

О. В. Кругляков, М. Ю. Степанов, А. Е. Агеева

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
МЕДСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛООТХОДОВ
И ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОГО ПОРОШКА**

Юго-Западный государственный университет

e-mail: o.kruglyakov@tmholding.ru

Представлены результаты исследования химического состава медьсодержащих металлоотходов и электроэрозионного порошка. С помощью портативного спектрометра Niton Goldd установлено, что медьсодержащие металлоотходы соответствуют марке сплава БрКН1-3. Полученные данные позволили идентифицировать образцы исследуемых металлоотходов, подлежащих переработке методом электроэрозионного диспергирования в сферические порошки, пригодные для аддитивного производства. В результате сопоставления процентного содержания химических элементов исследуемого металлоотхода сплава БрКН1-3 и порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования, обнаружены незначительные расхождения, связанные с увеличением в порошке процентного содержания таких элементов, как Pb, Zn, Fe, Sn, а также с уменьшением таких элементов, как Cu и Zr. Реновация металлоотходов, в том числе медьсодержащих металлоотходов, будет способствовать ресурсосбережению, импортозамещению и обеспечению технологического суверенитета РФ.

Ключевые слова: медьсодержащие металлоотходы, рентгенофлуоресцентный анализ, элементный состав

O. V. Kruglyakov, M. Yu. Stepanov, A. E. Ageeva

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF COPPER-CONTAINING METAL WASTE AND ELECTROEROSION POWDER

South-West State University

The results of a study of the chemical composition of copper-containing metal waste and electroerosion powder are presented. Using a portable Niton Goldd spectrometer, it was found that copper-containing metal waste corresponds to the brand of the BrKN1-3 alloy. The data obtained made it possible to identify samples of the studied metal waste to be processed by the method of electroerosive dispersion into spherical powders suitable for additive manufacturing. As a result of comparing the percentage of chemical elements of the investigated metal waste of the BrKN1-3 alloy and the powder obtained by the method of electroerosive dispersion, minor discrepancies were found associated with an increase in the percentage of elements such as Pb, Zn, Fe, Sn in the powder, as well as with a decrease in elements such as Cu and Zr. Renovation of metal waste, including copper-containing metal waste, will contribute to resource conservation, import substitution and ensuring the technological sovereignty of the Russian Federation.

Keywords: copper-containing metal waste, X-ray fluorescence analysis, elemental composition

Введение

Возникающие проблемы в области аддитивного производства продукции требуют немедленного внимания и разрешения. Необходимость отечественного изготовления сферических порошков специального класса в малых партиях и требуемой зернистости представляет собой одну из главных задач, стоящих перед отраслью. Изготовление медьсодержащих сплавов с помощью аддитивных технологий является особенно актуальным, поскольку эти сплавы широко используются в различных отраслях промышленности [1–3].

Медьсодержащие сплавы пользуются большим спросом благодаря своим уникальным свойствам, которые часто достигаются за счет добавления таких драгоценных металлов, как медь. С учетом санкций и ограничений на импорт, рециклинг металлоотходов, включая содержащие медь, становится важным фактором для экономии ресурсов и обеспечения технологической независимости страны [4–7].

Эффективное производство медьсодержащих сплавов с использованием аддитивных технологий может способствовать развитию отечественной промышленности и укреплению экономической стабильности. Внедрение инновационных методов производства и повышение качества продукции открывают новые возможности для создания конкурентоспособных продуктов на мировом рынке. Вместе с тем необходимо уделить внимание обучению специалистов и развитию квалифицированной рабочей силы для успешной реализации задач по производству медьсодержащих сплавов и другой продукции [8–10].

Один из самых перспективных методов переработки металлических отходов – это электроэрозионное диспергирование. Несмотря на то, что сейчас он не применяется в промышленности, у него есть несколько важных преимуществ. Он способен обрабатывать отходы весом от одного килограмма и меньше, безопасен для окружающей среды (не образует сточных вод и выбросов), потребляет мало энергии (до одного киловатт-часа на килограмм) и позволяет получить порошки высокой степени измельчения (размер частиц варьируется от сотен микрон до нанометров). Процесс электроэрозионного диспергирования медных сплавов в порошки с последующим их использованием представляет большой научный и практический интерес. Однако свойства конечного продукта, т. е. свойства сплава, во многом зависят от состава, структуры и свойств исходных компонентов, которые не изучены [11–15].

Цель данного исследования заключалась в изучении элементного состава медьсодержащих металлических отходов, которые будут подвергнуты переработке с использованием метода электроэрозионного диспергирования для получения сферических порошков, пригодных для аддитивного производства.

Материалы и методы проведения исследований

Для проведения экспериментов по рентгенофлуоресцентному анализу химического состава использовали образцы металлоотходов медьсодержащего сплава неизвестной марки в форме ленты (рис. 1).



Рис. 1. Медьсодержащие металлоотходы

В данной работе применялся метод рентгенофлуоресцентного анализа химического состава, выбранный за свою высокую скорость и неразрушающий характер. Он основан на анализе спектра вторичного флуоресцентного излучения образца, получаемого при облучении его рентгеновским излучением. Уникальные характеристические линии этого излучения для различных элементов позволяют определить состав образца, а интенсивность линий – количественно оценить концентрацию веществ [12]. Данные о фактическом составе сплава были получены с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра Niton Goldd (США) (рис. 2).



Рис. 2. Рентгенофлуоресцентный спектрометр Niton Goldd

Прибор оснащен встроенной цифровой видеокамерой, которая позволяет видеть на экране дисплея область измерения. Есть функция коллиматора Small Spot, которая помогает быстро и точно определить элементы от Mg до U на участке 3 мм без использования дополнительных устройств. Прибор способен обнаруживать легкие элементы (Mg, Al, Si, P, S) в металлических сплавах, включая алюминиевые, а также в геологических образцах, почвах, пластмассах и других материалах.

Результаты исследований

Экспериментальные данные о качественном и количественном химическом составе образцов исследуемых металлоотходов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследования образцов медьсодержащих металлоотходов

Химический элемент	Процентное содержание, %	Погрешность измерения, $\pm 2\sigma$
Cu	98,56	0,09
Pb	0,716	0,035
Zn	0,259	0,040
Fe	0,228	0,015
Sn	0,149	0,014
Zr	0,012	0,004
Прочие	0,076	–

Определение марки исследуемых металлоотходов осуществлялось в соответствии с алгоритмом, представленным на рис. 3.

Область поиска: все материалы

		Ag			Al			As			B			Be
		Bi			C			Ca			Cd			Ce
		Cl			Co			Cr			96		99	Fe
		H			La			Li			Mg			Mn
		Mo			N			Na			Nb			Nd
		Ni			O			P			0.1		1	S
		Sb			Si			0.01		0.2	Sn			Ti
		W			Y			0.01		0.3	Zn			Zr
														PЗМ

Добавлены новые элементы

		Au			Ba			F			Ga			Hg
		In			Ir			Pd			Pt			Rh
		Se			Ta			Te			Tl			Ru
		Al+Mg			Cu+P			Ni+Co						

Выполнить поиск

Поиск.

Произведен поиск материалов, которые соответствуют ВСЕМ критериям ОДНОВРЕМЕННО:

Область поиска: все материалы.				
Хим. состав в % :	Cu 96-99	Pb 0.1-1	Sn 0.01-0.2	Zn 0.01-0.3

Число найденных материалов = 1

Теперь найденные материалы можно не только просматривать по одному, но и сравнивать между собой.

Для сравнения отметьте 2 материала и нажмите кнопку: Сравнить свойства материалов

Бронза (1)

☐ БрКН1-3

Характеристика материала БрКН1-3

Марка :	БрКН1-3
Классификация :	Бронза безоловянная, обрабатываемая давлением
Дополнение:	Кремниевая бронза. Высокие механические и технологические свойства, хорошие антифрикционные свойства, коррозионно-стойкая
Применение:	Ответственные детали в моторостроении, направляющие втулки
Зарубежные аналоги:	<u>Известны</u>

Химический состав в % материала БрКН1-3
ГОСТ 18175 - 78

Fe	Si	Mn	Ni	Al	Cu	Pb	Zn	Sn	Примесей
до 0.1	0.6 - 1.1	0.1 - 0.4	2.4 - 3.4	до 0.02	94.7 - 96.9	до 0.15	до 0.1	до 0.1	всего 0.4

Примечание: **Cu** - основа; процентное содержание **Cu** дано приблизительно

Рис. 3. Алгоритм определения марки исследуемого медьсодержащего металлоотхода по марочнику сталей и сплавов

Согласно алгоритму, представленному на рис. 3, экспериментально установлено, что ленты металлоотходов изготовлены из сплава БрКН1-3.

Далее из металлоотходов сплава БрКН1-3 получали порошок в следующей последовательности.

На первом этапе производили промывку, сушку, обезжиривание и взвешивание металлоотходов. Реактор заполняли рабочей жидкостью. Смонтированные электроды подключали к генератору импульсов. Устанавливали необходимые параметры процесса: частоту следования импульсов, напряжение на электродах, емкость конденсаторов.

На втором этапе – этапе электроэрозионного диспергирования металлоотходов сплава БрКН1-3 – включали установку. Процесс ЭЭД металлоотходов вольфрама марки ВА представлен на рис. 4. Импульсное напряжение генератора 1 прикладывается к электродам 2 и далее к металлоотходам 3 в реакторе 4. При достижении напряжения определенной величины происходит электрический пробой рабочей среды 5, находящийся в межэлектродном пространстве, с образо-

ванием канала разряда. Благодаря высокой концентрации тепловой энергии материал в точке разряда плавится и испаряется, рабочая среда испаряется и окружает канал разряда газообразными продуктами распада (газовым пузырем 6). На стадии электрического разряда происходит разложение рабочей жидкости, и продукты ее пиролиза вступают в химическое взаимодействие с продуктами электроэрозионного диспергирования. В результате развивающихся в канале разряда и газовом пузыре значительных динамических сил капли расплавленного материала выбрасываются за пределы зоны разряда в рабочую среду, окружающую электроды, и застывают в ней, образуя каплеобразные частицы порошка 7. Регулятор напряжения 8 предназначен для установки необходимых значений напряжения, а встряхиватель 9 передвигает один электрод, что обеспечивает непрерывное протекание процесса ЭЭД.

На третьем этапе проводилась выгрузка рабочей жидкости с порошком из реактора.

На четвертом этапе происходили выпаривание раствора, его сушка, взвешивание, фасовка, упаковка. Затем полученный порошок подвергали исследованиям.

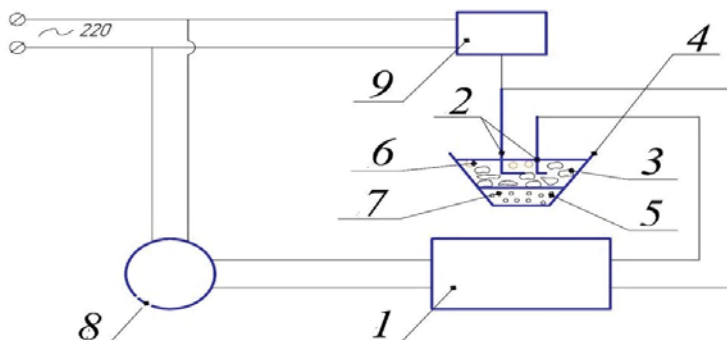


Рис. 4. Схема процесса измельчения металлоотходов сплава БрКН1-3

Сопоставление процентного содержания химических элементов исследуемого сплава БрКН1-3 и полученного порошка, переработан-

ного из исходного материала методом электроэрозионного диспергирования, представлено в табл. 2.

Таблица 2

Сопоставление процентного содержания химических элементов исследуемого металлоотхода и электроэрозионного порошка

Химический элемент	Процентное содержание, %	
	исследуемого сплава	электроэрозионного порошка
Cu	98,56	97,02
Pb	0,716	1,90
Zn	0,259	0,282
Fe	0,228	0,455
Sn	0,149	0,273
Zr	0,012	0,011
Прочие	0,076	0,059

В результате сопоставления процентного содержания химических элементов исследуемого металлоотхода сплава БрКН1-3 и порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования, обнаружены незначительные расхождения, связанные с увеличением в порошке процентного содержания таких элементов, как Pb, Zn, Fe, Sn, а также с уменьшением таких элементов, как Cu и Zr.

Выводы

1. На основании проведенных исследований, направленных на изучение элементного состава медьсодержащих металлоотходов, подлежащих переработке методом электроэрозионного диспергирования в сферические порошки, пригодные для аддитивного производства, с помощью портативного спектрометра Niton Goldd установлено, что образцы исследуемых металлоотходов соответствуют марке сплава БрКН1-3.

2. Реновация металлоотходов, в том числе медьсодержащих, будет способствовать ресурсосбережению, импортозамещению и обеспечению технологического суверенитета РФ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Павлова, Л. А. Качество определений методом РСМА при использовании стандартных образцов предприятий базальтовых стекол и медьсодержащих сплавов / Л. А. Павлова // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 7. – С. 717–725. – EDN JHKWLZ.
2. Стерхов, А. В. Применение медьсодержащих сплавов в промышленности / А. В. Стерхов // Арматуростроение. – 2021. – № 5(134). – С. 44–49. – EDN UMYFBO.
3. Летенко, Д. Г. Предварительная подготовка и методы введения в объем медьсодержащих сплавов фуллеренов и их производных / Д. Г. Летенко, А. С. Иванов, В. В. Фицак // Цветные металлы. – 2023. – № 8. – С. 46–50. – DOI 10.17580/tsm.2023.08.08. – EDN FGGPPA.
4. Саидахмедов, А. А. Разработка технологии извлечения меди из твердых медьсодержащих отходов АО «Навоизот» / А. А. Саидахмедов, Д. Ш. Норова // Universum: технические науки. – 2022. – № 11–2(104). – С. 54–59. – EDN CHFQVJ.
5. Ковчур, А. С. Переработка медьсодержащих отходов гальваники / А. С. Ковчур, В. В. Пятов // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2009. – № 2(17). – С. 127–130. – EDN RCGZWR.
6. Никитин, Ю. Н. Переработка медьсодержащих отходов в порошки механической флотацией / Ю. Н. Никитин // Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении. – 2016. – № 1(16). – С. 94–99. – EDN XVBQQR.
7. Никитин, С. И. Анализ и выбор схем переработки медьсодержащих отходов травления печатных плат и абразивосодержащих металлических отходов механической обработки деталей / С. И. Никитин, Б. В. Авдеев, Ю. М. Миرون // Труды Академии электротехнических наук Чувашской Республики. – 2004. – № 1. – С. 56–67. – EDN TDBQNH.
8. Kheifetz, M. L. From Information and Additive Technologies to Self-Reproduction of Machines and Organisms / M. L. Kheifetz // Advanced Materials and Technologies. – 2018. – No. 1. – P. 22–35. – DOI 10.17277/amt.2018.01.pp.022–035. – EDN XWDLAD.
9. Заровкин, Д. Ю. Перспективы внедрения аддитивных технологий в производство / Д. Ю. Заровкин // Литейщик России. – 2021. – № 6. – С. 33–37. – EDN HJAZQW.
10. Особенности материалов и технологий аддитивного производства изделий / А. Н. Кубанова, А. Н. Сергеев, Н. М. Добровольский [и др.] // Чебышевский сборник. – 2019. – Т. 20, № 3(71). – С. 453–477. – DOI 10.22405/2226-8383-2019-20-3-453-477. – EDN SRYWIZ.
11. Рентгеноспектральный микроанализ нихромового порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования в среде керосина / Е. В. Агеев, А. А. Горюхов, А. Ю. Алтухов [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2016. – № 1(64). – С. 26–31. – EDN VXDVNX.
12. Определение основных закономерностей процесса получения порошков методом электроэрозионного диспергирования / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, А. С. Чернов [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2013. – № 1(46). – С. 085–090. – EDN PGMCAA.
13. Получение износостойких порошков из отходов твердых сплавов / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, Б. А. Семенихин [и др.] // Заготовительные производства в машиностроении. – 2010. – № 12. – С. 39–44. – EDN NBXQRT.
14. Агеева, Е. В. Получение и исследование композиционных медных гальванических покрытий, модифицированных медными электроэрозионными порошками микро- и нанодисперсий / Е. В. Агеева, Н. М. Хорьякова, Е. В. Агеев. – Курск : Закрытое акционерное общество «Университетская книга», 2016. – 131 с. – ISBN 978-5-9907726-0-1. – EDN VJFDSX.
15. Electroerosion micro- and nanopowders for the production of hard alloys / R. A. Latypov, G. R. Latypova, E. V. Ageeva, O. V. Kruglyakov // Russian Metallurgy (Metally). – 2016. – Vol. 2016, No. 6. – P. 547–549. – DOI 10.1134/S0036029516060082. – EDN XFGHZN.