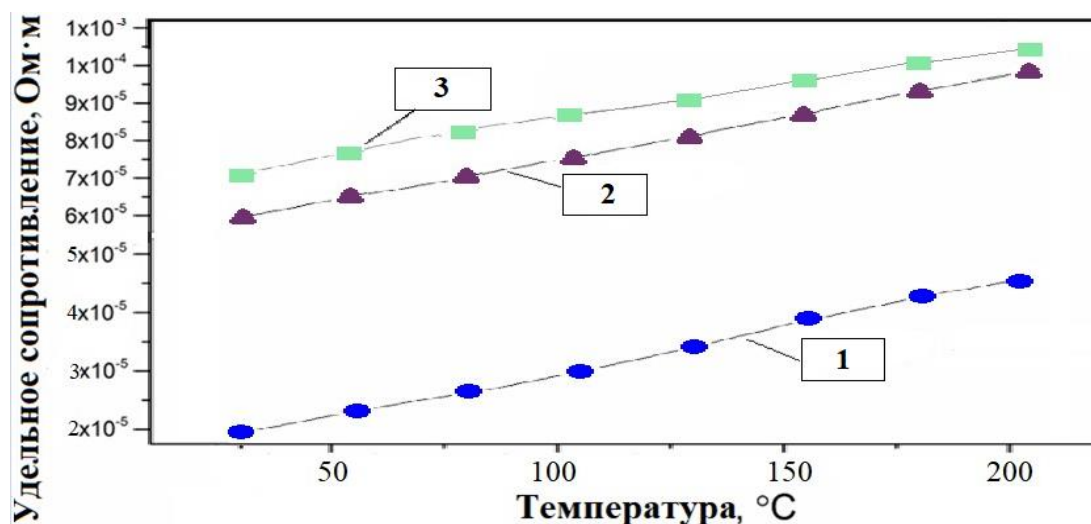


Рисунок 5.12 – Исследование удельного электрического сопротивления и коэффициента Зеебека МДС из МДМ, полученных: 1 – в воде; 2 – в керосине; 3 – промышленный сплав ССуЗ

Проанализировав результаты исследования удельного электрического сопротивления, составлена таблица 5.13, характеризующая исследование удельного электрического сопротивления.

Таблица 5.13 – Исследование удельного электрического сопротивления заготовок

Наименование фактора	МДС из МДМ, полученных в воде	МДС из МДМ, полученных в керосине	ССуЗ
Удельное электрическое сопротивление при температуре 25 °C, Ом·м	2,3 · 10 <sup>-5</sup>	6,1 · 10 <sup>-5</sup>	7,2 · 10 <sup>-5</sup>



Из таблицы 5.13 сделаны следующие выводы: промышленно применяемый сплав обладает более высоким удельным электрическим сопротивлением, при этом несколько меньшим сопротивлением обладает сплав, полученный в керосине, и значительно более низким сопротивлением обладает сплав, полученный в воде.

Исходя из удельного электрического сопротивления, следует сделать вывод о сравнительной электропроводности сплавов. Новый сплав, полученный методом ИПС из частиц продиспергированных в воде дистиллированной, обладает лучшей электропроводностью, чем промышленно применяемый ССуЗ – на 68 %. Сплав в керосине осветительном также обладает на 11 % лучшей электропроводностью, чем сплав ССуЗ.

Улучшение электропроводности новых коррозионностойких свинцово-сурьмянистых сплавов связано с их мелкозернистым строением и с различием в элементном и фазовом составе.

### **5.3.6 Результаты исследования коррозионной стойкости новых свинцово-сурьмянистых сплавов**

Для образца, изготовленного из МДМ, полученного в воде, потенциал разомкнутой цепи в начале и конце испытаний увеличивается от – 431,83 мВ до – 427,65 мВ. Увеличение потенциала свидетельствует о формировании на поверхности исследуемого образца эффекта пассивации, препятствующего распространению коррозии [177-179].

Для образца, изготовленного промышленно применяемым способом ССуЗ и образца, изготовленного методом ИПС МДМ, полученных в керосине, потенциал разомкнутой цепи снижается от – 470,08 мВ до – 577,42 мВ и от – 468,22 мВ до – 515,42 мВ. Снижение потенциала означает, что электролит проникает в материал, формируется гальваническая пара и коррозия может быть ускорена. Дефекты, поры и трещины возникают при растворении оксидов, что ускоряет проникновение электролита в поры, и сквозь границы

зерен заготовки способствует процессу коррозии. Коррозия происходит через атаку ионами хлорида, что приводит к образованию питтинговой коррозии. [180].

Результаты измерений потенциала разомкнутой цепи материалов  $E_{pc}$  для образцов приведены на рисунке 5.13.

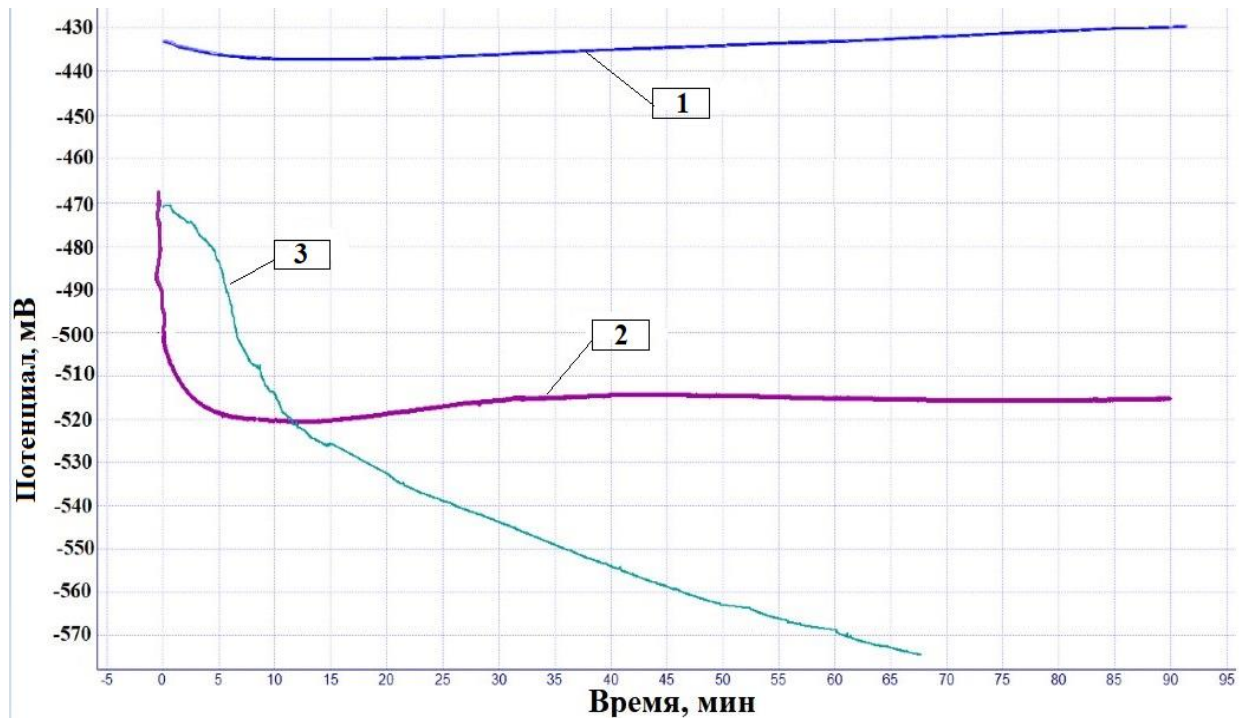


Рисунок 5.13 – Результаты измерений потенциала разомкнутой цепи МДС из МДМ, полученных: 1 – в воде; 2 – в керосине; 3 – промышленный сплав ССу3

В результате следует сделать вывод о том, что при погружении образцов на 120 мин. в среду 3,5 % NaCl, потенциал разомкнутой цепи в конце испытания выше у образца, изготовленного из МДМ, полученных в воде, что должно говорить о более стойкой к коррозионной среде структуре, чем у образца изготовленного методом ИПС МДМ, полученных в керосине и ССу3 [47, 181].

Результаты измерений поляризационных кривых образцов представлены на рисунке 5.14 [47].



Рисунок 5.14 – Исследование поляризационных кривых и точек начала роста потенциала МДС из МДМ, полученных: 1 – в воде; 2 – в керосине; 3 – промышленный сплав ССуЗ

Из графика (рисунок 5.14) следует, что разрушение образцов происходит равномерно, а точки начала роста силы тока от электрического потенциала сигнализируют о том, что коррозионная стойкость у исследуемых образцов снижается в следующем порядке: образец изготовленный методом ИПС МДМ, полученный в воде; образец изготовленный методом ИПС МДМ, полученный в керосине; ССуЗ, от большей коррозионной стойкости к меньшей [182].

### 5.3.7 Обобщенные результаты исследования физико-механических свойств новых коррозионностойких сплавов

После проведения исследования состава, структуры и свойств [44] новых свинцово-сурьмянистых сплавов, а также промышленно применяемого сплава ССуЗ, составлена таблица 5.14, обобщающая данные, полученные в исследовании, и позволяющая сравнить свойства исследуемых сплавов.

Таблица 5.14 – Результаты исследования свойств новых и промышленного свинцово-сурьмянистых сплавов

Исследуемый параметр	Свинцово-сурьмянистый сплав		
	из диспергированных электроэрозией частиц сплава ССуЗ		марки ССуЗ промышленный
	в воде	в керосине	
	полученные ИПС		
Физико-механические свойства			
Пористость, %	0,67	0,83	0,92
Микротвёрдость, HV <sub>01</sub>	37,7	24,5	19,0
Размер зерна, мкм	49,2	58,3	68,9
Электрохимические свойства			
Потенциал разомкнутой цепи в начале испытания, мВ	– 431,83	– 468,22	– 470,08
Потенциал разомкнутой цепи в конце испытания, мВ	– 427,65	– 515,42	– 577,42
Удельное электрическое сопротивление при температуре 25 °С, Ом·м	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$
Рекомендуемая область применения	Для изготовления решёток токоотводов кислотных аккумуляторов, оболочек электропроводящих кабелей, футеровки гальванических ванн, корпусов коррозионностойких вентиляторов и др.		

#### **5.4 Результаты исследования влияния технологии сплавления, состава, структуры и свойств мелкодисперсных материалов на состав, структуру и свойства новых коррозионностойких сплавов**

Результаты предварительных исследований новых сплавов показали влияние технологических параметров сплавления электроэрозионных частиц на состав, структуру и свойства новых свинцово-сурьмянистых сплавов. Для обеспечения высокого качества изготавливаемых изделий проводилась оптимизация процесса ИПС МДМ. Из свойств свинцово-сурьмянистого сплава наиболее информативным и коррелирующим с коррозионной стойкостью является микротвёрдость. Поэтому данная характеристика была принята за параметр оптимизации. Оптимизация проводилась путем постановки полного факторного эксперимента типа  $2^3$ . Для оценки влияния указанных факторов и математического описания процесса получения новых свинцово-сурьмянистых сплавов, использована модель первого порядка, в которой влияющими [183] факторами являлись температура, давление и время выдержки образца в печи.

На основании проведенной серии экспериментов определены предельные значения параметра оптимизации, которые составили для свинцово-сурьмянистых сплавов из шихты, полученной в воде –  $37,7 \text{ HV}_{01}$ , при параметрах работы установки 50 МПа, температуре 350 °С и времени выдержки 0,15 ч. в керосине –  $24,5 \text{ HV}_{01}$ , при параметрах работы установки 50 МПа, температуре 350 °С и времени выдержки 0,15 ч. [64]. В ходе исследования установлено, что наибольшее влияние на микротвёрдость оказывает параметр времени выдержки образца [184].

Экспериментально установлено, что в коррозионностойких свинцово-сурьмянистых сплавах [64, 185] из диспергированных электроэрозией частиц сплава  $\text{SSuZ}$  в кислородосодержащей жидкости (воде дистиллированной), присутствует часть кислорода, а в коррозионностойких сплавах из диспергированных электроэрозией частиц сплава  $\text{SSuZ}$  в углеродосодержащей

жидкости (керосине осветительном) – углерода, и кислорода, а все остальные элементы распределены по объему относительно равномерно. Показано, что основными элементами [48] в свинцово-сурьмянистых сплавах из диспергированных электроэрозией частиц сплава  $ССуЗ$  как в керосине осветительном, так и в воде дистиллированной, являются Pb и Sb.

Получены модели процессов ИПС МДМ, изготовленных ЭЭД металлоотходов сплава  $ССуЗ$  в 2-х рабочих жидкостях, устанавливающие корреляционные зависимости микротвёрдости новых свинцово-сурьмянистых сплавов от технологических параметров ИПС (температуры, давления и времени выдержки), и позволяющие обеспечить требуемые для практического применения свойства сплава.

Установлена зависимость состава, структуры и свойств новых коррозионностойких свинцово-сурьмянистых сплавов от состава, структуры и свойств свинцово-сурьмянистых мелкодисперсных материалов, полученных электродиспергированием отходов сплава  $ССуЗ$  в воде дистиллированной и керосине осветительном, позволяющая оказывать влияние на их физико-механические свойства.

Установлена зависимость между составом, структурой и параметрами коррозионной стойкости новых свинцово-сурьмянистых сплавов. Отмечено, что свинцово-сурьмянистые сплавы из диспергированных электроэрозией частиц сплава  $ССуЗ$ , полученные искровым плазменным сплавлением в условиях быстрого нагрева и малой продолжительности рабочего цикла, обладают более высокой коррозионной стойкостью в сравнении с промышленными, что достигается за счет подавления роста зерна и получения мелкозернистой структуры.

### **5.5 Рекомендации по практическому применению новых свинцово-сурьмянистых сплавов на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава ССуЗ**

Основными сферами применения свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ являются производство аккумуляторов, коррозионностойкой аппаратуры для химической промышленности. Из данного сплава промышленность изготавливает решетки токоотводов, различную химическую посуду. Проведенные мероприятия по переработке отходов данных изделий электрической эрозией в МДМ и их последующее сплавление методом ИПС позволило получить два новых коррозионностойких сплава, после чего были исследованы их состав, структура и свойства. Сравнительный анализ свойств исходного сплава и свойств новых сплавов показал, что оба сплава обладают не только сопоставимыми характеристиками исходного сплава, но и превосходят их в ряде ключевых свойств, таких как микротвёрдость, электропроводность и коррозионная стойкость [186].

В связи с полученными результатами, новые сплавы, изготовленные из металлоотходов свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ методом электроэрозионного диспергирования с последующей консолидацией шихты искровым плазменным сплавлением, могут применяться в тех же условиях, что и ранее изготовленные по промышленной технологии (рисунок 5.14 а, б, в). Благодаря повышенной твердости сплавы могут быть использованы в качестве рубашек бронебойных пуль и ружейной дроби (рисунок 5.14 в, г). Новые сплавы, обладающие высокой плотностью и стойкостью к коррозии, также могут быть использованы для изготовления деталей приборов, эксплуатируемых в агрессивных средах, например, для корпусов коррозионностойких вентиляторов типа ВЦ 14-46 (рисунок 5.14 д) и др.

Внешний вид изделий, для которых рекомендовано использование новых коррозионностойких мелкодисперсных свинцово-сурьмянистых сплавов, представлен на рисунке 5.15

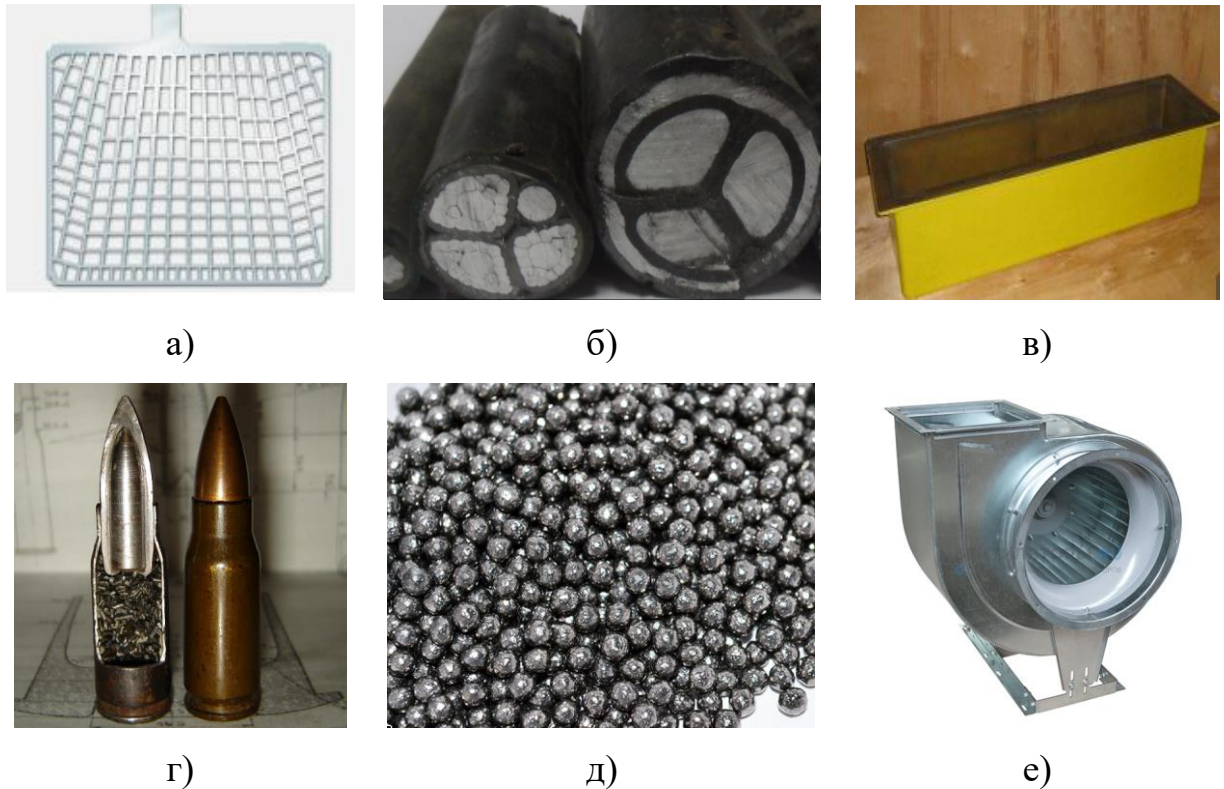


Рисунок 5.15 – Сферы использования новых свинцово-сурьмянистых сплавов: а) решетки АКБ; б) оболочки электропроводящих кабелей; в) футеровки гальванических ванн; г) рубашки бронебойных пуль; д) ружейная дробь; е) корпус коррозионностойкого вентилятора

Также, с помощью использования более экологически чистой и менее энерго и трудозатратой технологии переработки металлоотходов при относительно низкой стоимости лома металлоотходов сплава ССуЗ, возможно удешевление конечного продукта, с сохранением и повышением его физико-механических свойств. Это позволит расширить сферу использования данного сплава в технике и промышленности.



### **5.6 Экономическая эффективность применения новых свинцово-сурьмянистых сплавов на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава ССуЗ**

Оценивая эффективность применения нового способа получения коррозионностойких сплавов из отходов сплава ССуЗ, во внимание берутся малые затраты электроэнергии, необходимые для измельчения исходного материала, а также низкая стоимость необходимых рабочих жидкостей – воды дистиллированной и керосина осветительного. Помимо того, при процессе ЭЭД не происходит расходования рабочих жидкостей, и они могут использоваться многократно. Метод искрового плазменного сплавления (ИПС) также отличается высокой эффективностью использования электроэнергии, не требует использования дорогостоящих защитных газов. Оба способа обладают высокой экологичностью процесса, в связи с чем не требуется применение дорогостоящего фильтрующего оборудования, не имеют отходов, которые в дальнейшем необходимо перерабатывать, не имеют вредных выбросов в окружающую среду. За счет вышеизложенного, достигается удешевление процесса переработки отходов сплава ССуЗ, по сравнению с другими промышленно-используемыми способами, что значительно влияет на стоимость готовой продукции. Расчет экономической эффективности внедрения технологического процесса [53, 187] изготовления решеток аккумуляторных батарей из нового свинцово-сурьмянистого сплава, полученного из диспергированных металлоотходов свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ, с программой 540 шт. пластин в год (10 АКБ) ООО «РУ46».

$$\mathcal{E} = [h \cdot C_n \cdot K_{\text{пр}} - (C_p + E_n \cdot K)] \cdot N_{\text{пр}}, \quad (4.9)$$

где  $h$  – коэффициент, учитывающий затраты по доставке [47] металлоотходов предприятие (равен 1,1);

$C_n$  – оптовая цена производства [47] пластины АКБ промышленным способом, руб.;

$C_p$  – цена [47] производства пластины АКБ новым способом, руб.;

$K_{пр}$  – коэффициент приведения цены пластины АКБ из коррозионностойкого свинцово-сурьмянистого сплава к цене новой промышленной пластины;

$E_n$  – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений,  
 $E_n = 0,15$ ;

$N_{пр}$  – годовая программа производства пластин АКБ, шт.;

$K$  – удельные капитальные вложения, руб.

$$\mathcal{E} = [1,1 \cdot 60 \cdot 0,91 - (12 + 0,15 \cdot 80)] \cdot 540 = (60,06 - 24,0) \cdot 540 = 19472,4 \text{ руб.}$$

Разработанная технология переработки свинцово-сурьмянистых сплавов позволяет получить ощутимый экономический эффект даже при переработке 10 АКБ. На Курском аккумуляторном заводе производственные мощности позволяют производить до 2 млн батарей в год, что делает данную исследовательскую работу по-настоящему актуальной в условиях динамично развивающегося российского рынка и открыто враждебной санкционной политики западных стран [188-191].

## 5.7 Выводы по главе 5

Из диспергированных электроэрозией частиц сплава  $ССуЗ$  в воде дистиллированной и керосине осветительном, полученных при оптимальных режимах, методом ИПС были получены новые свинцово-сурьмянистые сплавы и исследованы их свойства.

1. Результаты предварительных исследований новых сплавов показали влияние технологических параметров сплавления электроэрозионных частиц на состав, структуру и свойства новых свинцово-сурьмянистых сплавов. Для обеспечения высокого качества изготавливаемых изделий проводилась оптимизация процесса ИПС МДМ. Из свойств свинцово-сурьмянистого сплава наиболее информативным и коррелирующим с коррозионной стойкостью является микротвёрдость. Поэтому данная характеристика была принята за параметр оптимизации. В данном исследовании проведен полный

факторный эксперимент типа  $2^3$  для оценки влияния температуры, давления и времени выдержки образца в печи на свойства полученных свинцово-сурьмянистых сплавов. Исследуемой величиной была микротвёрдость ( $\hat{y}$ ). Определены предельные значения микротвёрдости для свинцово-сурьмянистых сплавов, полученных из различных смесей шихты. Например, для сплавов, полученных в воде, предельное значение микротвёрдости составило  $37,7 \text{ HV}_{01}$ , а для сплавов, полученных в керосине –  $24,5 \text{ HV}_{01}$ .

2. Экспериментальные результаты показали, что в коррозионностойких свинцово-сурьмянистых сплавах, полученных с использованием электроэрозии, присутствует часть кислорода при диспергировании частиц сплава  $\text{ССуЗ}$  в кислородосодержащей жидкости (например, воде дистиллированной), а в коррозионностойких сплавах, полученных с использованием электроэрозии, присутствуют углерод и кислород при диспергировании частиц сплава  $\text{ССуЗ}$  в углеродосодержащей жидкости (например, керосине). Остальные элементы равномерно распределены по объему. В свинцово-сурьмянистых сплавах из диспергированных электроэрозией частиц сплава  $\text{ССуЗ}$  основными элементами являются свинец (Pb) и сурьма (Sb).

3. Отмечается, что свинцово-сурьмянистые сплавы, полученные электроэрозией частиц сплава  $\text{ССуЗ}$  в условиях быстрого нагрева и малой продолжительности рабочего цикла, обладают высокими физико-механическими и электрохимическими свойствами. Это достигается за счет подавления роста зерна и получения структуры с мелкозернистым строением.

4. Анализ дифрактограмм фазового состава исследуемых сплавов, полученных в воде дистиллированной, позволил выявить наличие оксида свинца ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), оксида сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) и фазы чистого свинца. В то же время, анализ дифрактограмм фазового состава сплавов, полученных в керосине осветительном, показал наличие фазы оксида  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , соединения  $\text{Pb}_2\text{OSO}_3$  оксида сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  и фазы чистого свинца. Это свидетельствует о различии фазового состава исходной шихты в зависимости от рабочей среды.

5. Особое внимание следует обратить на состав, структуру и свойства диспергированных электроэрозией частиц сплава  $ССуЗ$ , которые, особенно при одинаковых условиях, в значительной степени зависят от рабочей среды. Эти факторы оказывают влияние на пористость и размер зерна сплава, которые, в свою очередь, существенно влияют на механические свойства изделий из таких сплавов.

6. Кроме того, исследование показало, что микротвёрдость новых свинцово-сурьмянистых сплавов, полученных из диспергированных электроэрозией частиц сплава  $ССуЗ$ , снижается с увеличением размера зерна и пористости. Это свидетельствует о том, что данные параметры оказывают значительное влияние на механические свойства сплава и, следовательно, на качество изделий из него. Экспериментальные исследования показали, что сплавы, полученные путем искрового плазменного сплавления электроэрозионной шихты, обладают более высокой микротвёрдостью по сравнению с промышленными сплавами. Увеличение микротвёрдости новых сплавов обусловлено высокой дисперсностью и сферической формой частиц, а также мелким размером зерна и низким уровнем пористости без дефектов. Эти факторы существенно влияют на механические свойства сплавов и способствуют их улучшению. Антикоррозионный потенциал у новых сплавов оказался выше, чем у промышленно применяемых, это объясняется иным фазовым составом частиц, присутствием оксидных соединений, а также мелкозернистым строением.

7. Отмечено, что повышению коррозионной стойкости новых свинцово-сурьмянистых сплавов способствует мелкий размер зерна и наличие в сплавляемых частицах оксидных фаз, таких как  $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $Pb_2OSO_3$ .

8. Экспериментально установлено, что электропроводность новых сплавов выше, чем электропроводность исходного сплава. Этому способствует мелкозернистая структура и наличие углерода в элементном составе.

## Заключение

В диссертационной работе решена важная научно-практическая задача, направленная на исследование, разработку и апробацию новых коррозионностойких свинцово-сурьмянистых сплавов, полученных искровым плазменным сплавлением электроэрозионных частиц сплава ССуЗ, имеющая важное значение для реновации сплава ССуЗ и способствующая ресурсосбережению, импортозамещению и обеспечению технологического суверенитета РФ.

1. Разработан способ получения свинцово-сурьмянистого сплава, отличающийся тем, что он получен искровым плазменным спеканием шихты при температуре 350 °С, давлении 50 МПа и времени выдержки 10 мин. из диспергированных электроэрозией частиц сплава ССуЗ в воде дистиллированной (патент на изобретение РФ №2795311) и при температуре 350 °С, давлении 50 МПа и времени выдержки 10 мин. из диспергированных электроэрозией частиц сплава ССуЗ в керосине осветительном (заявка на изобретение РФ № 2022128109).

2. Разработан способ получения МДМ из аккумуляторного лома для производства коррозионностойких свинцово-сурьмянистых сплавов, содержащих частицы Pb, Sb. Способ отличается тем, что полученные МДМ содержат упомянутые частицы, полученные электроэрозией отходов сплава ССуЗ в дистиллированной воде (патент на изобретение РФ №2782593) и в керосине осветительном (патент на изобретение РФ № 2802693).

3. Установлены сравнительные характеристики физико-механических свойств между свинцово-сурьмянистыми сплавами, изготовленными искровым плазменным сплавлением диспергированных электроэрозией частиц в воде дистиллированной, при температуре 350 °С, давлении 50 МПа и времени выдержки 10 мин., и сплавом ССуЗ, изготовленным промышленным способом, показавшие:

– на 37,3% меньшую пористость;

- на 26 % лучший потенциал к коррозионной стойкости;
- на 40 % меньший размер зерна;
- в 2 раза большую микротвердость;
- на 68 % лучшую электропроводность.

4. Установлены сравнительные характеристики физико-механических свойств между свинцово-сурьмянистыми сплавами, изготовленными искровым плазменным сплавлением диспергированных электроэрозией частиц в керосине осветительном, при температуре 350 °С, давлении 50 МПа и времени выдержки 10 мин., и сплавом ССуЗ, изготовленным промышленным способом, показавшие:

- на 10,8 % меньшую пористость;
- на 11 % лучший потенциал к коррозионной стойкости;
- на 9,8 % меньший размер зерна;
- на 29 % большую микротвердость;
- на 11 % лучшую электропроводность.

5. Разработанные технологии и новые коррозионностойкие сплавы апробированы и внедрены в ООО «Курский Аккумуляторный Завод» и ООО «РУ46» г. Курск. Материалы исследований используются в образовательном процессе ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» при изучении дисциплины «Теория и технологии новых материалов» (3 курс направления подготовки аспирантов 22.06.01 «Технологии материалов», направленность «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»).

6. Перспективами дальнейшего использования полученных результатов является широкое применение в промышленности новых сплавов, полученных искровым плазменным сплавлением электроэрозионных частиц сплава ССуЗ.

**Список использованных источников**

1 Резай, Б. Влияние температуры отливки сплава Pb-Sb-Sn для решетки пластины аккумуляторной батареи на поляризацию при выделении кислорода в свинцовых кислотных аккумуляторах [Текст] / Б. Резай // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 401-405.

2 Пумпур, В.А. Разработка технологий получения из вторичного сырья свинцовых деталей и листов для приборов и средств радиационной защиты [Текст] / В.А. Пумпур, В.М. Ильюшенко, Г.П. Короткин // Литье и металлургия. – 2013. – № 3. – С. 51-55.

3 ГОСТ 1292-81. Сплавы свинцово-сурьмянистые. Технические условия. [Текст]. Введ. 1981 – 06 – 30. М.: Изд-во стандартов, 2000. – 9 с.

4 Иноземцева, Е.В. Влияние некоторых компонентов свинцово-сурьмяных и свинцово-кальциевых сплавов на их механические и коррозионные свойства [Текст] / Е.В. Иноземцева, М.М. Бурашникова, И.А. Казаринов // Электрохимическая энергетика. – 2007. – №4. – С. 196-199.

5 Иноземцева, Е.В. Электрохимические и физико-механические свойства свинцово-сурьмяных и свинцово-кальциевых сплавов для герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов: автореф... дис. кан. хим. наук. – Саратов: 2009. – 27 с.

6 Худойбердизода, С.У. Влияние добавок меди и теллура на физико-химические свойства свинца и свинцово-сурьмяного сплава  $SSu3$ : дис... кан. техн. наук. – Душанбе, 2022. – 163 с.

7 Ниёзов, О. Х. Физико-химические свойства свинцово-сурьмяного сплава  $SSu3$  с щелочноземельными металлами: автореф... дис. кан. техн. наук. – Душанбе, 2019. – 25 с.

8 Turbinsky, V.V. Proportions of arsenic and antimony in biogeochemical provinces as health risk factors [Text] / V.V. Turbinsky, S.B. Bortnikova // Health Risk Analysis. – 2018. – No. 3. – Pp. 136-143.

9 Пат. 2219267, Российская Федерация, С1, С22В30/02. Способ получения сурьмы из концентрата [Текст] / А.А. Розловский, Е.В. Бондаренко, В.Е. Дьяков, Ю.Ф. Звонков.; заявитель и патентообладатель Розловский Анатолий Александрович. – № 2002121914/02; заяв. 08.08.2002; опубл. 20.12.2003. – 6 с.: ил.

10 Пат. 2224040, Российская Федерация, С2, С22С11/08. Свинцовый сплав для решеток свинцовых аккумуляторов и способ его получения [Текст] / К.А. Плеханов, А.Х. Махмудов, О.Ю. Бондаренко, Ю. П. Зайков, А. И. Гончаров.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество открытого типа «Уралэлектромедь», Общество с ограниченной ответственностью «Экологически чистые технологии в промышленности плюс». – № 2002102583/02; заяв. 28.01.2002; опубл. 20.02.2004. – 5 с.: ил.

11 Хегай, Л.Д. Свинцовые аккумуляторы. Состояние, проблемы, решения [Текст] / Л. Д. Хегай // Дальнаука. – 2005. – С. 255.

12 Шадрин, Г.К. Математическая модель процесса переработки свинцового агломерата в шахтных печах [Текст] / Г.К. Шадрин, А.Ж. Аяганова // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – № 3(323). – С. 66-69

13 Марченко, Н.В. Металлургия тяжелых цветных металлов [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие / Н. В. Марченко, Е. П. Вершинина, Э. М. Гильдебрандт. – Электрон. дан. (6 Мб). – Красноярск: ИПК СФУ. – 2009. – С. 394.

14 Технология получения свинца [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://knowledge.allbest.ru/manufacture/3c0a65635b2bc79a4d53b88521206d27\\_0.html#text](https://knowledge.allbest.ru/manufacture/3c0a65635b2bc79a4d53b88521206d27_0.html#text) (дата обращения 22.09.2023)

15 Шахтная плавка свинцового агломерата [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.ektu.kz/files/DistanceEducation/Resource/223653/%D0%9B%D0%95%D0%9A%D0%A6%D0%98%D0%AF%20%20.docx> (дата обращения 21.07.2023)

16 Пат. 2326186, Российская Федерация, С2, С25С1/18. Переработка свинцовых пластин с активной массой отработанных аккумуляторов [Текст] /



Е.И. Култыгин.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное объединение Сульфат (ООО «НПО СУЛЬФАТ»). – № 2006119364/02; заяв. 05.06.2006; опубл. 10.06.2008. – 4 с.: ил.

17 Русин, А.И. Свинцовые аккумуляторы / А.И. Русин, Л.Д. Хегай // СПб.: Град Петров. – 2009. – 214 С.

18 Шиврин, Г. Н. Металлургия свинца и цинка.: Учебник для техникумов. М.: Metallurgia. – 1982. – 352 с.

19 Петрянов-Соколов, И.В. Популярная библиотека химических элементов. Книга вторая. Серебро — Нильсборий и далее. Издание 3-е, исправленное и дополненное в двух книгах. – М.: Наука, 1983. – 272 с.

20 Пат. 2146298, Российская Федерация, С1, С22В7/00. Способ переработки сырья отработанных аккумуляторных батарей [Текст] / В.М. Стасевич.; заявитель и патентообладатель Стасевич Вадим Михайлович. – № 97121479/02; заяв. 25.12.1997; опубл. 10.03.2000. – 16 с.: ил.

21 Пат. 2125106, Российская Федерация, С1, С22В7/00. Способ переработки отработанных свинцово - кислотных аккумуляторов [Текст] / Б.Е. Степанов, Л.И. Дитятовский, Н.Т. Рыбачук, В.А. Кошелев, А.В. Родин.; заявитель и патентообладатель Народное предприятие СКБЦМ (товарищество с ограниченной ответственностью). – № 98104676/02; заяв. 18.03.1998; опубл. 20.01.1999. – 6 с.: ил.

22 Пат. 2164537, Российская Федерация, С1, С22В7/00. Способ переработки свинцового аккумуляторного лома [Текст] / В.В. Вичев, Г.Г. Пащенко, Н.А. Поляков, В.П. Чулков, Ю.В. Ильин.; заявитель и патентообладатель Вичев Виктор Вичевич, Пащенко Геннадий Георгиевич, Поляков Николай Александрович, Чулков Владислав Петрович, Ильин Юрий Вячеславович. – № 2000119563/02; заяв. 24.07.2000; опубл. 27.03.2001. – 5 с.: ил.

23 Пат. 2245393, Российская Федерация, С1, С25С1/18. Способ переработки отработанных свинцовых аккумуляторов [Текст] / З.М. Алиев,

Ф.Г. Гасанова.; заявитель и патентообладатель Дагестанский государственный университет – № 2003128475/02; заяв. 22.09.2003; опубл. 27.01.2005. – 3 с.: ил.

24 А.С. 492573 СССР, А1, В25М25/00. Способ кислородно-взвешенной циклонно-электротермической переработки сульфидных материалов, например, медноцинково-свинцовых концентратов [Текст] / М.И. Киселев. – № 1990037/22-1; заявл. 22.01.1974; Опубл. 25.11.1975. – 2 с.: ил.

25 Пат. 2755136, Российская Федерация, С1, С25В 5/00. Способ непрерывной плавки кварцевой малосульфидной золотосодержащей руды в печи Ванюкова [Текст] / А.Н. Анцуров, В.И. Лазарев.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Группа КАНЕКС» – № 2020143724; заяв. 29.12.2020; опубл. 13.09.2021. – 4 с.: ил.

26 Агеева, Е.В. Структура и свойства порошков, полученных электродиспергированием свинцово-сурьмянистых сплавов в дистиллированной воде [Текст] / Е.В. Агеева, Р.А. Латыпов, М.С. Королев, Г.Р. Латыпова // Электromеталлургия. – 2022. – № 11. – С. 30-38.

27 Верхотуров, А.Д. Борис Романович Лазаренко автор выдающихся открытий в технике XX века. Учёный и организатор науки (к 100-летию со дня рождения) [Текст] / А.Д. Верхотуров, А.Е. Гитлевич, В.В. Михайлов // Электронная обработка материалов. – 2011. – Т. 47, № 1. – С. 116-147.

28 Лысаков, А.А. Электротехнология. Курс лекций. / А.А. Лысаков // гос. агр. ун-т (АГРУС): Ставрополь. – 2013 г. – 124 с.

29 Жидков, И.С. Электрофизические методы обработки материалов / И.С. Жидков, А.И. Кухаренко, С.О. Чолах // Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. – 2019. – 195 с.

30 Халдеев, В. Н. Электрофизические и электрохимические методы обработки: учебник для машиностроительных специальностей вузов / В. Н. Халдеев // 2-е изд. – Саров: Российский федеральный ядерный центр – ВНИИЭФ. – 2022. – 385 с.

31 Переверзев, А.С. Разработка и исследование антифрикционных сплавов на основе диспергированной электроэрозией бронзы БрС30: автореф... дис. кан. техн. наук. – Курск, 2021. – 20 с.

32 Гадалов, В.Н. Металлография металлов, порошковых материалов и покрытий, полученных электроискровыми способами / В.Н. Гадалов, В.Г. Сальников, Е.В. Агеев, Д.Н. Романенко // Москва: Инфра-М. – 2011. – 468 с.

33 Пат. 2713900, Российская Федерация, С2, В22F3/15. Способ получения спеченных изделий из изостатически спрессованных электроэрозионных нанокпозиционных порошков свинцовой бронзы [Текст] / Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, А.С. Переверзев.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет» (ЮЗГУ). – № 2018120632; заяв. 05.06.2018; опубл. 10.02.2020. – 13 с.: ил.

34 Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимическое исследование свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ с цинком в среде электролита 0.03%-ного NaCl [Текст] / И. Н. Ганиев, М.С. Аминбекова, Н.М. Муллоева, Х.М. Ходжаназаров // Актуальные проблемы и перспективы развития естественных и точных наук: матер. Республ. науч.-практ. конф. – Душанбе, 2022. – С. 85-90.

35 Агеев, Е.В. Исследование и практическое применение порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов: автореф... дис. д-р. техн. наук. – М.: 2012. – 36 с.

36 Худойбердизода, С.У. Влияние теллура на кинетику окисления свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ, в твердом состоянии [Текст] / С.У. Худойбердизода, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов [и др.] // Вестник Таджикского национального университета. серия естественных наук. – 2020. – № 3. – С. 181-189.

37 ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия. [Текст]. Введ. 1972 – 06 – 29. М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2010. – 13 с.

38 Болдин, М. С. Физические основы технологии электропульсного плазменного спекания [Электронный ресурс]: Электрон. Учеб.-метод. пособие / М.С. Болдин. – Электрон. дан. (9 Мб). – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет. – 2012. – 59 с.

39 Агеева, Е.В. Рентгеноспектральный микроанализ аддитивных изделий из электроэрозионных кобальтохромовых порошков [Текст] / Е.В. Агеева, А.Ю. Алтухов, А.А. Сысоев, А.С. Осьминина // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2018. – Т. 8, № 3(28). – С. 17–28.

40 Сосновская, Н. Г. Влияние состава сплава положительного электрода на характеристики свинцового аккумулятора [Текст] / Н. Г. Сосновская // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2004. – Т. 1. – С. 55-58.

41 Горева, Т. В. Теоретические основы и технология электрохимического способа получения свинцового анода из отходов гальванического производства [Текст] / Т. В. Горева, Ю. П. Хранилов // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 1. – С. 63-767.

42 Зайков, Ю.П. Анодная поляризация и выход по току сплавов Pb-Sb в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub> [Текст] / Ю. П. Зайков, П. А. Архипов, К. А. Плеханов [и др.] // Расплавы. – 2007. – № 6. – С. 60-65.

43 Baranov, S.M. Effect of liquid lead-antimony alloys on the formation of cracks in steel in a state of strain [Text]/S.M. Baranov, S.I. Karatushin // Mater Sci. – 1967. – Vol. 3. – Pp. 101-102.

44 Сысоев, А.А. Разработка и исследование коррозионно-стойких сплавов на основе диспергированных электроэрозией частиц стали 12Х17: : автореф... дис. кан. техн. наук. – Курск, 2021. – 20 с.

45 Rezaei, B. Application of surface electrochemical passivation of lead-antimony alloy for a simple and rapid electrochemical determination of antimony content [Text] / B. Rezaei, S. Damiri // *J Solid State Electrochem.* – 2006. – Vol. 10. – Pp. 465-468.

46 Ганиев, И.Н. Анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава  $\text{SSu}_3$  с литием в среде электролита  $\text{NaCl}$  [Текст] / И. Н. Ганиев, Ш. Ш. Окилов, Н. М. Муллоева // *Неорганические материалы.* – 2023. – Т. 59, № 3. – С. 266-272.

47 Липлявка, М.В. Исследование устойчивости потенциала свинцово-сурьмяного электрода сравнения для свинцово-кислотных аккумуляторных батарей с автоматизированной системой контроля состояния [Текст] / М. В. Липлявка, И. А. Мокриевич, М. С. Липкин [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки.* – 2022. – № 4(216). – С. 65-69.

48 Агеева, Е.В. Свойства свинцово-сурьмянистого сплава, изготовленного искровым плазменным спеканием электроэрозионных порошков, полученных в осветительном керосине [Текст] / Е.В. Агеева, Г.Р. Латыпова, Е.В. Агеев, М.С. Королев // *Электрометаллургия.* – 2024. – № 1. – С. 31-38.

49 Агеева, Е. В. Структура и свойства порошковых материалов, полученных электродиспергированием нихромовых металлоотходов [Текст] / Е.В. Агеева, А.Ю. Алтухов, А.В. Щербаков // *Известия Волгоградского государственного технического университета.* – 2021. – № 7(254). – С. 27-32.

50 Колосова, А.С. Определение распределения частиц по размеру методом лазерной дифракции света: реферат [Текст] / А.С. Колосова // *Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Владимир.* – 2017. – 21 с.

51 Агеева, Е.В. Восстановление и упрочнение изношенных деталей электроискровой обработкой на основе электроэрозионных наноматериалов [Текст] / Е.В. Агеева, С.В. Пикалов, В.Ю. Карпенко, М.А. Зубарев // *Известия Юго-Западного государственного университета.* – 2016. – №6. – С. 57-65.

52 Парыгин, М.А. Плазменно-искровое спекание как перспективный метод консолидации нитридыкремниевых материалов [Текст] / М.А. Парыгин, К.Э. Андраковская, М.Н. Каченюк // Master's Journal. – 2013. – № 2. – С. 34-39.

53 Воробьев, Е.А. Повышение качества восстановления коленчатых валов двигателей автомобилей плазменно-порошковой наплавкой электроэрозионных материалов: дис... кан. техн. наук. – Курск, 2017. – 158 с.

54 Агеева, Е.В. Свойства свинцово-сурьмянистого сплава ССу-3, спеченного из электроэрозионных порошков, полученных в дистиллированной воде [Текст] / Е. В. Агеева, Г. Р. Латыпова, М. С. Королев, В. В. Чернов // Электротехнология. – 2023. – № 7. – С. 31-40.

55 Агеева, Е.В. Оптимизация процесса получения шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 электроэрозионным методом в воде дистиллированной [Текст] / Е.В. Агеева, М.С. Королев, А.С. Переверзев, А.Е. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2023. – Т.13, №2. – С. 86-97.

56 Ageev, E.V. Porosity of products from electroerosive cobaltchromium powders, obtained by additive technologies [Text] / E.V. Ageev, A.Y. Altukhov, A.N. Novikov // MATEC Web of Conferences. – 2018. – Pp 35-48.

57 Агеев, Е.В. Исследование влияния среды диспергирования на свойства жаропрочных порошков, полученных из отходов сплава ЖСУ6 [Текст] / Е.В. Агеев, В.И. Серебровский, В.О. Поданов, А. Е. Агеева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2022. – Т.3, №2. – С. 39-56.

58 Япрынцеv, М.Н. Влияние легирования редкоземельными элементами и микроструктуры на электрофизические свойства теллурида висмута: : автореф... дис. кан. физ.-мат. наук. – Белгород, 2017. – 22 с.

59 Алтухов, А.Ю. Рентгеноструктурный анализ спеченных вольфрамсодержащих изделий, полученных искровым плазменным спеканием электроэрозионных порошков [Текст] / А.Ю. Алтухов, Е.В. Агеева,

О.В. Кругляков, А.С. Осьмина // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2018. – Т. 22, № 1(76) – С. 118-124.

60 Пат. 2680536, Российская Федерация, С1, В22F3/16. Способ получения спеченного изделия из порошка кобальтохромового сплава [Текст] / Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, А.Ю. Алтухов, Е.П. Новиков, С.В. Хардинов.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет» (ЮЗГУ). – № 2018105134; заяв. 12.02.2018; опубл. 22.02.2019. – 16 с.: ил.

61 Программное обеспечение ES8 для потенциостатов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://potentiostat.ru/product/software-for-potentiostats> (дата обращения 21.06.2023)

62 Сабельников, Б.Н. Разработка и исследование безвольфрамовых твердых сплавов на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава КНТ16: автореф... дис. кан. техн. наук. – Курск, 2021. – 24 с.

63 Бурков, П.В. Структурообразование, фазовый состав и свойства твердосплавных материалов на основе карбида титана: специальность 05.02.01 «Материаловедение в машиностроении»: автореф... дис. д-р. техн. наук. – Барнаул, 2009. – 34 с.

64 Агеева, Е.В. Оптимизация процесса получения свинцово-сурьмянистых сплавов из электроэрозионной шихты, полученной из отходов сплава ССуЗ [Текст] / Е.В. Агеева, М.С. Королев, А.С. Переверзев // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2023. – №7(278). – С. 47-52.

65 Агеев, Е.В. Аддитивные изделия из электроэрозионного кобальтохромового порошка [Текст] / Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, А.Ю. Алтухов // Metallurg. 2021. – №10. – С. 78-81.

66 Fischer and H. Ploetze, Investigations in the Electric Furnace. III. Experiments on the Production of Lead Dioxide from Lead Oxide and on the Black-

Brown Compound  $Pb_5O_8$  [Text] / Fisher, H. Ploetze // Z. Anorg. Allg. Chem. German. – 1912. – No. 75. – Pp. 15-29

67 Агеева, Е.В. Научно-технологические основы получения многофункциональных сплавов и покрытий из диспергированных электроэрозией легковесных отходов цветных металлов и легированных сплавов: дис... д-р. техн. наук. – Курск, 2021. – 366 с.

68 Агеева, Е. В. Структура и свойства нихромовых сплавов, спеченных из электроэрозионных порошковых материалов, полученных электродиспергированием металлоотходов в воде [Текст] / Е.В. Агеева, А.Ю. Алтухов, Е.А. Бобков // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2022. – № 7(266). – С. 80-83.

69 Пат. 210381, Российская Федерация, U1, B22F 9/14. Устройство для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов [Текст] / И.В. Романов, Р.Н. Задорожний, В.А. Денисов, В.Я. Поддубняк; заявитель и патентообладатель ФГБНУ «ФНАЦ ВИМ» – № 2021129816; заяв. 13.10.2021; опубл. 14.04.2022. – 7 с.: ил.

70 Пат. 2756189, Российская Федерация, C1, B22F 9/14. Установка для электроимпульсного управляемого получения наночастиц токопроводящих материалов [Текст] / А.О. Дителева, Д.Ю. Кукушкин, А.В. Савкин, В.В. Слепцов; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт» – № 2020130899; заяв. 19.12.2019; опубл. 28.09.2021. – 8 с.: ил.

71 Пат. 2545976, Российская Федерация, C2, B22F 9/14. Устройство для получения порошка электропроводного материала электроэрозионным диспергированием в жидкой инертной среде [Текст] / Я.Ю. Магнитский, К.М. Лопатин; заявитель и патентообладатель НПО «ДОНТЕХЦЕНТР» – № 2013119065/02; заяв. 24.04.2013; опубл. 27.10.2014. – 4 с.: ил.

72 Пат. 2255837, Российская Федерация, C1, B22F 9/14. Устройство для электроэрозионного диспергирования металлов [Текст] / Я.Ю. Магнитский,



О.И. Козярук, С.Н. Журавель; заявитель и патентообладатель Магнитский Ярослав Юрьевич, Козярук Олег Иванович, Журавель Сергей Николаевич – № 2003135694/02; заяв. 08.12.2003; опубл. 10.07.2005. – 6 с.: ил

73 Пат. 2614860, Российская Федерация, С1, В22F 9/14. Устройство для электроэрозионного диспергирования металлов [Текст] / Л.Д. Рудник, В.Ю. Хатьков; заявитель и патентообладатель ОАО "Научно-инженерный центр плазмохимических технологий" – № 2015155670; заяв. 24.12.2015; опубл. 29.03.2017. – 7 с.: ил

74 Пат. 2449859, Российская Федерация, С2, В22F9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов [Текст] / Е.В. Агеев, Б.А. Семенихин, Р.А. Латыпов, В.И. Аниканов.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет» (ЮЗГУ). – № 2010104316/02; заяв. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012. – 9 с.: ил.

75 Yang, B. Evaluation of the effect of additive group five elements on the properties of Pb-Ca-Sn-Al alloy as the positive grid for lead-acid batteries [Text] / B. Yang, X. Cai, E. Li, et al. // J Solid State Electrochem. – 2019. – Vol. 23. – Pp. 1715-1725.

76 Shepelevich, G. Phase composition and grain structure of quick-hardening alloy Pb–13 wt % Sb [Text] / G. Shepelevich, O.N. Belaya, O.V. Gusakova, et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. – 2017. – Vol. 8. – Pp. 100-103.

77 Пат. 2713900, Российская Федерация, С2, В22F3/15. Способ получения спеченных изделий из изостатически спрессованных электроэрозионных нанокпозиционных порошков свинцовой бронзы [Текст] / Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, А.С. Переверзев.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет» (ЮЗГУ). – № 2018120632; заяв. 05.06.2018; опубл. 10.02.2020. – 13 с.: ил.

78 Warlimont, H. Simultaneous optimisation of the properties of engineered composite grids for lead-acid batteries [Text] / H. Warlimont, T. Hofmann J. // Power Sources. – 2006. – Vol. 158. – Pp. 891-896.

79 ГОСТ 18499-73. Керосин для технических целей. Технические условия. [Текст]. Введ. 1973 – 03 – 23. М.: Изд-во стандартов, 1974. – 5 с.

80 Zaikov, Y.P. Anodic dissolution of Pb-Sb alloys in an equimolar mixture of potassium and lead chlorides [Text] / Y.P. Zaikov, P.A. Arkhipov, K.A. Plekhanov, et al // Russ. J. Non-ferrous Metals. – 2008. – Vol. 49. – Pp. 225-230.

81 Чуриков, Д. Ф. Современные аккумуляторы и материалы для их изготовления [Текст] / Д. Ф. Чуриков // Достижения и перспективы научных исследований молодежи: XXI Междунар. науч.-практ. конф. – Уфа, 2023. – С. 954-957.

82 ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия. [Текст]. Введ. 1974 – 01 – 01. М.: Изд-во стандартов, 1974. – 11 с.

83 ГОСТ 9314-90. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования. [Текст]. Введ. 1991 – 07 – 01. М.: Изд-во стандартов, 1991. – 20 с.

84 164 ГОСТ Р 58144-18. Вода дистиллированная. Технические условия. [Текст]. Введ. 2021 – 07 – 01. М.: ФГБУ «РСТ», 2022. – 8 с.

85 Селютин, В.Л. Разработка и исследование тяжелых вольфрамовых псевдосплавов на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава ВНЖ: автореф... дис. кан. техн. наук. – Курск, 2020. – 24 с.

86 Ганиев, И.Н. Анодное поведение свинцового сплава ССуЗ с цинком в среде электролита NaCl [Текст] / И.Н. Ганиев, М.С. Аминбекова, Б.Б. Эшов [и др.] // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2021. – № 4(38). – С. 23-30.

87 Pat. 2355954 United States B22F3/105 Sintering only by using electric current other than for infra-red radiant energy, laser radiation or plasma; by ultrasonic bonding. G.D. Cremer: (August 15, 1944)

88 Lenel, F.V. Sintering of Metal Powders [Text] / F.V. Lenel, L.J. Bonis, H.H. Hausner // Sintering and Plastic Deformation. Fundamental Phenomena in the Material Sciences. Springer, Boston, MA. – 1964. – Vol. 2. – Pp 3-10.

89 Рыбин, П. В. Аккумуляторное производство как источник загрязнения окружающей среды и ее воздействие на геохимические особенности [Текст] / П. В. Рыбин, Е. Б. Аносова // Техносферная безопасность, проблемы и перспективы: сб. тр. V Междунар. науч.-практ. конф. – Химки, 2022 года. – С. 113-120.

90 Гаврилов, Е. Д. Добавление углерода в состав свинцово - кислотных аккумуляторов [Текст] / Е. Д. Гаврилов // Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники: сб. ст. Междунар. науч.-практ. конф. – Уфа, 2021. С. 32-34.

91 Данилова, В. О. Влияние добавок углерода с различной структурой в активную массу отрицательного электрода свинцово - кислотного аккумулятора на его разрядных характеристики [Текст] / В.О. Данилова, М. М. Бурашникова, С.Д. Гриценко, М. А. Самсонов, И. А. Казаринов // Электрохимическая энергетика. -2016. С. 10 - 16.

92 Аверин, Н. В. Сравнительный анализ КПД и себестоимости различных методов аккумулярования и электрической энергии [Текст] / Н. В. Аверин, Е. И. Лопатин, Д. М. Соловьев // Новые технологии в учебном процессе и производстве: матер. XXI Междунар. науч.-техн. конф. – Рязань, 2023. – С. 187-188.

93 Афанасьев, Д.Н. Сборник инструкций по обращению с опасными отходами [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.solidwaste.ru/i/ndocs/287/sbornik.pdf> (дата обращения 14.03.2023)

94 Широков, Ю.А. Экологическая безопасность на предприятии / Широков Ю.А. // Учеб. пособие, бакалавриат, – М. изд. «Лань», Второе издание. – 2019. – 368 с.

95 ГОСТ 31996-12. Кабели силовые с пластмассовой изоляцией на номинальное напряжение 0,66; 1 и 3 кВ. Технические условия. [Текст]. Введ. 2014 – 01 – 01. М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2013. – 40 с.

96 Агеева, Е.В. Получение порошкового материала из свинцово-сурьмянистой пластины кислотного аккумулятора [Текст] / Е.В. Агеева, М.С. Королев // Современные материалы, техника и технологии. – 2021. – № 1(34). – С. 4–12.

97 Сопина, Ю.В. Влияние технологий аккумулирования электрической энергии на развитие возобновляемых источников энергии [Текст] / Ю.В. Сопина, Г.Е. Марьин // Междунар. науч.-техн. конф. – Белгород, 2020. – С. 4430-4433.

98 Степанов, В.А. Сравнительный анализ гелевых и свинцово-кислотных аккумуляторных батарей при применении их на вооружении и военной технике [Текст] / В. А. Степанов, Р. Ю. Федоров, Р. И. Хабибуллин, М. Н. Колесников // Техническое обеспечение служебно-боевой деятельности подразделений силовых структур государства: сб. науч. матер. – Пермь 2018. – С. 87-93.

99 Кондратюк, М. И. Принцип работы аккумуляторных батарей [Текст] / М. И. Кондратюк // Моя профессиональная карьера. – 2021. – Т. 1, № 20. – С. 10-13.

100 Суфиянов, Р. Ш. Утилизация автомобильных аккумуляторов, утративших потребительские свойства [Текст] / Р. Ш. Суфиянов // Colloquium-Journal. – 2019. – № 5-1(29). – С. 57-58.

101 Кузьмина, Л.П. Биомаркеры воздействия свинца у работников завода по переработке свинцовых аккумуляторов [Текст] / Л.П. Кузьмина, Л.М. Безрукавникова, Н.Н. Анохин // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. № 12-5 (54). С. 98-99.

102 Ганиев, И.Н. Влияние добавок цинка на температурную зависимость теплоёмкости и изменения термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава  $SSu_3$  [Текст] / И. Н. Ганиев, М. С. Аминбекова, Х. П.

Наврузов [и др.] // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2023. – № 1(43). – С. 50-58.

103 ГОСТ 17.1.1.04-1980. Охрана природы. Гидросфера. Классификация подземных вод по целям водопользования. [Текст]. Введ. 1981 – 07 – 01. М.: М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 14 с.

104 Chikova, O. A. Formation of Cu-Pb alloys by means of liquid metal homogenization [Text] / O.A. Chikova, G.V. Sakun, V.S. Tsepelev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2016. – Vol. 57. – Pp. 580-585.

105 Яковлев В. Ф. Современные зарядные и пусковые устройства для автомобилей: учебное пособие для вузов / В. Ф. Яковлев. – 2-е изд. 2021. – 164 с.

106 Агеев, С.В. Горячее изостатическое прессование в порошковой металлургии / С.В. Агеев, В.Л. Гиршов // Металлообработка, серия Новые материалы и технологии производства. – 2015. – №4(88). – С. 56-60.

107 Агеева, Е.В. Сравнение элементного состава электроискровых покрытий и электроэрозионного спеченного материала [Текст] / Е.В. Агеева, А.Ю. Алтухов, С.С. Гулидин, А.С. Переверзев // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2017. – №2(71). – С. 6-15.

108 Власов, А.И. Методы микроскопии: учеб. пособие / А. И. Власов, К. А. Елсуков, Ю. В. Панфилов // Москва: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана. – 2011. – 280 с.

109 Новиков, Е.П. Совершенствование процесса восстановления головок блоков цилиндров из алюминиевых сплавов газодинамическим напылением электроэрозионных материалов: дис... кан. техн. наук. – Курск, 2019. – 168 с.

110 Галимов, И. А. Модификация пластин свинцово-кислотных аккумуляторов [Текст] / И.А. Галимов, М.Ф. Ахатов, И.М. Галеев // «XXII Туполевские чтения (школа молодых ученых)»: матер. Междунар. молодеж. науч. конф. – Казань, 2015. – С. 430-432.

111 Утилизация автомобильных аккумуляторных батарей [Текст] / М.Д. Кудрявцев, М. С. Ярославцева, М. А. Крюкова [и др.] // Научный альманах. – 2018. – № 6-2(44). – С. 45-48. – DOI 10.17117/na.2018.06.02.045.

112 Шамсевалиев, А. Ф. Принцип действия аккумуляторов [Текст] / А.Ф. Шамсевалиев // Студенческая наука - аграрному производству: матер. 79-ой студ. Национал. науч. конф. – Казань, 2021. – С. 320-323.

113 Демидов, А. И. История свинцово-кислотного аккумулятора к 160-летию создания [Текст] / А. И. Демидов // История и педагогика естествознания. – 2019. – № 4. – С. 33-36.

114 Гонтовой, Е. А. Тепловой контроль свинцово-кислотных аккумуляторных батарей [Текст] / Е. А. Гонтовой, Д. Г. Лобов, Д. П. Чупин // Россия молодая: передовые технологии в промышленность. – 2021. – № 1. – С. 4-8.

115 Иноземцева, Е.В. Влияние некоторых компонентов свинцово-сурьмяных и свинцово-кальциевых сплавов на их механические и коррозионные свойства [Текст] / Е.В. Иноземцева, М.М. Бурашникова, И.А. Казаринов // Электрохимическая энергетика. – 2007. – Т. 7, № 4. – С. 196-199.

116 ГОСТ 6456-82. Шкурка шлифовальная бумажная. Технические условия. [Текст]. Введ. 1983 – 01 – 01. М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 1990. – 8 с.

117 Полуяхтов, С. Б. Переработка хвостов флотационного обогащения обезмеженного медеелектролитного шлама с извлечением свинца и сурьмы [Текст] / С. Б. Полуяхтов, Р. С. Воинков // Современные инновации в науке и технике: матер. II-ой Междунар. науч.-практ. конф. – Курск, 2012. – С. 155-156.

118 Бдюхин, М. М. Свинцовые аккумуляторы как резервные источники питания [Текст] / М. М. Бдюхин, О. Е. Бдюхина // Инновационные технологии в АПК, как фактор развития науки в современных условиях: сб. Междунар. науч.-исслед. конф. – Омск, 2020. – С. 55-61.

119 Андикаев, К. Э. Современные системы аккумулирования электрической энергии [Текст] / К. Э. Андикаев, Ю. Н. Смыков, С. В. Горелов // Современное состояние и актуальные проблемы водного транспорта : сб. ст. V Всерос. науч.-практ. студ. конф. – Казань, 2023. – С. 27-39.

120 Киселевич, А. В. Пути повышения ресурсных характеристик герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов большой ёмкости: автореф... дис. кан. техн. наук. – СПб.: 2005. – 15 с.

121 Гуревич, В. Свинцово-кислотные аккумуляторы: устройство, принцип действия, применение [Текст] / В. Гуревич // Силовая электроника. – 2012. – Т. 5, № 38. – С. 68-74.

122 Карпова, О.В. Электрохимическое поведение ряда металлов (таллий, свинец, олово, медь, сурьма, висмут) на жидких индикаторных электродах: автореф... дис. кан. хим. наук. – Алма-Ата, 1992. – 24 с.

123 ГОСТ 52473-05. Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа. [Текст]. Введ. 2007 – 01 – 01. М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2006. – 13 с.

124 ГОСТ 4461-77. Кислота азотная. Технические условия. [Текст]. Введ. 1979 – 01 – 01. М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2006. – 22 с.

125 Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава  $SSu_3$ , легированного кадмием [Текст] / И. Н. Ганиев, М. С. Аминбекова, Н. М. Муллоева [и др.] // Материаловедение. – 2023. – № 1. – С. 3-8.

126 ГОСТ 9450-76. Измерение микротвёрдости вдавливанием алмазных наконечников. [Текст]. Введ. 1977 – 01 – 01. М.: Издательство стандартов, 1993 год. – 16 с.

127 ГОСТ Р 56467-15. Материалы порошковые металлические и металлические композиционные. Классификация. Номенклатура показателей. [Текст]. Введ. 2016 – 01 – 01. М.: Стандартинформ, 2019 год. – 13 с.

128 ГОСТ 25849-83 Порошки металлические. Метод определения формы частиц. [Текст]. Введ. 1984 – 01 – 01. М.: М.: Издательство стандартов, 1983 год. – 8 с.

129 Пат. 2782593 Российская Федерация, Способ получения свинцово-сурьмянистого порошка из отходов сплава ССуЗ в воде дистиллированной [Текст] / Е.В. Агеев, М.С. Королев, А.Е. Агеева; заявитель и патентообладатель Юго-Западный гос. ун-т. – № 2022109087; заявл. 26.04.2022; опубл. 31.10.2022.

130 Пат. 2802693 Российская Федерация, МПК51 С1. Способ получения свинцово-сурьмянистых порошков из отходов сплава ССуЗ в керосине осветительном [Текст] / Е.В. Агеев, М.С. Королев, А.Е. Агеева; заявитель и патентообладатель Юго-Западный гос. ун-т. – № 2022128104; заявл. 31.10.2022; опубл. 18.10.2023. Бюл. № 29.

131 Морачевский, А. Г. Термодинамические свойства разбавленных растворов сурьмы в жидком свинце [Текст] / А. Г. Морачевский, Т. В. Бутуханова // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 4. – С. 559-563.

132 Şahin, M. Mechanical properties of directionally solidified lead-antimony alloys [Text] / M. Şahin, H. Kaya // Int J Miner Metall Mater. – 2011. – Vol. 18. – Pp. 582-588.

133 Elsukova, T.F. Influence of the breakdown mechanism on the behavior of lead-antimony alloys with an alternating load [Text] / T.F. Elsukova, N.I. Afanas'ev, A.N. Makaeva // Soviet Physics Journal. – 1982. – Vol. 25. – Pp. 733-737.

134 Королев, А. А. Фазовые равновесия для Pb-Sb-Sn сплава при вакуумной дистилляции [Текст] / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2018. – № 1(57). – С. 128-140.

135 Агеев, Е.В. Сравнение свойств свинцово-сурьмянистых сплавов, изготовленных искровым плазменным спеканием порошков, полученных электродиспергированием отходов сплава ССуЗ в воде и керосине [Текст] / Е.



В. Агеев, М. С. Королев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2023. – Т. 13, № 1. – С. 87-101.

136 Агеева, Е.В. Исследование элементного состава свинцово-сурьмянистых сплавов методом рентгенофлуоресцентного анализа [Текст] / Е.В. Агеева, М.С. Королев, Ю.С. Воробьев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2020. – Т. 10, № 4. – С. 8-21.

137 Агеева, Е.В. Исследование процесса прессования и спекания шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССу-3, полученной электроэрозионным диспергированием [Текст] / Е.В. Агеева, О.Г. Локтионова, М.С. Королев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2021. – Т. 11, № 4. – С. 8-21.

138 Агеева, Е.В. Изучение параметров электродиспергирования отходов сплава ССу3 [Текст] / Е.В. Агеева, О.В. Кругляков, М.С. Королев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2022. – Т. 12, № 2. – С. 52-66.

139 Вальнев, В. А. Особенности анодной поляризации цветных металлов в глицератно-щелочном электролите [Текст] / В. А. Вальнев, В. Г. Лобанов, Л. А. Лубнин // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований «техноген-2019»: тр. конгрес. с междунар. участ. и конф. – Екатеринбург, 2019. – С. 302-305.

140 Ашихин, В. В. Рафинирование черного свинца в хлоридных расплавах: дис... кан. техн. наук. – Екатеринбург, 2009. – 129 с.

141 Жолдасбай, Е.Е. Особенности перехода меди, мышьяка и сурьмы из медно-свинцового штейна в черновой свинец [Текст] / Е. Е. Жолдасбай, Ж. Ж. Кабылбеков, А. Н. Федоров, Н. К. Досмухамедов // Цветные металлы. – 2015. – № 3(867). – С. 5-10.

142 Холкина, А. С. Активность свинца в его сплаве с сурьмой и висмутом [Текст] / А. С. Холкина, П. А. Архипов, Ю. П. Зайков // *Chimica Techno Acta*. – 2014. – Т. 1, № 1. – С. 33-37.

143 Бутовский, М. Э. Утилизация отработанных аккумуляторных батарей / М. Э. Бутовский // *Журнал автомобильных инженеров*. – 2010. – № 4(63). – С. 54-55.

144 Бутовский, М.Э. Аккумуляторы для автомобилей: учебное пособие для студентов [Текст] / М.Э. Бутовский, М.И. Артеменко // Рубцовск: Рубцовский индустриальный институт, 2007. – 197 с.

145 Морачевский, А.Г. Переработка вторичного свинцового сырья / А.Г. Морачевский, З.И. Вайсгант, А.И. Демидов//СПб.: химия. – 1993. – 173 с.

146 Агеева, Е.В. Технологические особенности получения свинцово-сурьмянистых порошков электродиспергированием сплава ССу-3 в керосине / Е.В. Агеева, Е.В. Агеев, М.С. Королев // *Металлург*. – 2023. – № 12. – С. 1 – 4.

147 Ageeva, E.V. Structure and Properties of the Powders Fabricated by Electroerosion Dispersion of Lead–Antimony Alloys in Distilled Water [Text] / E.V. Ageeva, R.A. Latypov, M.S. Korolev, G.R. Latypova // *Russian Metallurgy (Metally)* – 2023. – Vol. 12 – Pp. 1616 – 1621.

148 Агеева, Е.В. Исследование коррозионных свойств свинцово-сурьмянистых сплавов, полученных искровым плазменным сплавлением диспергированных электроэрозией отходов сплава ССу3 / Е.В. Агеева, А.Ю. Алтухов, С.В. Пикалов, М.С. Королев, А.Е. Агеева // *Современные материалы техника и технологии*. – 2023. – № 5(50). – С. 4-10.

149 Burbank, J. A Replica Method for Study of the Structure of Lead-Antimony Alloys [Text] / J.A. Burbank // *JOM*. – 1953. – Vol. 5. – Pp. 55-56.

150 Basyoni, M. A novel machine learning approach for surface roughness quantification and optimization of cast-on-strap lead-antimony alloy via two-point correlation function [Text] / M.A. Basyoni, Y. Jiao, N.K. Allam // *Sci Rep*. – 2023. – Vol. 13. – Pp. 313-329.

151 Tariq, F. Failure Analysis of Cast Lead–Antimony Battery Grids [Text] / F. Tariq, S. Umair Azher, N. Naz // J Fail. Anal. and Preven. – 2010. – Vol. 10. – Pp. 152-160.

152 Дробышев, А. Ю. Анализ существующей технологии утилизации электролита свинцовых аккумуляторов [Текст] / А. Ю. Дробышев, Н. А. Маняк // *Металлургия XXI столетия глазами молодых: сб. доклад. II Междунар. науч.-практич. конф.* – Донецк, 2016. – С. 78-79.

153 Агеев, Е.В. Рентгеноспектральный анализ свинцово-сурьмянистого сплава, полученного методом SPS синтеза из электроэрозионной шихты сплава  $SSu_3$  в керосине осветительном [Текст] / Е.В. Агеев, А.С. Переверзев, М.С. Королев, М.С. Брежнев // *Перспективное развитие науки, техники и технологий: сб. науч. ст. 12-й Междунар. науч.-практ. конф.* – Воронеж, 2023. – С. 45-48.

154 Королев, М.С. Анализ микроскопии электроэрозионных порошков, полученных методом электроэрозионного дисперигрования свинцово-сурьмянистого сплава  $SSu_3$  в дистиллированной воде [Текст] / М.С. Королев, Е.В. Агеев, М.Г. Манаенков // *Современные проблемы и направления развития металловедения и термической обработки металлов и сплавов: сб. науч. ст. 4-й Междунар. науч.-техн. конф.* – Курск, 2023. – С. 67-71.

155 Королев, М.С. Изучение свойств свинцово-сурьмянистых сплавов [Текст] / М.С. Королев, Е.В. Агеева // *Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ – 2020): сб. ст. XII Междунар. науч.-техн. конф.* – Курск, 2020. – С. 188-193.

156 Королев, М. С. Свойства и методы производства пластин кислотных аккумуляторов [Текст] / М.С. Королев // *Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ - 2021): сб. ст. XIII Междунар. науч.-техн. конф.* – Курск, 2021. – С. 148-151.

157 Ниезов, О. Х. Потенциодинамическое исследование сплава  $SSu_3$ , легированного барием в среде электролита  $NaCl$  [Текст] / О. Х. Ниезов, И. Н.

Ганиев, Н. М. Муллоева // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2018. – № 1. – С. 120-127.

158 Мальцев, Г. И. Термодинамическое прогнозирование восстановительной плавки свинцового кека [Текст] / Г. И. Мальцев, К. Л. Тимофеев, А. И. Попов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2017. – Т. 15, № 3. – С. 24-30.

159 Королев, А. А. Равновесные системы газ - жидкость для сплава Pb-Sb при вакуумной дистилляции [Текст] / А. А. Королев, С. А. Краюхин, Г. И. Мальцев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2017. – Т. 19, № 3. – С. 75-99.

160 Авдонин, В. В. Месторождения металлических полезных ископаемых [Текст] / В. В. Авдонин, В. Е. Бойцов, В. М. Григорьев. – Москва: Академический проект, 2005. – 720 с.

161 Нуржанов, Г. Ж. Особенности вещественного состава свинцово-цинковых руд месторождения Дюсембай Центральный (Центральный Казахстан) [Текст] / Г. Ж. Нуржанов, П. А. Ниценко // Региональная геология и металлогения. – 2022. – № 92. – С. 92-104.

162 Hofmann, W. Lead and Lead Alloys. In: Lead and Lead Alloys [Text] / W. Hofmann // Springer, Berlin, Heidelberg. – 1970. – Pp. 320.

163 Агеева, Е.В. Исследование влияния ёмкости разрядных конденсаторов на производительность процесса электроэрозионного диспергирования измельченной пластины сплава ССу-3 [Текст] / Е.В. Агеева, Б.Н. Сабельников, М.С. Королев // Автомобили, транспортные системы и процессы: настоящее, прошлое и будущее: сб. ст. Междунар. науч.-техн. конф. – Курск, 2022. – С. 17-19.

164 Li, L. Extracting antimony trisulfide from complex lead-antimony sulfide ore by two-step vacuum distillation [Text] / L. Li, M. Yang, H. Xiong, et al. // J. Cent. South Univ. – 2023. – Vol. 30. – Pp. 132-141.

165 Ni, J.E. Thermal Fatigue of Cast and Hot-Pressed Lead-Antimony-Silver-Tellurium (LAST) Thermoelectric Materials [Text] / J.E. Ni, E.D. Case // J. Electron. Mater. – 2013. – Vol. 42. – Pp. 1382-1388.

166 Rezaei, B. Effects of casting temperature of Pb-Sb-Sn grid alloy on the polarization potential of oxygen evolution of lead acid batteries [Text] / B. Rezaei // Russ J Electrochem. – 2006. – Vol. 42. – Pp. 350-354.

167 Siegmund, A. Grid alloys for automobile batteries in the new millennium [Text] / A. Siegmund, R.D. Prengaman // JOM. – 2001. – Vol. 53. – Pp. 38-39.

168 Ганиев, И.Н. Влияние добавок калия на температурную зависимость теплоёмкости свинцово-сурьмяного сплава  $SSu_3$  [Текст] / И.Н. Ганиев, Ш.Ш. Окилов, Б.Б. Эшов, Н.М. Муллоева // Химия. Экология. Урбанистика. – 2021. – Т. 1. – С. 396-400.

169 Зайлобов, Л. Т. Демонстрация процессов окислительно-восстановительных реакций, проходящих в свинцовом аккумуляторе, с применением инновационных технологий [Текст] / Л. Т. Зайлобов // Естественные и технические науки. – 2010. – № 6(50). – С. 95-98.

170 Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава  $SSu_3$ , легированного литием [Текст] / И. Н. Ганиев, Ш. Ш. Окилов, А. Г. Сафаров [и др.] // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2020. – № 4. – С. 91-96.

171 Asiful, H. S. Microstructure characterization and corrosion resistance properties of Pb-Sb alloys for lead acid battery spine produced by different casting methods [Text] / H.S. Asiful, M.S. El-Sayed, M.A. Sohail, M. Khan, B. Muneer, A.A. Mohammad, A. Nabeel // PLOS ONE. – 2018. – Vol. 13. – Pp. 82-93.

172 Osório, W. R. The effects of tertiary dendrite arm spacing and segregation on the corrosion behavior of a Pb-Sb alloy for lead-acid battery components [Text] / W.R. Osório, E.S. Freitas, L.C. Peixoto, J.E. Spinelli, A. Garcia // J. Power Sour. – 2012. – Vol. 207. – Pp. 183-190.

173 Морачевский, А. Г. Термическое разложение продуктов десульфатации активных масс свинцовых аккумуляторов [Текст] / А.Г. Морачевский // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 9. – С. 1368-1371.

174 Пат. 2795311 Российская Федерация. Способ получения свинцово-сурьмянистого сплава из порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов сплава  $SSu_3$  в воде [Текст] / Е.В. Агеев, М.С. Королев, А.Е. Агеева; заявитель и патентообладатель Юго-Западный гос. ун-т. – № 2022128111; заявл. 31.10.2022; опубл. 02.05.2023.

175 Заявка на изобретение РФ №2022128109 от 31.10.2022. Способ получения свинцово-сурьмянистого сплава из порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов сплава  $SSu_3$  в керосине осветительном [Текст] / Е.В. Агеев, М.С. Королев, А.Е. Агеева; заявитель Юго-Западный гос. ун-т.

176 Васильев, А. Н. Анализ рынка свинцово-кислотных аккумуляторов в России и мире [Текст] / А. Н. Васильев // Информационно-технологический вестник. – 2021. – № 3(29). – С. 116-123.

177 Taranjot K. Feasibility of Pb-Zn Binary Alloys as Gamma Rays Shielding Materials [Text] / K. Taranjot, Sh. Jeewan, S. Tejbir // International Journal of Pure and Applied Physics. – 2017. – Vol. 13. – Pp. 222-225.

178 Gad Allah, A.G. Electrotransformations at some lead-antimony alloy sulphuric acid interfaces [Text] / A.G. Gad Allah, H.A.A. El-Rahman, S.A. Salih, et al. // J Appl Electrochem – 1992. – Vol. 22. – Pp. 571-576.

179 Морачевский, А. Г. Термодинамические свойства жидких сплавов системы свинец-натрий-сурьма [Текст] / А. Г. Морачевский // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89, № 2. – С. 178-184.

180 Исаев, Н. В. Изменение деформирующего напряжения при сверхпроводящем переходе в стареющих сплавах свинец-сурьма [Текст] / Н. В. Исаев, В. С. Фоменко // Кинетика и термодинамика пластической деформации : Тезисы докладов. – Барнаул, 1988. – С. 56.

181 Ганиев, И.Н. Влияние добавок натрия на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава  $SSu3$  [Текст] / И. Н. Ганиев, Ш. Ш. Окилов, Б. Б. Эшов [и др.] // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2021. – № 1. – С. 89-94.

182 Ганиев, И.Н. Влияние добавок натрия на температурную зависимость теплоёмкости свинцово-сурьмяного сплава  $SSu3$  [Текст] / И.Н. Ганиев, Ш.Ш. Окилов, Б.Б. Эшов [и др.] // Вестник Педагогического университета. Естественные науки. – 2021. – № 1-2(9-10). – С. 130-133.

183 Rezaei, B. Effect of solidification temperature of lead alloy grids on the electrochemical behavior of lead-acid battery [Text] / B. Rezaei, S. Damiri // J Solid State Electrochem. – 2005. – Vol. 9. – Pp. 590-594.

184 Garkushin, G.V. Effect of Thermal Treatment on the Hugoniot Elastic Limit and Spall Strength of the Preeutectic  $Pb-2.77\% Sb$  Alloy [Text] / G.V. Garkushin, A.S. Savinykh, G.I. Kanel', et al. // Phys. Metals Metallogr. – 2020. – Vol. 121. – Pp. 1119-1125.

185 Siegmund, A. Grid alloys for automobile batteries in the new millenium [Text] / A. Siegmund, R.D. Prengaman // J. Met. – 2001. – Vol. 53. – Pp. 38-42.

186 Зайцев, Т. Д. Аккумуляторы на основе графена и перспективы их применения в машиностроении [Текст] / Т. Д. Зайцев, А. И. Шафикова // Яковлевские чтения: матер. Всерос. науч.-практ. конф. – Москва, 2021. – С. 78-80.

187 Sapozhnikov, A.V. Effect of ultrasonic vibrations on the properties of lead-antimony alloys [Text] / A.V. Sapozhnikov // Met Sci Heat Treat. – 1972. – Vol. 14. – Pp. 920-921.

188 Галимов, И.А. Модификация пластин свинцово-кислотных аккумуляторов для увеличения срока службы [Текст] / И. А. Галимов, М. Ф. Ахатов, Р. Р. Каюмов, А. Ф. Гайсин // Инновационные технологии XXI века:

Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева, 2015. – С. 232-234.

189 Карнаков, П. А. Свинцово - кислотный аккумулятор [Текст] / П. А. Карнаков, Е. А. Липанова, А. А. Дьячкова // Российская наука в современном мире: сб. ст. XLVI Междунар. науч.-практ. конф. – Москва, 2022. С. 153-155.

190 Мажаева О.А. Кулонометрический вариант локальной вольтамперометрии сплавов свинец - сурьма [Текст] / О. А. Мажаева, Ю. В. Рублинецкая, В. В. Слепушкин, Ю. П. Коврига // Известия высших учебных заведений. серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, № 11. – С. 41-44.

191 Воробьева, А. А. Виртуальная лабораторная работа «построение диаграммы состояния сплава свинец-сурьма» [Текст] / А. А. Воробьева, Е. Л. Драпкина, М. А. Драпкин // Психодидактика высшего и среднего образования: матер. двенадц. Всерос. науч.-практ. конф. – Барнаул, 2023. – С. 193-200.



## Приложение А1 – Акт внедрения в производство

### Общество с ограниченной ответственностью "Курский аккумуляторный завод"

ОГРН 1124632011217, ИНН 4632167682  
КПП 463201001

офис 116, проспект Ленинского комсомола, д.  
40, г. Курск, 305026



УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
О.В. Галедина  
2023 г.

### АКТ

о внедрении результатов  
диссертационной работы Королева Михаила Сергеевича

В рамках совместной научно-исследовательской работы ООО «КАЗ» г. Курск в лице генерального директора О.В. Галедина и ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» в лице д.т.н., профессора Е.В. Агеева и аспиранта М.С. Королева решена важная научно-практическая задача, направленная на разработку способа получения и исследования свинцово-сурьмянистых сплавов на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава ССуЗ:

– разработан и запатентован способ получения свинцово-сурьмянистой шихты, отличающийся тем, что электроэрозионное диспергирование сплава ССуЗ ведут в воде дистиллированной (патент на изобретение РФ №2782593);

– разработан и запатентован способ получения спеченного изделия из порошковых свинцово-сурьмянистых сплавов, включающий спекание порошка свинцово-сурьмянистого с получением спеченного изделия, отличающийся тем, что спеканию при температуре 1240°C подвергают порошок свинцово-сурьмянистый, полученный электроэрозионным диспергированием отходов сплава ССуЗ в воде дистиллированной (патент на изобретение РФ №2795311).

Полученный сплав был опробован в производстве свинцовых аккумуляторов.

Главный инженер

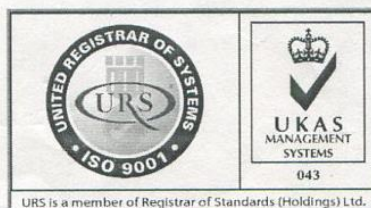
Е.А. Гречушников

Главный технолог-начальник ТО

Е.В. Легочкина



СРПП ВТ  
(ГОСТ РВ 0015-002)



URS is a member of Registrar of Standards (Holdings) Ltd.



59102

## Приложение А2 – Акт внедрения в производство

### ООО «РУ 46»

ИНН/КПП\_4632119664/463201001  
 ОГРН 1104632003464, ОКПО 63160526  
 305018, г. Курск, ул. Народная, 7 А



### АКТ

о внедрении результатов  
 диссертационной работы Королева Михаила Сергеевича

В рамках совместной научно-исследовательской работы ООО «РУ 46» г. Курск в лице директора Р.И. Ахунова и ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» в лице д.т.н., профессора Е.В. Агеевой и аспиранта М.С. Королева решена важная научно-практическая задача, направленная, направленная на разработку и исследование свинцово-сурьмянистых сплавов на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава ССуЗ.

Расчет экономической эффективности внедрения технологического процесса изготовления пластины АКБ из нового свинцово-сурьмянистого сплава, полученного из диспергированных металлоотходов сплава ССуЗ, с годовой программой 540 шт. пластин в год (10 АКБ) в условиях ООО «РУ46» составил:

$$\mathcal{E} = [h \times \text{Цн} \times \text{Кпр} - (\text{Цр} + \text{Ен} \times \text{К})] \times \text{Nпр},$$

где  $h$  – коэффициент, учитывающий затраты по доставке металлоотходов предприятие (равен 1,1);

$\text{Цн}$  – оптовая цена производства пластины АКБ промышленным способом, руб.

$\text{Цр}$  – цена производства пластины АКБ новым способом, руб.

$\text{Кпр}$  – коэффициент приведения цены пластины из нового свинцово-сурьмянистого сплава к цене новой промышленно-изготавливаемой пластины;

$\text{Ен}$  – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений  $\text{Ен} = 0,15$ ;

$\text{Nпр}$  – годовая программа производства лопаток, шт.;

$\text{К}$  – удельные капитальные вложения, руб.

$$\mathcal{E} = [h \times \text{Цн} \times \text{Кпр} - (\text{Цр} + \text{Ен} \times \text{К})] \times \text{Nпр} = [1,1 \times 60 \times 0,91 - (12 + 0,15 \times 80)] \times 540 = (60,06 - 24,0) \times 540 = 19472,4 \text{ руб.}$$

**Приложение Б – Акт внедрения в образовательный процесс**

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе  
и международной деятельностиЮго-Западного государственного  
университета, кандидат  
технических наук, доцент

Е.Г. Пахомова

« 15 » Мая 2023 г.

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ**

результатов диссертационной работы в образовательный процесс

Материалы диссертационной работы аспиранта кафедры технологии материалов и транспорта Королева Михаила Сергеевича «Разработка и исследование коррозионно-стойких свинцово-сурьмянистых сплавов, получаемых искровым плазменным сплавлением диспергированных электроэрозией отходов сплава ССуЗ» используются в образовательном процессе ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» при изучении дисциплины «Теория и технологии новых материалов» (3 курс направления подготовки аспирантов 22.06.01 «Технологии материалов», направленность «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»).

Начальник отдела подготовки и аттестации  
кадров высшей квалификации, к.т.н.  
Н.А. МилостнаяЗав. кафедрой  
технологии материалов и транспорта,  
к.т.н., доцент  
А.Ю. Алтухов

## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2795311

**Способ получения свинцово-сурьмянистого сплава из порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов сплава ССу-3 в воде**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Юго-Западный государственный университет" (ЮЗГУ) (RU)*

Авторы: *Агеев Евгений Викторович (RU), Королев Михаил Сергеевич (RU), Агеева Анна Евгеньевна (RU)*

Заявка № 2022128111

Приоритет изобретения 31 октября 2022 г.

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 02 мая 2023 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 31 октября 2042 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2782593

**Способ получения свинцово-сурьмянистого порошка из отходов сплава ССуЗ в воде дистиллированной**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Юго-Западный государственный университет" (ЮЗГУ) (RU)*

Авторы: *Агеев Евгений Викторович (RU), Королев Михаил Сергеевич (RU), Агеева Анна Евгеньевна (RU)*

Заявка № 2022109087

Приоритет изобретения 06 апреля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 31 октября 2022 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 06 апреля 2042 г.



*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Ю.С. Зубов*

## Приложение ВЗ – Патент на изобретение РФ №2802693

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**НА ИЗОБРЕТЕНИЕ  
№ 2805515**Способ получения свинцово-сурьмянистых порошков из  
отходов сплава ССуЗ в керосине осветительном**Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования "Юго-  
Западный государственный университет" (ЮЗГУ) (RU)*Авторы: *Агеев Евгений Викторович (RU), Королев Михаил  
Сергеевич (RU), Агеева Анна Евгеньевна (RU)*

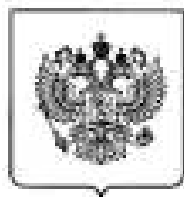
Заявка № 2022128104

Приоритет изобретения 31 октября 2022 г.

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 18 октября 2023 г.Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 31 октября 2042 г.Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности  
Ю.С. Зубов

## Приложение В4 – Заявка на изобретение РФ №2022128109

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) **2022 128 109** (13) AФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ<sup>(12)</sup> ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

Состояние делопроизводства: Экспертиза по существу (последнее изменение статуса: 25.11.2023)

(21)(22) Заявка: [2022128109](#), 31.10.2022

## Делопроизводство

Исходящая корреспонденция		Входящая корреспонденция	
Уведомление об удовлетворении ходатайства	24.11.2023	Дополнительные материалы	23.11.2023
Уведомление об удовлетворении ходатайства	24.11.2023	Ходатайство об освобождении от уплаты пошлин или уменьшении размера	23.11.2023
Уведомление об отказе в удовлетворении ходатайства	30.10.2023	Ходатайство об освобождении от уплаты пошлин или уменьшении размера	24.10.2023
Уведомление о необходимости уплаты пошлины	30.10.2023	Ходатайство о проведении экспертизы заявки по существу	24.10.2023
		Письмо для сведения	24.10.2023
Письмо произвольной формы	27.12.2022	Письмо для ответа	21.12.2022
Уведомление о положительном результате формальной экспертизы	14.11.2022		
Уведомление об удовлетворении ходатайства	14.11.2022	Ходатайство об освобождении от уплаты	31.10.2022