

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. Metalловедение и термическая
обработка металлов и сплавов

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Курск – 2024

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет»

Научный**руководитель:**

доктор технических наук, доцент
Агеева Екатерина Владимировна

**Официальные
оппоненты:**

Еремеева Жанна Владимировна
доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»»,
профессор кафедры
порошковой металлургии и функциональных
покрытий, г. Москва;

Задорожний Роман Николаевич
кандидат технических наук, ФГБНУ ФНАЦ ВИМ,
ведущий научный сотрудник – руководитель Центра
коллективного пользования «Нано-Центр», г. Москва.

Ведущая**организация:**

ФГАОУ ВО «Московский политехнический
университет», г. Москва.

Защита состоится «21» марта 2024 г. в «13-00» на заседании
диссертационного совета 24.2.435.02 при ФГБОУ ВО
«Юго-Западный государственный университет» по адресу:
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО
«Юго-Западный государственный университет» и на сайте
<https://swsu.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

А.Ю. Алтухов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 ССуЗ в 2-х рабочих жидкостях, устанавливающие корреляционные зависимости дисперсного состава продуктов электродиспергирования сплавов ССуЗ 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 ССуЗ 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 ССуЗ 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 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.

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 ССуЗ, 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 ССуЗ 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 ССуЗ 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 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.

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, С.-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.

Публикации. Основные научные результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в 22 работах, в том числе: 10 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК РФ; 7 статей в сборниках РИНЦ; 3 патента на изобретения РФ; 1 заявка на изобретение РФ, 1 статья в рецензируемом научном издании, входящем в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и WoS.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы и приложений. Общий объем работы составляет 239 страниц, в том числе: 37 таблиц, 74 рисунка, 7 страниц приложений. Список литературы включает в себя 191 источник.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность решения важной научно-практической задачи, направленной на разработку и исследование новых свинцово-сурьмянистых сплавов, пригодных к промышленному применению, на основе диспергированных электроэрозией частиц сплава ССуЗ, полученных в воде дистиллированной и в керосине осветительном, изложена научная новизна и практическая значимость работы, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ состояния проблемы повышения коррозионной стойкости свинцово-сурьмянистых сплавов. Отмечено, что наиболее эффективными методами повышения коррозионной стойкости сплавов являются методы, способствующие образованию структуры свинцово-сурьмянистого сплава с мелким зерном и соответствующим фазовым составом. Одним из перспективных способов изготовления мелкодисперсных сплавов (МДС) с возможностью регулирования состава является искровое плазменное сплавление (ИПС) мелкодисперсных материалов (МДМ).

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

Однако, в современной научно-технической литературе отсутствуют полноценные сведения о составе, структуре и свойствах мелкодисперсных

свинцово-сурьмянистых сплавов, изготовленных ИПС мелкодисперсных материалов, полученных ЭЭД металлоотходов свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ.

Блок-схема научных исследований представлена на рис. 1.



Рисунок 1 – Блок-схема научных исследований

Во второй главе представлены металлургические особенности получения мелкодисперсных материалов и сплавов на их основе, исследована природа электроэрозии металлоотходов, обоснована возможность применения метода электроэрозии для измельчения отходов свинцово-сурьмянистых сплавов ССуЗ, описаны теоретические и технологические особенности процесса, показаны его преимущества, рассмотрены свойства рабочих жидкостей, основные технологические параметры и исходные материалы. Обоснован выбор технологии сплавления МДМ, представлены теоретические и технологические особенности ИПС.

В третьей главе описаны используемые материалы, оборудование и методики исследований. Для выполнения намеченных исследований выбраны некондиционные пластины аккумуляторной батареи, изготовленные из сплава

ССуЗ. Для переработки металлоотходов сплава ССуЗ использовалась оригинальная запатентованная установка для измельчения токопроводящих материалов электрической эрозией. В качестве рабочих жидкостей применялись дистиллированная вода и осветительный керосин. Для получения МДС из МДМ использовалась система для искрового плазменного сплавления SPS 25-10 (Thermal Technology).

При решении поставленных задач использовали современные методы испытаний и исследований, перечисленные в подразделе «Методология и методы исследования».

В четвертой главе представлены результаты разработки и исследования технологии ЭЭД металлоотходов сплава ССуЗ.

Результаты предварительных исследований показали влияние технологических параметров электродиспергирования, таких, как напряжение, частота следования импульсов и ёмкость разрядных конденсаторов на состав, структуру и свойства электроэрозионных частиц сплава ССуЗ. Поскольку для частиц одним из основных технологических свойств является оптимальная дисперсность, оптимизацию процесса получения шихты для производства коррозионностойких сплавов проводили по среднему размеру частиц путем проведения полного факторного эксперимента типа 2^3 . Для оценки влияния указанных факторов и математического описания процесса получения электроэрозионных частиц использована модель первого порядка вида:

$$\hat{y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3, \quad (1)$$

где X_1, X_2, X_3 – факторы: напряжение $U, В$; частота следования импульсов $\nu, Гц$ и емкость разрядных конденсаторов $C, мкФ$, соответственно;

\hat{y} – исследуемая величина (средний размер электроэрозионных частиц).

После расчета всех коэффициентов уравнение (1) принимает вид для среднего размера частиц, полученных в воде (2), а в керосине (3):

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

$$\hat{y}_i = 40,17 + 2,32X_1 + 1,27X_2 + 0,105X_3 + 0,37X_1X_2 - 0,095X_1X_3 - 0,195 X_2X_3 - 0,445X_1X_2X_3 \quad (3)$$

Значения выбранных уровней варьируемых факторов даны в табл. 1.

Таблица 1 – Уровни и интервалы варьирования

Уровень варьируемых факторов	Обозначение кодовое	U, В		$\nu, Гц$		C, мкФ	
		X_1		X_2		X_3	
		вода	керосин	вода	керосин	вода	керосин
Основной уровень	0	150	150	50	50	45,5	45,5
Интервал варьирования	Δx_i	50	50	25	25	20	20
Верхний уровень	+1	200	200	75	75	65,5	65,5
Нижний уровень	-1	100	100	25	25	25,5	25,5

Ряд коэффициентов уравнений (2) и (3), моделирующих полный факторный эксперимент, оказались статистически незначимыми. После удаления статистически незначимых коэффициентов уравнения примут вид:

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

$$\hat{y}_i = 40,17 + 2,32X_1 + 1,27X_2 + 0,37X_1X_2 - 0,445X_1X_2X_3 \quad (3)$$

Полученные уравнения были использованы для крутого восхождения по поверхности отклика. Крутое восхождение начинали из нулевой точки (основные уровни): $X_1=150$ В, $X_2=50$ Гц, $X_3=45,5$ мкФ. Согласно проведенной серии опытов, определены предельные значения параметра оптимизации \hat{y} (средний размер частиц), которые составили: для воды – 44,1 мкм при 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.

Результаты экспериментальных исследований состава, структуры и свойств диспергированных электроэрозией частиц сплава ССуЗ в воде дистиллированной и керосине осветительном, полученные при оптимальных режимах, представленные на рис. 2 и 3.

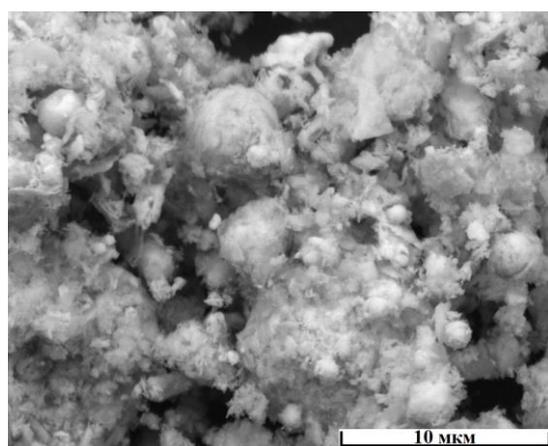
Экспериментально установлено, что частицы, полученные из отходов сплава ССуЗ, имеют размер от 3,23 до 148,59 мкм. Отмечено, что на гранулометрический состав частиц существенное влияние оказывают свойства рабочей жидкости.

Показано, что средний размер частиц, полученных в воде дистиллированной и керосине осветительном, зависит от режимов электродиспергирования и составляет 44,1 мкм и 49,6 мкм соответственно.

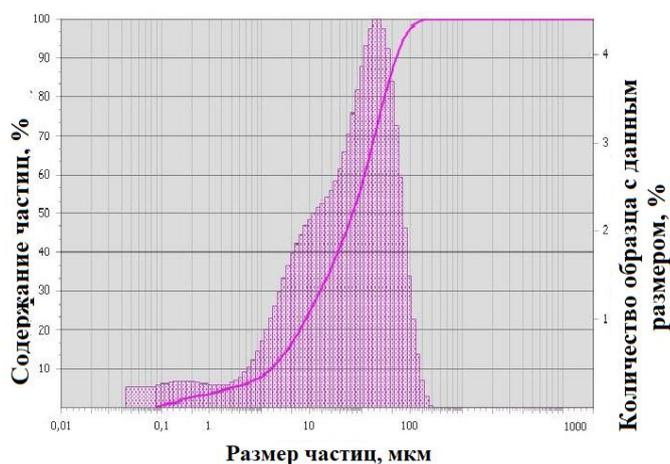
Видно, что в диспергированных электроэрозией частицах ССуЗ как в воде, так и в керосине, присутствуют частицы, имеющие правильную сферическую и чешуйчатую форму. Рентгеноспектральный анализ показал, что на поверхности частиц, полученных в воде дистиллированной, присутствует часть кислорода, а в керосине осветительном – углерода и кислорода. Установлено, что основными элементами в диспергированных электроэрозией частицах сплава ССуЗ, как в керосине осветительном, так и в воде дистиллированной, являются Pb и Sb.

Отмечено, что диспергирование электроэрозией сплава ССуЗ в воде дистиллированной приводит к образованию в частицах оксидных фаз PbO в α и β – модификациях (глет и массикот), Pb_5O_8 , оксид сурьмы Sb_2O_5 (сурьмяный ангидрид), а также фазу чистого свинца, а диспергирование в керосине осветительном способствует образованию свинцовых оксидов PbO в α и β – модификациях (глет и массикот), Pb_5O_8 , оксиды сурьмы Sb_2O_4 , а также фазу чистого свинца.

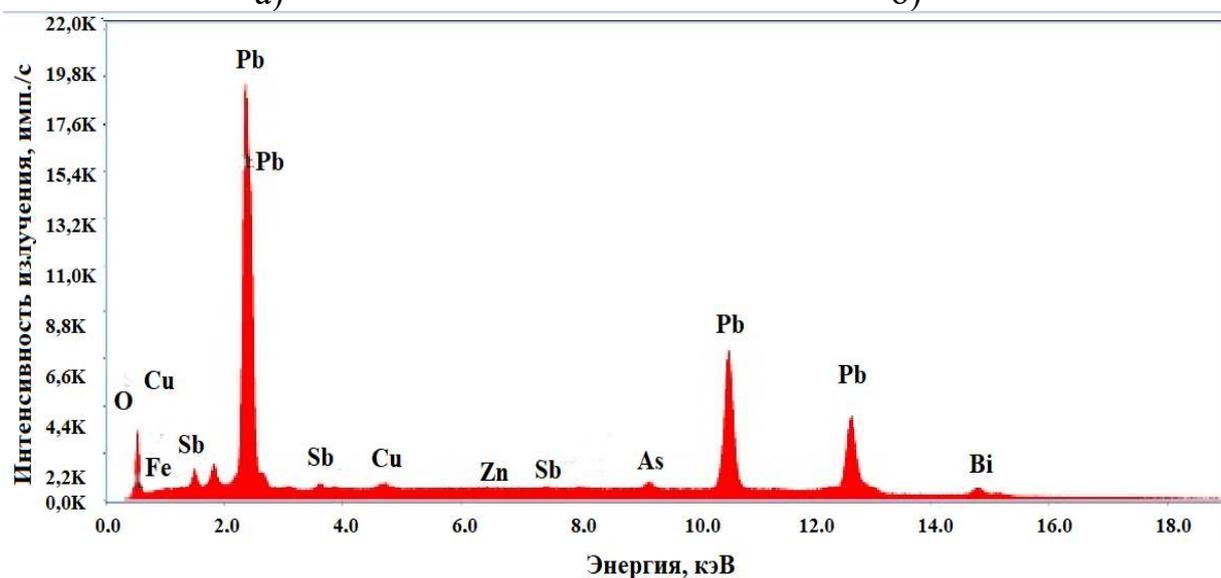
Из диспергированных электроэрозией частиц сплава ССуЗ в воде дистиллированной и керосине осветительном, полученных при оптимальных режимах, методом ИПС были получены новые свинцово-сурьмянистые сплавы и исследованы их свойства.



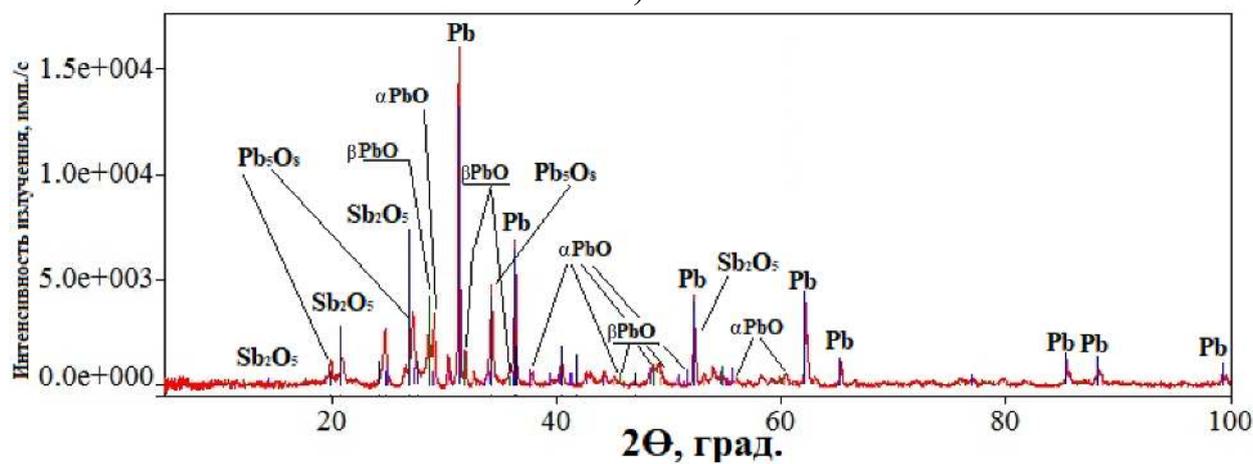
а)



б)

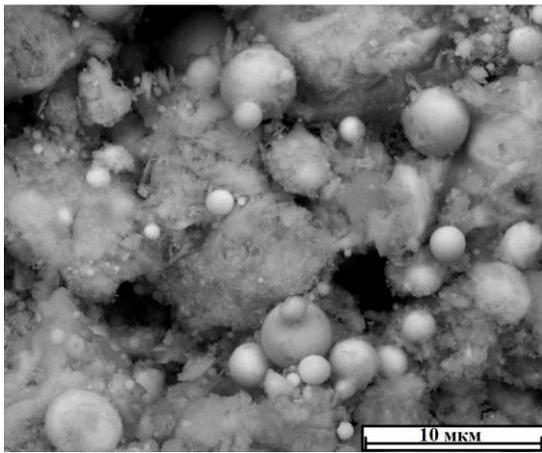


в)

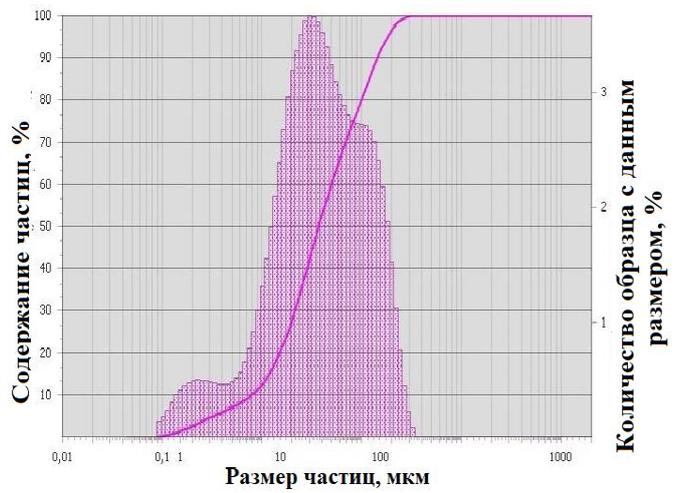


г)

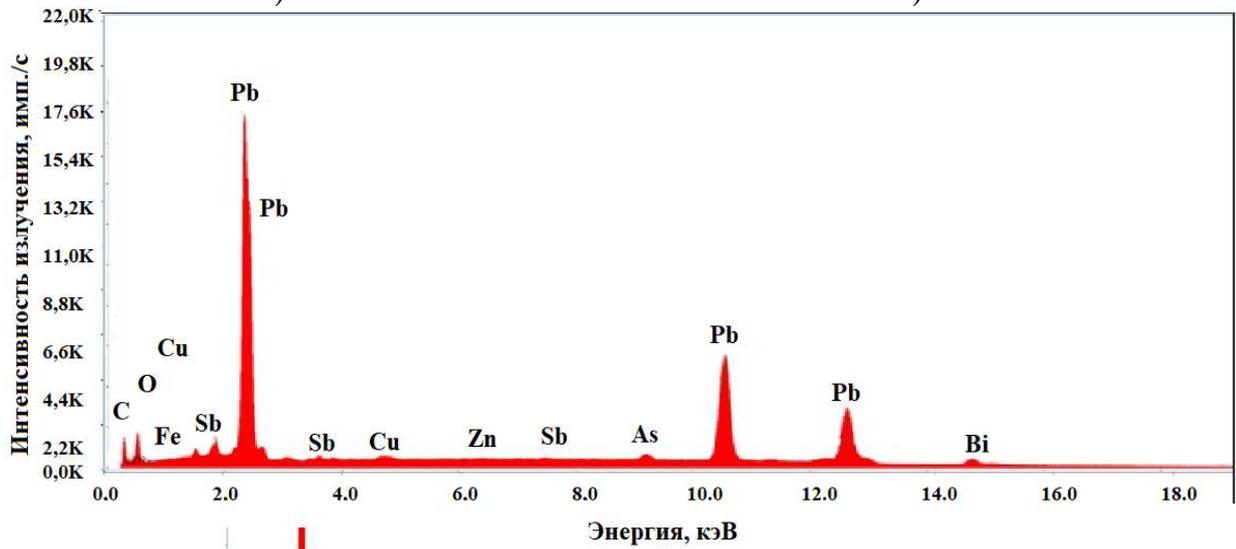
Рисунок 2 – Результаты исследований диспергированных электроэрозией частиц свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ в дистиллированной воде:
 а) морфология; б) гранулометрический состав; в) элементный состав;
 г) фазовый состав



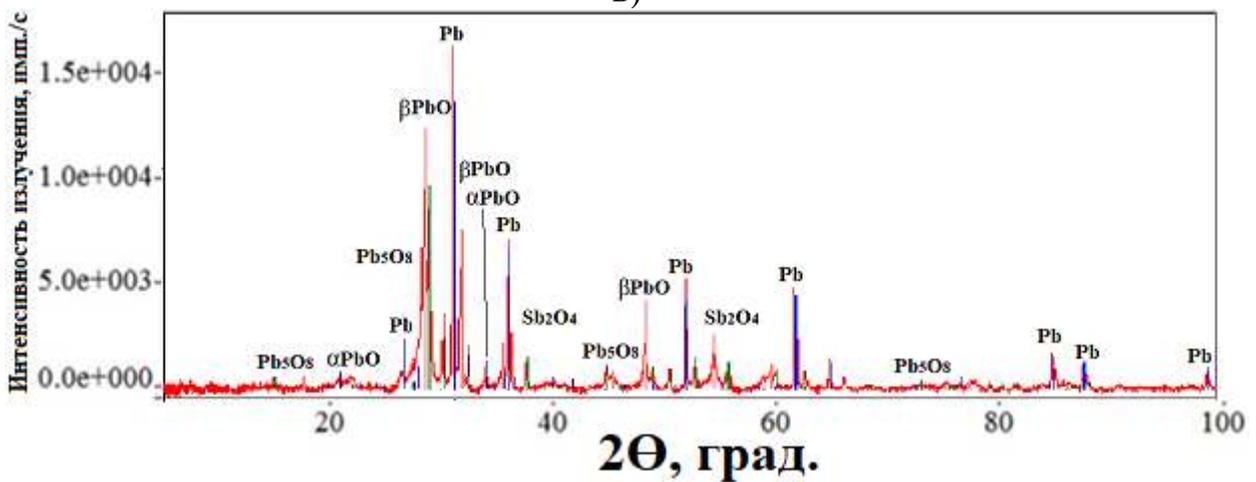
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3 – Результаты исследований диспергированных электроэрозией частиц свинцово-сурьмянистого сплава $ССу3$ в осветительном керосине: а) морфология; б) гранулометрический состав; в) элементный состав; г) фазовый состав

В пятой главе разработаны и исследованы технологии искрового плазменного сплавления мелкодисперсных материалов, полученных электроэрозионным диспергированием металлоотходов сплава ССуЗ в 2-х рабочих жидкостях. Результаты предварительных исследований показали влияние технологических параметров сплавления электроэрозионных частиц, таких как: температура, давление и время выдержки - на состав, структуру и свойства новых свинцово-сурьмянистых сплавов. Для обеспечения качества свинцово-сурьмянистых сплавов проводилась оптимизация процесса ИПС МДМ.

За параметр оптимизации процесса сплавления МДМ использовался параметр микротвердости как один из наиболее информативных и легко воспроизводимых. Оптимизацию проводили 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, представленная уравнением (1), в котором X_1 , X_2 , X_3 – факторы: температура T , °С; давление P , МПа и время выдержки t , мин. Соответственно, \hat{y} – исследуемая величина (микротвердость).

Значения выбранных уровней варьируемых факторов даны в табл. 2.

Таблица 2 – Уровни и интервалы варьирования

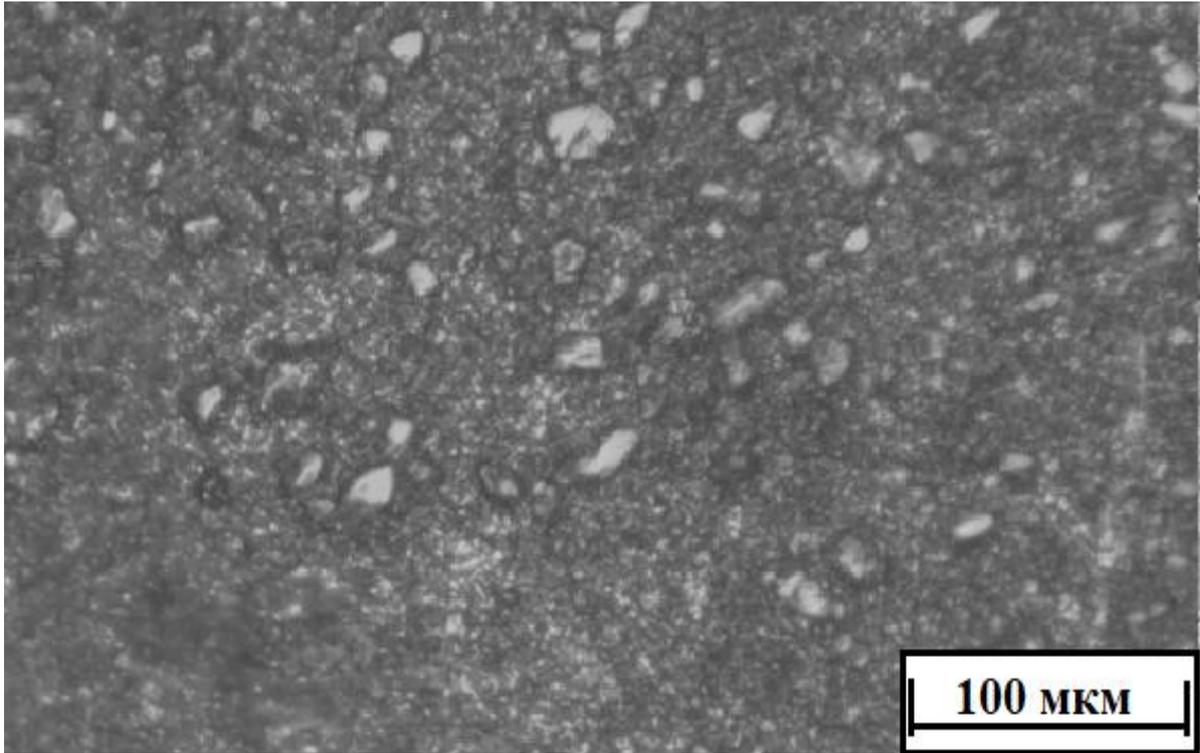
Уровень варьируемых факторов	Обозначение кодовое	Т, °С		Р, МПа		t, мин.	
		X ₁		X ₂		X ₃	
		вода	керосин	вода	керосин	вода	керосин
Основной уровень	0	300	300	40	40	0,1	0,1
Интервал варьирования	Δx_i	50	50	10	10	0,05	0,05
Верхний уровень	+1	350	350	50	50	0,15	0,15
Нижний уровень	-1	250	250	30	30	0,05	0,05

После расчета всех коэффициентов уравнение (1) принимает вид (вода и керосин соответственно):

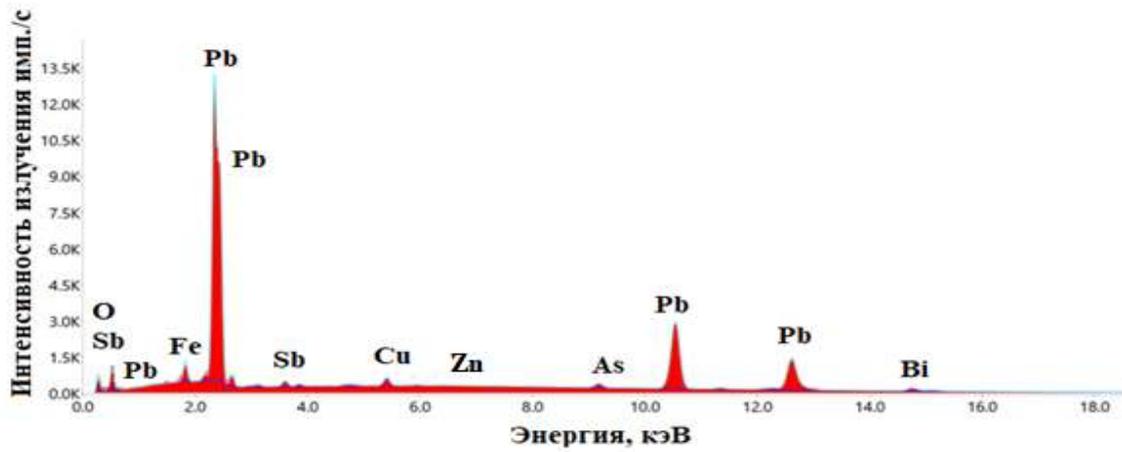
$$y_i = 31,1625 + 3,2875X_1 + 0,9625X_2 + 2,1875X_3 - 0,605X_1X_2X_3 \quad (4)$$

$$y_i = 17,45 + 1,975X_1 + 0,875X_2 + 1,65X_3 + 0,6X_1X_2 + 0,525X_1X_3 + 0,675X_2X_3 + 0,75X_1X_2X_3 \quad (5)$$

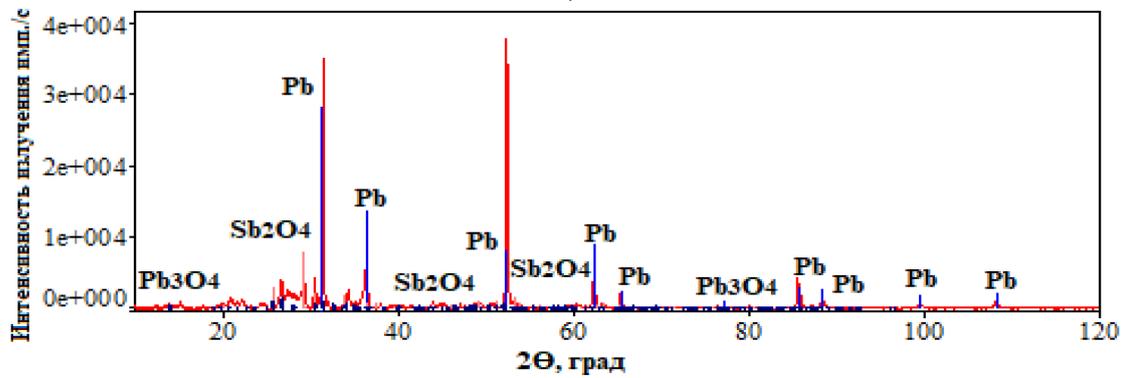
Полученные уравнения были использованы для крутого восхождения по поверхности отклика. Согласно проведенной серии опытов, определены предельные значения параметра оптимизации \hat{y} (микротвердость), которые составили для свинцово-сурьмянистых сплавов из шихты, полученной в воде – 37,7 НV₀₁, в керосине – 24,5 НV₀₁. Результаты исследований свинцово-сурьмянистых сплавов, полученных при оптимальных режимах из диспергированных электроэрозией частиц в дистиллированной воде и керосине осветительном, а также промышленного сплава ССуЗ, представлены на рис. 4-6. Результаты исследования электрохимических свойств новых и промышленного свинцово-сурьмянистых сплавов представлены на рис. 7.



а)

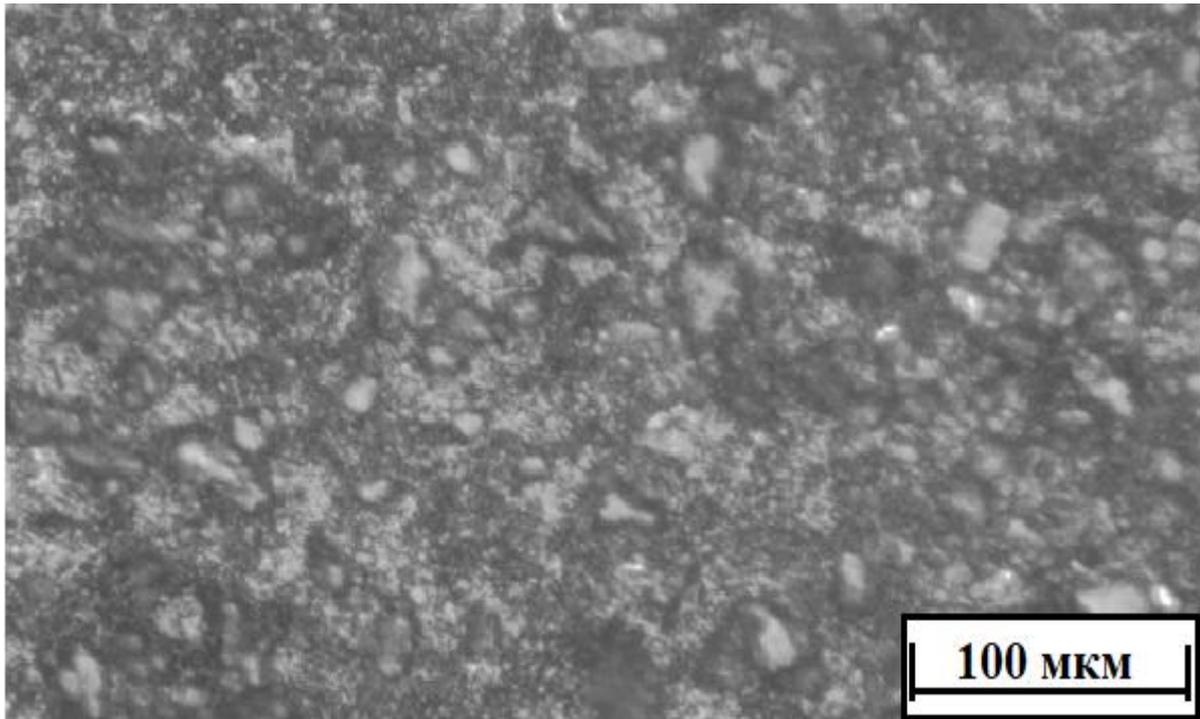


б)

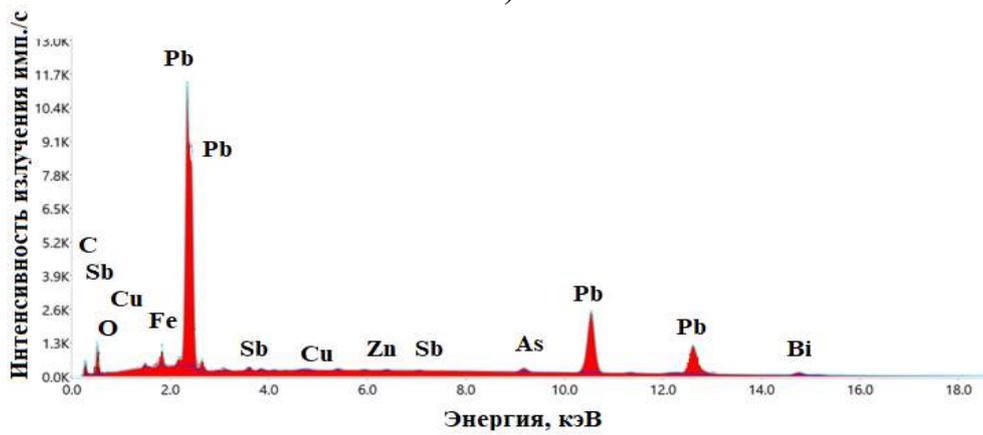


в)

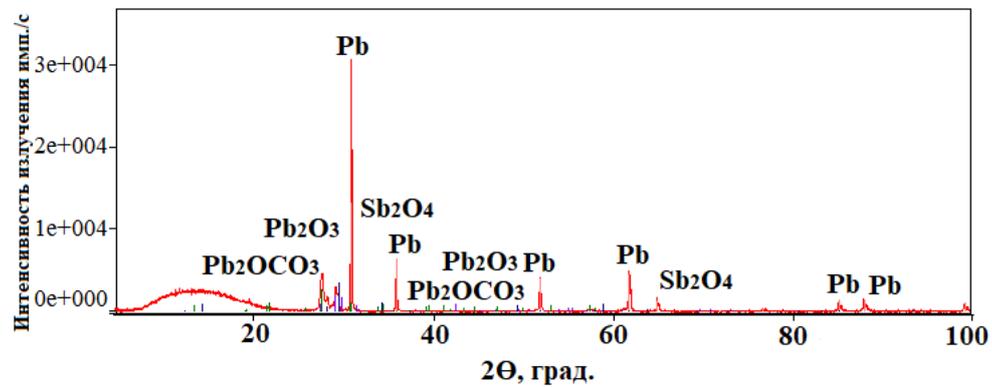
Рисунок 4 – Результаты металлографических исследований свинцово-сурьмянистого сплава из диспергированных электроэрозией частиц в дистиллированной воде: а) микроструктура; б) элементный состав; в) фазовый состав



а)

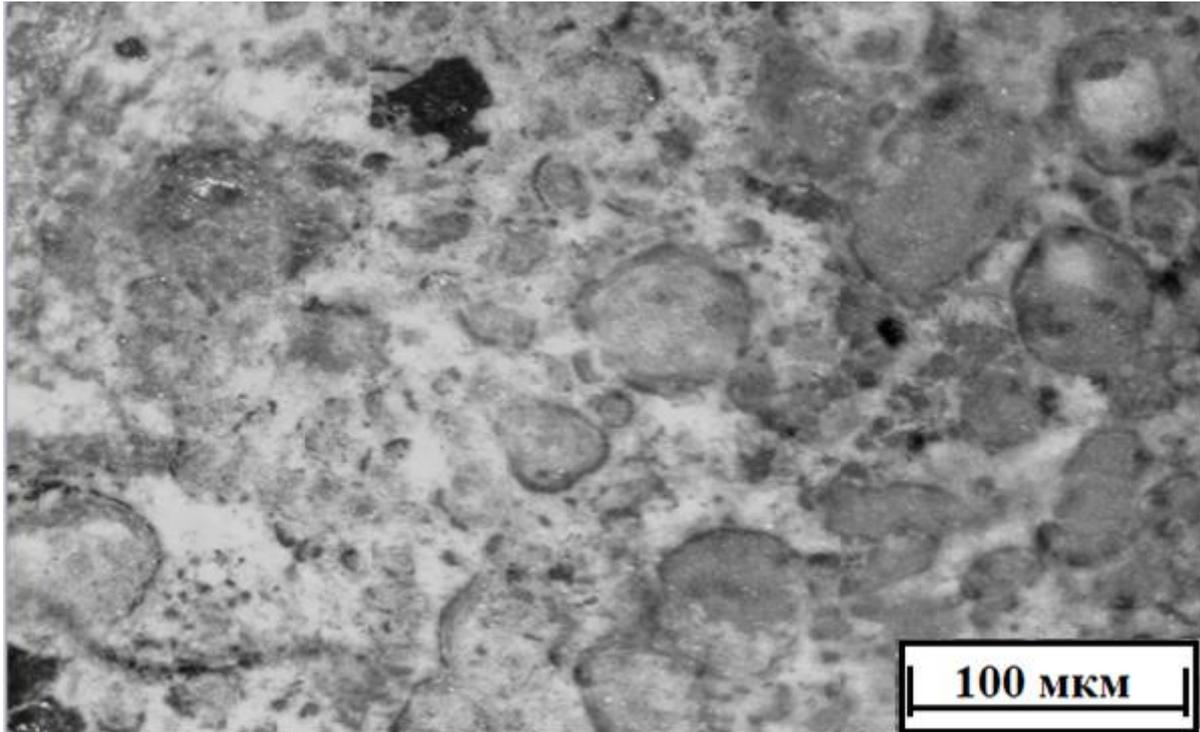


б)

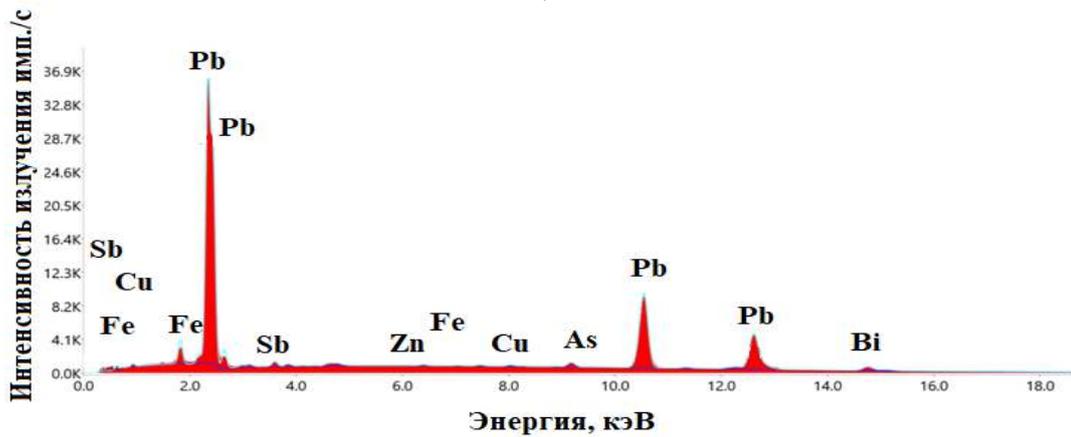


в)

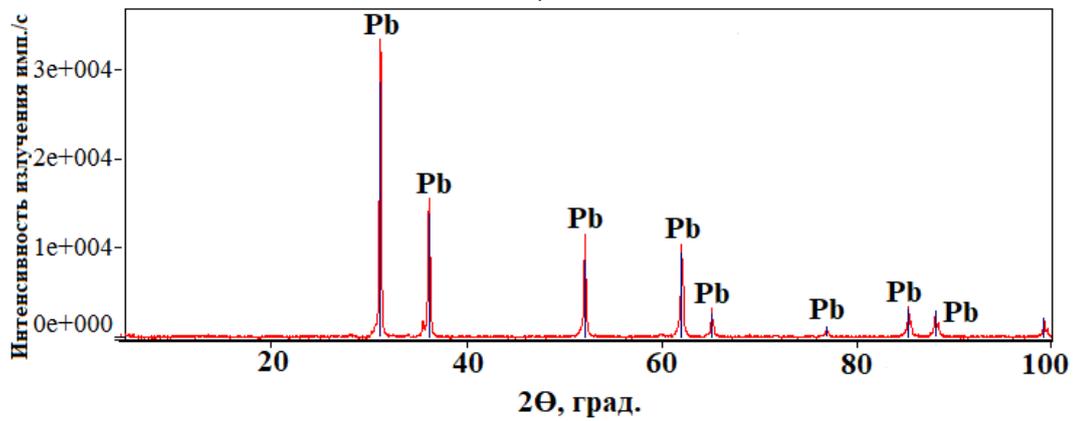
Рисунок 5 – Результаты металлографических исследований свинцово-сурьмянистого сплава из диспергированных электроэрозией частиц в осветительном керосине: а) микроструктура; б) элементный состав; в) фазовый состав



а)

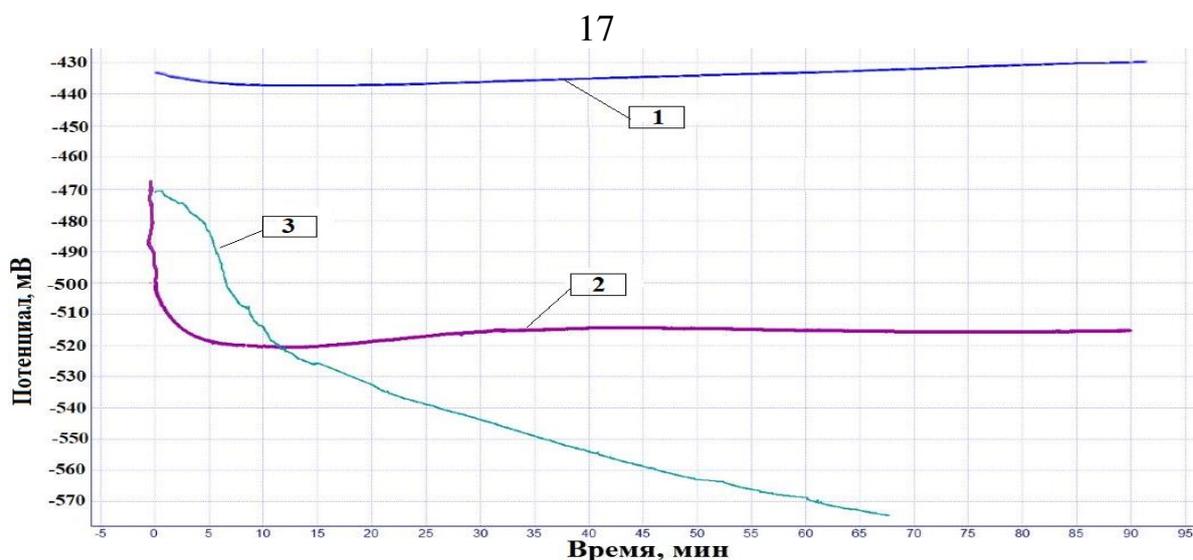


б)

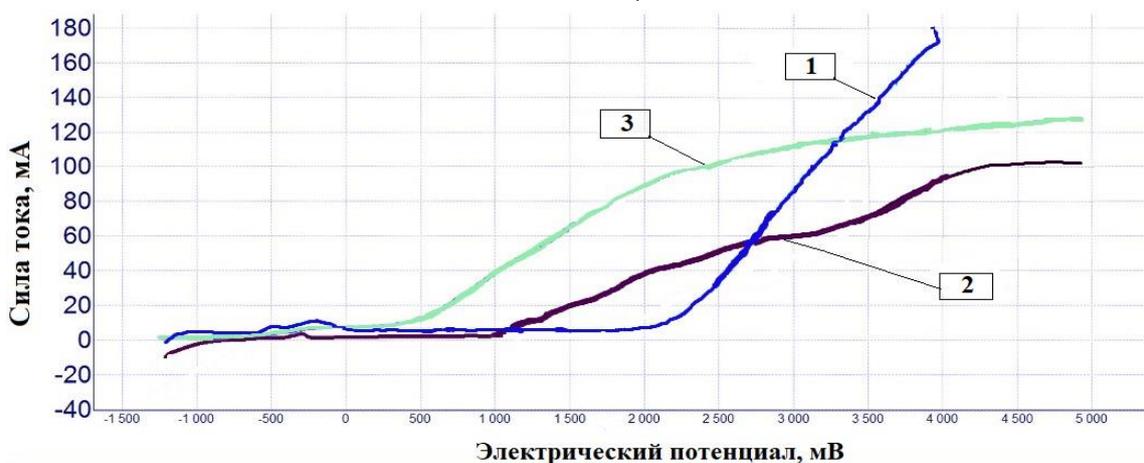


в)

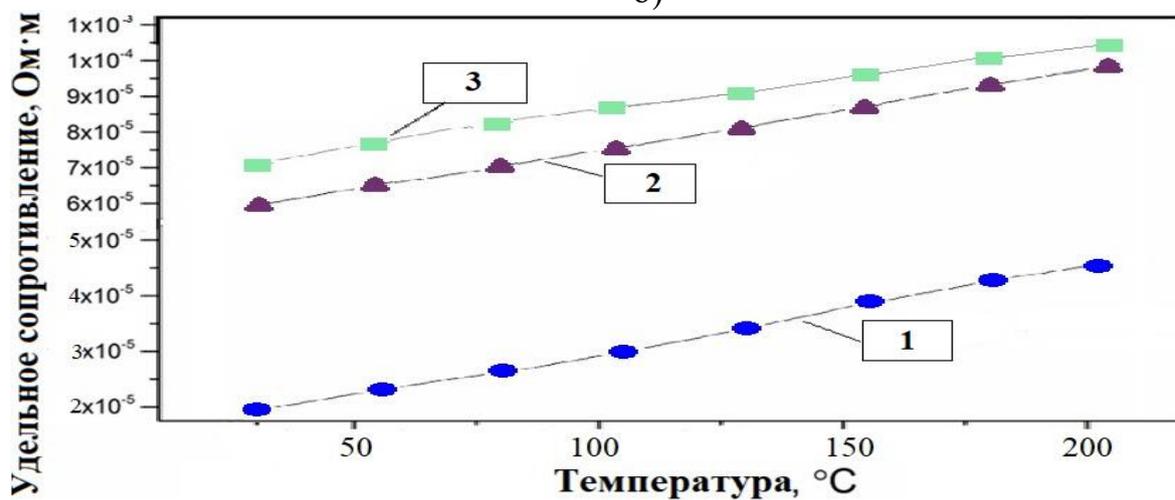
Рисунок 6 – Результаты металлографических исследований промышленного свинцово-сурьмянистого сплава ССу3: а) микроструктура; б) элементный состав; в) фазовый состав



а)



б)



в)

Рисунок 7 – Результаты исследования электрохимических свойств новых и промышленного свинцово-сурьмянистых сплавов: а) измерение потенциалов разомкнутой цепи; б) измерение поляризационных кривых; в) измерение удельного электрического сопротивления; 1 – МДС из МДМ, полученных в воде; 2 – МДС из МДМ, полученных в керосине; 3 – промышленный сплав $ССу3$

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

Обобщенные данные по результатам исследования свойств новых свинцово-сурьмянистых сплавов представлены в табл. 3.

Таблица 3 – 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 дистиллированной	в керосине осветительном	
	полученные ИПС		
Физико-механические свойства			
Пористость, %	0,67	0,83	0,92
Микротвердость, HV_{01}	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, электропроводящих кабелей, футеровки гальванических ванн, корпусов коррозионностойких вентиляторов и др.		

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 высокими физико-механическими и электрохимическими свойствами по сравнению с промышленно-применяемыми, что достигается за счет подавления роста зерна и получения мелкозернистой структуры.

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_2OSO_3 , оксида сурьмы Sb_2O_4 и фазы чистого металла Pb , что связано с различием фазового состава исходной шихты.

Отмечено, что состав, структура и свойства диспергированных электроэрозией частиц сплава $ССуЗ$, зависящие в основном от рабочей среды (при прочих равных условиях), влияют на пористость и размер зерна сплава, а они, в свою очередь, на механические свойства изделий. Показано, что микротвердость в новых свинцово-сурьмянистых сплавах из диспергированных электроэрозией частиц сплава $ССуЗ$ понижается с увеличением размера зерна и пористости.

Экспериментально установлено, что новые свинцово-сурьмянистые сплавы, полученные искровым плазменным сплавлением электроэрозионной шихты, обладают более высокой микротвердостью по сравнению с промышленными сплавами. Повышению микротвердости новых сплавов способствует высокая дисперсность и сферическая форма частиц, а также относительно мелкий размер зерна и низкопористая бездефектная структура. Антикоррозионный потенциал у новых сплавов оказался выше, чем у промышленно применяемых, это объясняется иным фазовым составом частиц, присутствием оксидных соединений, а также мелкозернистым строением.

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 .

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 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 № 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.

**Основные положения и результаты диссертации
опубликованы в следующих работах**

Статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК

1. Агеева, Е.В. Свойства свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ, спеченного из электроэрозионных порошков, полученных в дистиллированной воде [Текст] / Е.В. Агеева, Г.Р. Латыпова, М.С. Королев, В.В. Чернов // Электromеталлургия. – 2023. – № 7. – С. 31-40.
2. 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 // Электromеталлургия. – 2024. – № 1. – С. 31-38.
3. 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.
4. 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 ВолгГТУ. Серия: Metallургия – 2023. – №7. – С. 47-52.
5. 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.
6. Агеева, Е.В. Исследование процесса прессования и спекания шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ, 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.
7. 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.
8. Агеева, Е.В. Изучение параметров электродиспергирования отходов сплава ССуЗ [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.
9. Агеева, Е.В. Оптимизация процесса получения шихты свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ электроэрозионным методом в воде дистиллированной / Е.В. Агеева, М.С. Королев, А.С. Переверзев, А.Е. Агеева //

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2023. – Т. 13, № 2. – С. 86-97.

10. Агеева, Е.В. Технологические особенности получения свинцово-сурьмянистых порошков электродиспергированием сплава ССуЗ в керосине / Е.В. Агеева, Е.В. Агеев, М.С. Королев // *Металлург.* – 2023. – № 12. – С. 137-140.

**Статья в рецензируемом научном издании,
входящем в международные реферативные базы
данных и системы цитирования WoS и Scopus**

11. 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.

Публикации в изданиях РИНЦ

12. Агеева, Е.В. Исследование коррозионных свойств свинцово-сурьмянистых сплавов, полученных искровым плазменным сплавлением диспергированных электроэрозией отходов сплава ССуЗ / 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.

13. 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.

14. Агеев, Е.В. Рентгеноспектральный анализ свинцово-сурьмянистого сплава, полученного методом SPS синтеза из электроэрозионной шихты сплава ССуЗ 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.

15. Королев, М.С. Анализ микроскопии электроэрозионных порошков, полученных методом электроэрозионного диспергирования свинцово-сурьмянистого сплава ССуЗ 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.

16. 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.

17. 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.

18. Агеева, Е.В. Исследование влияния емкости разрядных конденсаторов на производительность процесса электроэрозионного диспергирования измельченной пластины сплава ССуЗ [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.

Патентные документы и заявки на изобретения

19. Пат. 2795311 Российская Федерация. Способ получения свинцово-сурьмянистого сплава из порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов сплава ССуЗ 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.

20. 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.

21. 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.

22. Заявка на изобретение РФ № 2022128109 от 31.10.2022. Способ получения свинцово-сурьмянистого сплава из порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов сплава ССуЗ в керосине осветительном [Текст] / Е.В. Агеев, М.С. Королев, А.Е. Агеева; заявитель Юго-Западный гос. ун-т.

Подписано в печать «___» _____ 2024 г. Формат 60x84 1/16.

Печ. л. _____. Тираж 100 экз. Заказ _____.

Юго-Западный государственный университет
305040, Курск, ул. 50 лет Октября, 94.