

Е. В. Агеева, М. С. Королев, А. С. Переверзев

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНИСТЫХ СПЛАВОВ ИЗ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ШИХТЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ОТХОДОВ СПЛАВА ССу3

Юго-Западный государственный университет

e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Представлены результаты оптимизации процесса получения свинцово-сурьмянистых сплавов методом SPS-синтеза из электроэрозионной шихты, изготовленной из отходов сплава ССу3 в дистиллированной воде и в осветительном керосине. Оптимизацию процесса получения свинцово-сурьмянистых сплавов проводили по параметру микротвердости. Проведение намеченных мероприятий позволит получить оптимальные параметры микротвердости свинцово-сурьмянистых сплавов и тем самым расширить сферы их дальнейшего использования.

Ключевые слова: отходы свинцово-сурьмянистого сплава, ССу3, электроэрозионное диспергирование, вода, керосин, порошок, искровое плазменное спекание, микротвердость, полный факторный эксперимент.

E. V. Ageeva, M. S. Korolev, A. S. Pereverzev

OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF OBTAINING LEAD-ANTIMONY ALLOYS FROM THE ELECTROEROSION CHARGE OBTAINED FROM THE WASTE OF THE SSu3 ALLOY

South-West State University

The results of optimization of the process of obtaining lead-antimony alloys by the method of SPS synthesis from an electroerosion charge made from waste of the SSu3 alloy in distilled water and in lighting kerosene are presented. Optimization of the process of obtaining lead-antimony alloys was carried out according to the microhardness parameter. Carrying out the planned measures will allow to obtain optimal microhardness parameters of lead-antimony alloys and thereby expand the scope of their further use.

Keywords: lead-antimony alloy waste, SSu 3, electroerosive dispersion, water, kerosene, powder, spark plasma sintering, microhardness, full factor experiment.

Введение

Свинцово-сурьмянистые сплавы получили широкое распространение в промышленности благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, а также большому количеству содержащихся в земной коре металлов, из которых состоит данный сплав. Свинцово-сурьмянистые сплавы используют для производства ружейной дроби, химической посуды, коррозионностойкой аппаратуры, в качестве литер типографских шрифтов, однако наибольшее распространение эти сплавы получили в аккумуляторной промышленности. В настоящее время они применяются для производства

положительных пластин кислотных аккумуляторных стартерных батарей, которыми оснащают автомобили [1–5].

Ресурс современных аккумуляторных батарей составляет от 3 до 5 лет, это обусловлено условиями эксплуатации, недостатками конструкции и процессами, протекающими во время циклов заряда и разряда. Отслужившие свой срок аккумуляторные батареи отправляются на переработку, с целью извлечения электролита и пластин из свинцово-сурьмянистого сплава, которые можно переработать и повторно использовать. Повторное использование свинцово-сурьмянистых сплавов позволяет снизить

потребности промышленности в исследовании почв и добычи руд, повысить энергоэффективность относительно добычи новых материалов и снизить стоимость производства аккумуляторных батарей. Однако свинцово-сурьмянистые сплавы являются опасными для здоровья людей, в том числе для работников, занятых в процессе переработки аккумуляторных батарей [6–9].

Используемые в настоящее время способы переработки отходов свинцово-сурьмянистых сплавов являются энергоемкими и недостаточно экологичными. Одним из эффективных, но недостаточно изученных металлургических способов измельчения металлоотходов является электродиспергирование (ЭД) [10–12].

Пластины кислотных аккумуляторов из сплава ССуЗ подвергали разрушению в установке для электроэрозионного диспергирования в двух рабочих средах – керосине осветительном и воде дистиллированной – и получали на их основе металлическую шихту. Из этой шихты методом искрового плазменного спекания получили два сплава, обладающих отличными от исходного сплава составами, структурой и свойствами. Однако процесс искрового плазменного спекания может варьироваться такими параметрами, как температура, при которой производится спекание; давление внутри матрицы и временем выдержки образца, поэтому необходимо оптимизировать процесс получения сплавов. Параметром оптимизации был выбран наиболее технологичный и информативный параметр микротвердости.

Целью настоящей работы являлась оптимизация процесса получения свинцово-сурьмянистых сплавов методом SPS-синтеза из шихты, полученной методом электродиспергирования отходов пластин кислотного аккумулятора из сплава ССуЗ в двух средах, по параметру микротвердости.

Материалы и методы проведения исследований

Для получения свинцово-сурьмянистого порошка использовали отходы свинцово-сурьмянистого сплава марки ССуЗ, которые измельчали методом электроэрозионного диспергирования в дистиллированной воде и керосине осветительном на экспериментальной установке. При диспергировании отходов ССуЗ использовали оптимальные параметры установки: напряжение на электродах 200 В; емкость конденсаторов 65,5 мкФ; частота следования импульсов 75 Гц. В результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами произошло разрушение отходов сплава с образованием электроэрозионных частиц [10–12] свинцово-сурьмянистого порошка.

Спекание свинцово-сурьмянистого порошка осуществляли в системе SPS 25-10 «Thermal Technology» (США) при температуре $T = 250 \dots 350$ °С; давлении $P = 30 \dots 50$ МПа и времени выдержки $t = 0,05 \dots 0,15$ ч. Блок-схема методики спекания электроэрозионной шихты представлена на приведенном ниже рисунке.

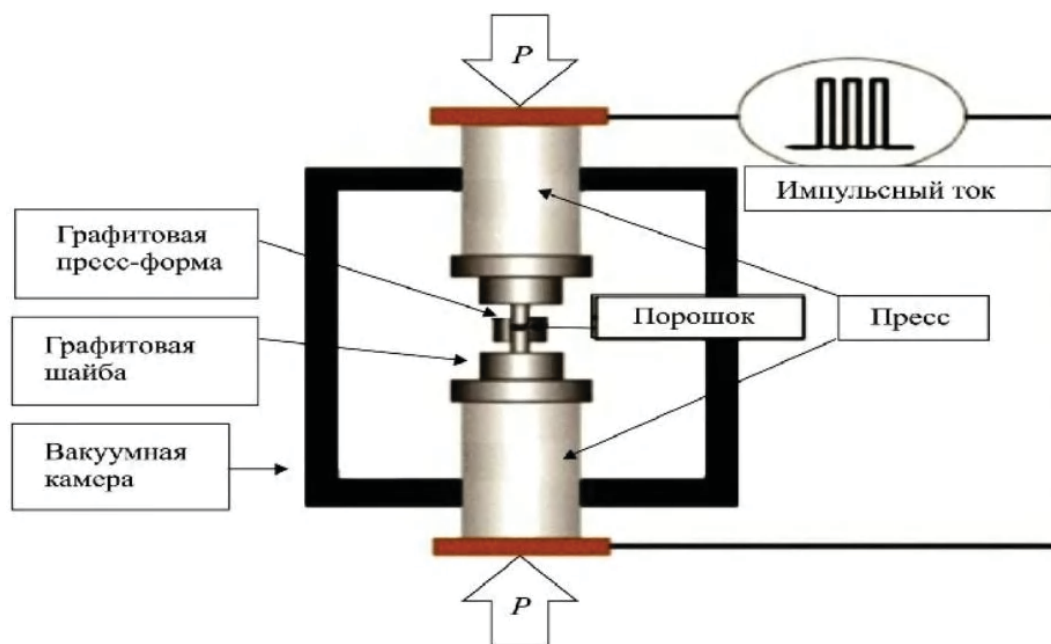


Схема спекания электроэрозионной шихты ИПС

Микротвердость сплавов определяли с помощью прибора «Instron 402 MVD» (Великобритания) при нагрузке на индентор 100 г по десяти отпечаткам со свободным выбором места укола в соответствии с ГОСТ 9450–76 («Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников»). Время нагружения индентора составило 15 с.

Результаты исследований

Согласно блок-схемам методики проведения полного факторного эксперимента были выбраны уровни и интервалы варьирования (табл. 1, 3) и составлена матрица планирования эксперимента (табл. 2, 4). Ниже представлены условия для постановки полного факторного эксперимента для сплава из шихты свинцово-сурьмянистого сплава, полученной в воде дистиллированной.

Таблица 1

Уровни и интервалы варьирования (вода дистиллированная)

Уровень варьируемых факторов	Обозначение кодированное	T, °C	P, МПа	t, ч
		X ₁	X ₂	X ₃
		вода	вода	вода
Основной уровень	0	300	40	0,1
Интервал варьирования	Δx_i	50	10	0,05
Верхний уровень	+1	350	50	0,15
Нижний	-1	250	30	0,05

Таблица 2

Матрица планируемого эксперимента (вода дистиллированная)

№ опыта	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	y ₁	y ₂	y ₃	$\bar{y}_i$	S ² _{воспр}
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

Такой же эксперимент поставили для сплава из шихты свинцово-сурьмянистого сплава, по-

лученной в керосине осветительном. Условия и результаты представлены в таблицах ниже.

Таблица 3

Уровни и интервалы варьирования (керосин осветительный)

Уровень варьируемых факторов	Обозначение кодированное	T, °C	P, МПа	t, ч
		X ₁	X ₂	X ₃
		вода	вода	вода
Основной уровень	0	300	40	0,1
Интервал варьирования	Δx_i	50	10	0,05
Верхний уровень	+1	350	50	0,15
Нижний уровень	-1	250	30	0,05

Таблица 4

Матрица планируемого эксперимента (керосин осветительный)

№ опыта	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	y ₁	y ₂	y ₃	$\bar{y}_i$	S ² _{воспр}
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 сплав-

ления шихты, полученной в воде дистиллированной (1) и керосине осветительном (2):

$$\hat{y} = 31,1625 + 3,2875X_1 + 0,9625X_2 + 2,1875X_3 - 0,3125X_1X_2 - 0,1875X_1X_3 - 0,0125X_2X_3 - 0,605X_1X_2X_3; \quad (1)$$

$$\hat{y} = 17,45 + 1,975X_1 + 0,875X_2 + 1,65X_3 + 0,6X_1X_2 + 0,525X_1X_3 + 0,675X_2X_3 + 0,75X_1X_2X_3. \quad (2)$$

В результате проверки статистической значимости коэффициентов все коэффициенты уравнения (1), моделирующего полный факторный эксперимент сплавления шихты, полученной в дистиллированной воде, кроме b_{12} , b_{13} и b_{23} оказались статистически значимыми. Все коэффициенты уравнения (2), моделирующего

полный факторный эксперимент сплавления шихты, полученной в керосине осветительном, оказались статистически значимыми. После исключения статистически незначимых коэффициентов уравнения регрессии принимают вид (вода и керосин соответственно):

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

$$\hat{y} = 17,45 + 1,975X_1 + 0,875X_2 + 1,65X_3 + 0,6X_1X_2 + 0,525X_1X_3 + 0,675X_2X_3 + 0,75X_1X_2X_3. \quad (4)$$

Проверку уравнений на адекватность проводили с использованием критерия Фишера. В результате расчета установлено, что оба уравнения регрессии адекватны.

Полученные уравнения были использованы для расчета крутого восхождения по поверхности отклик a . Крутое восхождение начинали из нулевых точек (основных уровней) (табл. 5, 6).

Согласно проведенной серии опытов опре-

делены предельные значения параметра оптимизации $\hat{y}$ (микротвердости), которые составили: для заготовок свинцово-сурьмянистых сплавов из шихты, полученной в воде – 37,7 Па при 50 МПа, температуре 350 °С и времени выдержки 0,15 ч; для заготовок свинцово-сурьмянистых сплавов из шихты, полученной в керосине – 24,5 Па при 50 МПа, температуре 350 °С и времени выдержки 0,15 ч.

Таблица 5

Расчет крутого восхождения (вода дистиллированная)

Наименование	X_1 (Т, °С)	X_2 (Р, МПа)	X_3 (t, ч)	$\hat{y}$, HV
Основной уровень	300	40	0,1	–
Коэффициент b_i	3,28	0,96	2,19	–
Интервал варьирования ξ_i	50	10	0,05	–
$b_i \cdot \xi_i$	164	9,6	0,1095	–
Шаг Δ_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 6

Расчет крутого восхождения (керосин осветительный)

Наименование	X_1 (Т, °С)	X_2 (Р, МПа)	X_3 (t, ч)	$\hat{y}$, HV
Основной уровень	300	40	0,1	–
Коэффициент b_i	1,98	0,8	1,65	–
Интервал варьирования ξ_i	50	10	0,05	–
$b_i \cdot \xi_i$	99	8	0,0825	–
Шаг Δ_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

Выводы

1. В ходе проведенных экспериментальных исследований, направленных на оптимизацию процесса получения свинцово-сурьмянистых сплавов методом SPS-синтеза шихты, полученной из отходов сплава ССуЗ методом электродиспергирования в двух средах по параметру микротвердости, найдены параметры установки, при которых полученные сплавы обладают наибольшей микротвердостью. Предельные значения параметра оптимизации $\hat{y}$ (микротвердости) составили: для заготовок свинцово-сурьмянистых сплавов из шихты, полученной в воде – 37,7 Па при 50 МПа, температуре 350 °С и времени выдержки 0,15 ч; для заготовок свинцово-сурьмянистых сплавов из шихты, полученной в керосине – 24,5 Па при 50 МПа, температуре 350 °С и времени выдержки 0,15 ч.

2. Проведение намеченных мероприятий позволит решить проблему рециклинга отходов сплавов ССуЗ и дальнейшее их использование и тем самым снизить себестоимость производства конечного продукта.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Иванов, Н. И. Особенности исследования макро-структуры межэлементных соединений свинцово-кислотных аккумуляторных батарей / Н. И. Иванов, П. Ю. Борисов // Технология машиностроения. – 2021. – № 5. – С. 26–31.
2. Иноземцева, Е. В. Электрохимические и физико-механические свойства свинцово-сурьмяных и свинцово-кальциевых сплавов для герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Иноземцева Елена Владиславовна. – Саратов, 2009. – 21 с.
3. Организация производства свинцово-сурьмянистой дроби высокого качества / П. А. Василевский, С. А. Москалев, Л. М. Железняк, С. А. Голованов // Металлург. – 2014. – № 9. – С. 118–121.

4. Бессер, А. Д. Переработка использованных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей – основа рециклинга свинца / А. Д. Бессер, В. С. Сорокина // Цветная металлургия. – 2008. – № 10. – С. 18–27.

5. Исаева-Парцвания, Н. В. Малоотходная экологически безопасная комплексная переработка отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов / Н. В. Исаева-Парцвания, А. И. Сердюк // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2008. – Т. 4. – № 2. – С. 93–102.

6. Зайков, Ю. П. Электродные потенциалы сплавов Pb-Sb в расплавленных хлоридах калия и свинца / Ю. П. Зайков, П. А. Архипов, К. А. Плеханов // Расплавы. – 2006. – № 6. – С. 30–35.

7. Ниезов, О. Х. Потенциодинамическое исследование сплава SSu_3 , легированного кальцием в среде электролита NaCl / О. Х. Ниезов, И. Н. Ганиев, Н. М. Муллоева, С. У. Худойбердизода // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2018. – № 1 (23). – С. 37–41.

8. Влияние стронция на теплоемкость и изменение термодинамических функций свинцового сплава SSu_3 / И. Н. Ганиев, О. Х. Ниезов, А. Г. Сафаров, Н. М. Муллоева // Известия Санкт-Петербургского государственного тех-

нологического института (технического университета). – 2018. – № 47 (73). – С. 36–42.

9. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава SSu_3 с кальцием / О. Х. Ниезов, И. Н. Ганиев, А. Г. Сафаров, Н. М. Муллоева, У. Ш. Якубов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия : Металлургия. – 2019. – Т. 19. – № 3. – С. 33–43.

10. Определение основных закономерностей процесса получения порошков методом электроэрозионного диспергирования / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, А. С. Чернов, Г. С. Маслов, Е. И. Паршина // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2013. – № 1 (46). – С. 085–090.

11. Агеева, Е. В. Морфология и элементный состав медных электроэрозионных порошков, пригодных к спеканию / Е. В. Агеева, Н. М. Хорьякова, Е. В. Агеев // Вестник машиностроения. – 2014. – № 10. – С. 66–68.

12. Исследование алюминиевого порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования в дистиллированной воде / Р. А. Латыпов, Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, Е. П. Новиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2016. – № 4. – С. 19–22.