

ОТХОДЫ ПРОМЫШЛЕННОСТИ – ИСТОЧНИК ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

WASTES OF INDUSTRY – SOURCE OF INITIAL MATERIALS FOR POWDER METALLURGY

Prof. Dr. Eng. Ryabicheva L.A., Nikitin Yu.N., Beloshitskij N.V., Baranov A.G.

East-Ukrainian Volodymyr Dal National University, Lugansk, Ukraine

Abstract: *The technologies for production of copper powder from wastes of current conductors, nickel based powder from wastes of accumulators and powder steel from grinding slurry are presented, physico-mechanical and technological properties were investigated. The possibility of manufacturing of machine-building components from the produced powders by the metal forming operations is presented.*

KEYWORDS: POWDER, COPPER, NICKEL, ELECTRICAL CONDUCTORS, ACCUMULATORS, SLURRY, PROPERTIES

1. Введение

Современное состояние технологического и промышленного производства в сфере машиностроения характеризуется поиском новых материалов и технологий их получения. Эти тенденции направлены на уменьшение материалоемкости машин за счет более рационального использования сырья. Однако, как показано в работе [1], коэффициент использования материалов в промышленности от исходного сырья до готового изделия не превосходит 10%. Отсюда следует, что переработка отходов промышленности является важной проблемой в развитии общества. Существуют новые технологии и оборудование для реализации промышленных и бытовых отходов [2, 3]. Эффективным методом утилизации отходов является использование порошковых технологий. Анализ состояния металлургического и металлообрабатывающего комплексов показал, что основную массу отходов составляют дисперсные продукты: пыль, окалина, стружка, шламы. Особый интерес представляют технологии утилизации вторичных металлоресурсов. В работе рассматриваются разработанные авторами современные технологии переработки отходов машиностроительной промышленности в порошок, который является исходным материалом для различных изделий машиностроения.

2. Предпосылки и средства для решения проблемы

Медные порошки в промышленных масштабах получают двумя способами: электролизом и распылением расплава. Стоимость таких порошков высока из-за больших затрат электроэнергии, значительных потерь материала на всех этапах многооперационного технологического процесса. Поэтому целесообразным является создание технологии получения медного порошка, которая исключает операции плавки, электролиза и в которой используется в качестве исходного сырья медный лом [4].

Лом на переработку поступает в виде мотков, скруток, прядей, обрезков в эмаливой, пластмассовой, хлопчатобумажной изоляции или без нее. Часть лома окислена. На первом этапе лом контролируют, удаляют приделки и паяные участки. Эти операции осуществляют с помощью ручных инструментов: кусачек, бокорезов, ножниц.

Известно [5], что медь, содержащая кислород, подвержена водородной болезни. Водород легко проникает в медь при высокой температуре и взаимодействует с кислородом за счет меди с образованием паров воды. Пар не способен диффундировать из меди и его возрастающее давление разрушает медь. При содержании кислорода менее 0,005% явление водородной болезни проявляется незначительно.

На основании этого химического свойства меди в технологический процесс получения порошка введена операция оксиди-

рования. При отработке технологии исходным сырьем служили спутанные пряди медных проводников тока от сгоревших электродвигателей и другого электрооборудования. Диаметр проводников составлял от 0,5 до 2 мм. Для выполнения отжига лом загружали в контейнер, нагревали до 800°C и продували воздухом 1 час. Затем контейнер герметизировали и пропускали генераторный газ, содержащий в среднем H_2 -72%, CO -15%, CO_2 -11,5%, H_2O -1,5%. Для получения водородосодержащей среды используется специально созданный генератор газа [6]. Температура отжига составила 750-800°C, выдержка 0,45 часа. Такая обработка переводит медь в хрупкое состояние, что позволяет осуществлять последующие операции.

Дробление, удаление частиц изоляции и получение порошка осуществляются в установке, состоящей из ножевой дробилки и молотковой мельницы. Ротор диаметром 250 мм с пластинчатыми молотками в количестве 24 шт. вращается с частотой 60 с⁻¹. Образовавшиеся в процессе измельчения частицы выносятся из рабочего пространства потоком воздуха в приемный бункер, откуда периодически выгружаются в тару. В результате интенсивного измельчения частицы порошка имеют высокую активную поверхность и быстро окисляются. Поэтому, а также для устранения последствий водородной болезни и снятия наклепа порошок отжигают 1 час в среде синтез-газа при температуре 500-550°C. Для повышения коррозионной стойкости можно проводить стабилизацию порошка, как это делается при получении электролитического медного порошка. Отжиг приводит к снятию наклепа, о чем свидетельствуют результаты измерения микротвердости, выполненные на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Измерения показали, что до отжига микротвердость составляет 750-950 МПа, а после отжига - 200-412 МПа.

Порошок из отходов в сравнении электролитическим порошком марки ПМС-В имеет повышенное содержание железа (на 0,16%), на 0,2% больше меди и 0,1% Si. Примесь кремния, находящаяся в связанном состоянии после восстановительного отжига (растворимость 3,9% при 356°C), способствует повышению антифрикционных свойств материала и улучшает обрабатываемость меди давлением в горячем и холодном состоянии.

Гранулометрический состав и форма частиц порошка регулируются временем диспергирования и давлением воздуха, которым измельченные частицы выносятся из рабочего пространства в приемный бункер. Установлено, что основным фактором, определяющим размер частиц, является давление воздуха. При давлении около $5 \cdot 10^4$ Па частицы размером более 0,160 мкм составили в общем объеме не более 9%. Регулируя давление воздуха, можно получить порошок различной крупности. Наиболее крупные частицы порошка размером 0,160 мкм составляли 28%, самые мелкие размером 0,045 мкм - 25%. Отжиг не оказал существенного влияния на гранулометрический состав порошка. Форма частиц осколочная, частицы > 0,063 мм имеют форму близкую к сферической. Насыпная плотность порошка 3,36 г/см³.

Для оценки уплотняемости из порошка меди по схеме двухстороннего прессования были изготовлены брикеты размерами: диаметр 23,2 мм и высота 12,7 мм. Аналогичные брикеты получены из электролитического порошка. Брикеты спекали в вакуумной печи по режиму: нагрев до 300-350°C и выдержка 1 час, затем нагрев до 950° и выдержка 2,5 часа. Плотность образцов составила 6,2 г/см³. Особенностью исследуемого порошка является высокая уплотняемость, что связано с размерами и формой частиц. Известно, что чем меньше частицы и более развита их поверхность, тем хуже уплотняемость. Исследуемый порошок имеет форму частиц близкую к сферической, что и определяет его высокую уплотняемость (рис. 1). Полученный из лома порошок использовали для изготовления деталей из меди и бронз методами порошковой металлургии и обработки давлением.

Разработана технология получения порошка из отходов электродов щелочного никель-кадмиевого аккумулятора. Аккумулятор представляет собой стальной сосуд с заключенными в него электродами – ламелями, на которых содержится порошок. Ламели находятся в пластмассовой обертке и капроновой сетке. Положительные электроды содержат в порошке 96-97% никеля, поэтому представляют наибольший интерес. Отрицательные электроды содержат малое количество никеля в порошке, поэтому в эксперименте не использовали.

Порошок на основе никеля, который может быть использован в качестве легирующих элементов, получали из отработанных аккумуляторов, которые разделяли и вынимали положительно заряженные ламели. Для удаления остатков щелочного раствора их погружали в слабый раствор серной кислоты, а затем промывали в воде при комнатной температуре. Обработанные ламели нагревали до температуры 600°C в печи без защитной атмосферы, охлаждали в воде со скоростью 60°C/с и сушили на воздухе при комнатной температуре. Термообработка способствовала охрупчиванию ламелей. Просушенные ламели подвергали дроблению на ножевой дробилке, а затем размалывали в молотковой мельнице, отжигали в восстановительной среде и удаляли неметаллические включения магнитной сепарацией. Химический состав полученного порошка: 96-97%Ni, 0,5-0,7%Al, 0,7-0,8%Si, 0,6-0,7%Co, 0,4-0,8%Fe, 0,04-0,08%Mn. Частицы имеют неправильную округлую форму размером от 0,315 мкм (1%) до 0,045 мкм (11%). Насыпная плотность 2,9 г/см³. Микротвердость 1140-1150 МПа.

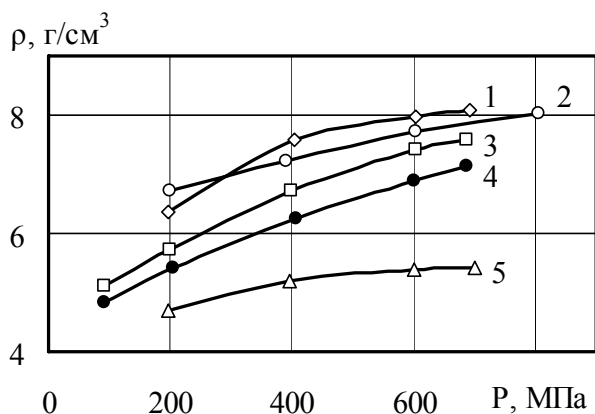


Рис. 1. Уплотняемость: 1 - медный порошок после отжига; 2 - медный порошок до отжига; 3 - ПМС-В ГОСТ 4960-75; 4 - порошковая смесь состоящая из 89% Cu, 10% порошка из отходов аккумуляторов и 1% графита; 5 – порошок на основе никеля из отходов аккумуляторов

Порошок на основе никеля содержит упрочняющие фазы, образующиеся при его изготовлении с применением термической обработки, следствием чего является высокая микротвердость. Поэтому при высоких давлениях прессования плотность порошка примерно в 1,6 раза меньше, чем медного. Уплотняемость медного порошка уменьшается при добавлении

в него порошка на основе никеля и графита в 1,2 раза в сравнении с чистым медным порошком.

Порошок на основе никеля из отходов аккумуляторов совместно с медным порошком применен для изготовления деталей из медноникелевых бронз.

В последнее время все большее внимание уделяется получению порошка из шлифовальных шламов. Шлифовальные шламы, образующиеся при изготовлении деталей из легированных сталей, содержат дорогие легирующие элементы такие, как хром, молибден, кремний, никель, вольфрам и поэтому они являются ценным сырьем для получения новых видов продукции. Разработана технологии переработки шламов стали 40X10C2M, образовавшихся при шлифовании автомобильных клапанов, в порошок, исследованы его технологические свойства и показана возможность использования для изготовления деталей методами порошковой металлургии.

Шлифовальный шлам стали 40X10C2M содержит 70% металла, 10% неметаллических фракций (продуктов разрушения абразивного инструмента при шлифовании) и 20% смазочно-охлаждающей жидкости. Более 10-15% шлама – конгломераты, которые представляют собой окисленные металлические и неметаллические частицы, сцементированные смазочно-охлаждающей жидкостью (СОЖ). Металлографическими исследованиями установлено, что металлическая часть состоит из стружки различных форм: тонкой вьюнообразной, вытянутой, изогнутой (саблевидной) и в виде осколочных частиц. Средние размеры стружки следующие: вьюнообразной – толщина 0,015-0,110 мм, длина 0,5-2,5 мм; вытянутой – толщина 0,006-0,025 мм, длина 0,05 – 0,2 мм, осколочных частиц – 0,015-0,110 мм.

Согласно разработанной технологии, на первом этапе шлам подвергается обработке в течение 0,5, 1,0 и 2,0 часа в шаровой мельнице с измельчающими телами в горячей воде (температура 60 – 80°C, количество воды 2 – 3 л/кг шлама, масса шаров 4 кг на 1 кг шлама). В качестве измельчающей среды используются металлические шары из стали ШХ15 диаметром 25 мм. При такой обработке происходит разрушение конгломератов, частичное удаление СОЖ и масляных загрязнений, измельчение стружки. Мелкие абразивные частицы, представляющие собой продукт разрушения шлифовальных кругов, оказывают положительное влияние на скорость и качество процесса, усиливая истирание. Высокая микротвердость измельчаемых частиц способствует охрупчиванию. После отстаивания полученный продукт обрабатывается по приведенному выше режиму. Масло, скапливающееся на поверхности воды, отправляется на переработку, а вода повторно используется в технологическом процессе. Осадок (ржавчина) после сушки восстанавливается и добавляется в полученный порошок на конечной стадии. Химический состав полученного порошка представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав порошка из шлама стали 40X10C2M, %

C	Cr	Si	Ni, Mo,V	Fe	Нерастворимый осадок
0,85-0,87	9,4-9,6	2,1-2,17	следы	83,4-83,5	3,5-4,0

Порошок подвергали контрольным анализам. Исследовали гранулометрический состав, насыпную плотность, форму частиц на металлографическом микроскопе МИМ 7. Текучесть измеряли по углу естественного откоса свободно насыпанного порошка, т.к. при определении текучести по ГОСТ 20899-75 порошок не вытекает через калиброванное отверстие диаметром 2,5 мм, что регламентировано стандартом. Плотность утряски определяли путем утряски навески массой 50 г до постоянного объема. Испытания производили в мензурке с делениями путем непосредственного отсчета объема, занятого порошком. Утряску выполняли с помощью механического вибратора. Амплитуда колебаний составляла 3 мм, а

частота - 30 кол/мин. Уплотняемость определяли по ГОСТ 25280-82, а формуемость оценивали на тех же образцах по наличию трещин, которые фиксировали с помощью оптического микроскопа с увеличением $\times 150$.

После обработки в шаровой мельнице в течение 2 часов получен мелкодисперсный порошок, частицы которого имеют в основном сферическую и овальную формы. При обработке в течение 1 часа порошок состоит из сферических, овальных и осколочных частиц с преобладанием осколочных и овальных. Обработка в течение 0,5 часа не приводит к значительному изменению размеров частиц, которые в большинстве сохраняют вытянутую формы с отношением длины к ширине более чем 2:1.

Результаты определения гранулометрического состава представлены в табл. 2. Установлено, что с увеличением времени обработки возрастает количество мелкой фракции.

Таблица 2
Гранулометрический состав порошка

Время помола, час	Фракции, %, менее				
	0,05	0,063	0,01	0,16	0,2
1	21,5	30,8	30,7	12,3	4,6
2	35,5	56,6	5,5	1,6	0,6

Ситовой анализ порошка, обрабатываемого в течение 0,5 часа, не проводили, так как частицы имеют отношение длины к ширине более чем 2:1, что не удовлетворяет требованиям ГОСТ 18318-73. Насыпная плотность значительно возрастает с увеличением времени измельчения до 1,0 часа, а при дальнейшем увеличении до 2,0 часов повышается незначительно, достигая $2,2 \text{ г/см}^3$.

Уплотняемость порошка при давлении прессования 800 МПа оказалась низкой (рис. 2). Применение более высоких давлений прессования нецелесообразно, так как приводит к быстрому выходу из строя пресс-форм и требует мощного прессового оборудования.

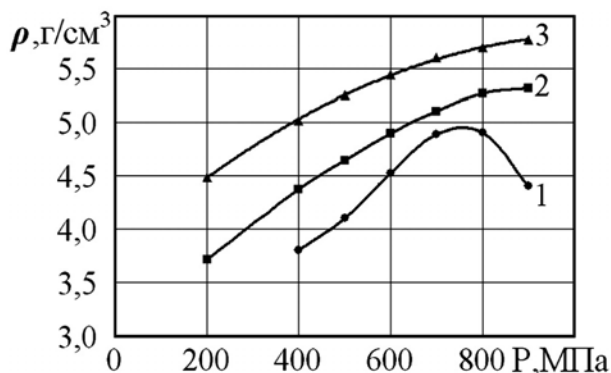


Рис. 2. Зависимость плотности образцов от давления прессования: 1 – порошок без добавок; 2 – с добавлением 0,8% стеариновомыклого цинка; 3 – с добавлением ПВС

Порошок имеет также низкую формуемость. При давлении прессования 200 МПа крошки прессовок из такого порошка при выталкивании из матрицы осыпаются, а при давлении 700 МПа на поверхности образцов появляются трещины.

Проведенные исследования показали, что порошок, полученный из шлифовального шлама стали 40Х10С2М, имеет низкие технологические характеристики. Для их улучшения необходимо применение различных технологических добавок, которые влияют на реологические свойства порошков, что приводит к изменению формуемости и уплотняемости. В качестве добавок использовали стеарат цинка и поливиниловый спирт (ПВС) [7].

Образцы из порошка с добавлением 0,8% стеарата цинка не имели видимых дефектов при прессовании в диапазоне давлений от 200 до 800 МПа. Еще более высокую формуемость имеют образцы, полученные из смеси порошка с 10% водным раствором ПВС, который доводили до кипения, охлаждали и смешивали с порошком в смесителе в соотношении 1:8 по массе (1% ПВС в пересчете на сухое вещество). При дальнейшем повышении давления на образцах также появляются трещины, что приводит к снижению плотности (рис. 2). Причем во всем диапазоне исследованных давлений максимальную плотность имели образцы из порошка, содержащего ПВС.

На рис. 3 показана уплотняемость порошков при давлении прессования 800 МПа, полученных при разном времени диспергирования. Наибольшая плотность ($5,6-5,8 \text{ г/см}^3$, что соответствует пористости примерно 23%) при отсутствии расслоений и трещин получена при прессовании порошка после обработки в течение 1 ч при смешивании его с поливиниловым спиртом, грануляции и сушки.

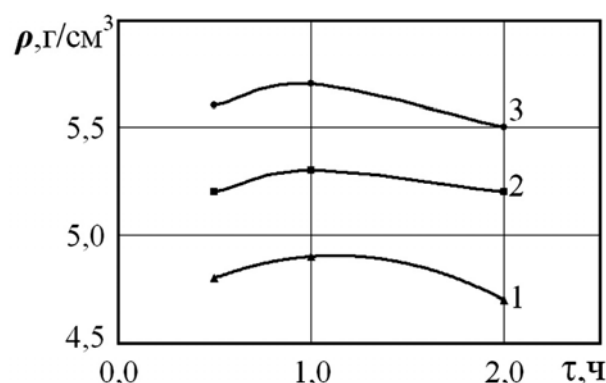


Рис. 3. Уплотняемость порошков при давлении прессования 800 МПа: 1 – порошок без пластификаторов; 2 – с добавлением 0,8% стеариновомыклого цинка; 3 – с добавлением 1% ПВС

При добавлении стеариновомыклого цинка, который является поверхностно-активной смазкой, значительно облегчается скольжение частиц порошка друг относительно друга, происходит их более плотная упаковка и, следовательно, повышается уплотняемость. Введение ПВС, который кроме того, что является хорошим смазывающим веществом, способствует лучшему межчастичному контакту, а, следовательно, уменьшению упругого последействия после выпрессовки, что не обеспечивает стеариновомыклого цинка [8].

Добавки оказывают заметное влияние на давление выталкивания прессовки из матрицы (рис. 4). Образцы после выталкивания из матрицы сохраняли свою форму, не имели трещин, расслоений и других дефектов. Наименьшее значение силы выталкивания получено на образцах, содержащих стеарат цинка, что объясняется его смазывающим воздействием.

Введение технологических добавок также влияет на величину упругого последействия, которое при давлении прессования 700 МПа составило: для порошка без добавок – 0,93%, при введении стеарата цинка – 0,52%, при введении ПВС – 0,39%.

Введение ПАВ и ПВС оказывает положительное влияние на технологические свойства порошка: повышается текучесть, насыпная плотность и плотность утряски, что приводит к росту уплотняемости (табл. 3 и 4).

Прочность прессовок определяли испытаниями цилиндрических образцов на диаметрально сжатие (Бразильский тест), которое проводили на универсальной испытательной машине Р-10.

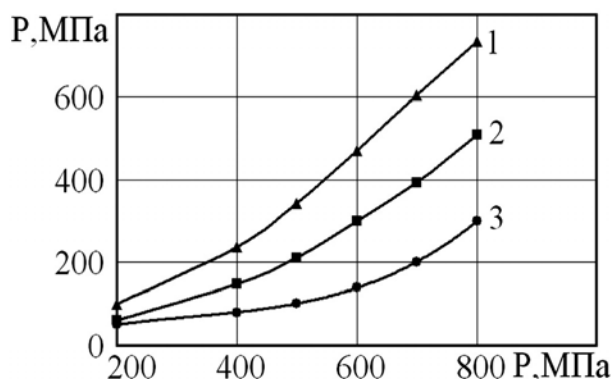


Рис. 4. Зависимость давления выталкивания от давления прессования: 1 – порошок без добавок; 2 – с добавлением 0,8% стеариново-кислого цинка; 3 – с добавлением ПВС

Таблица 3

Угол естественного откоса порошков

Материал	Время диспергирования, час		
	0,5	1	2
Порошок из шлама стали 40X10C2M	39°	35°	41°
С добавлением 0,8% стеариново-кислого цинка	32°	30°	34°
С добавлением 1 % ПВС	30°	28°	31°
Железный порошок ПЖ–3М	27°		

Таблица 4

Плотность утряски порошка, полученного из шлама стали 40X10C2M, г/см³

Материал	Время диспергирования, час		
	0,5	1	2
Порошок из шлама стали 40X10C2M	2,3	2,5	2,8
С добавлением 0,8% стеариново-кислого цинка	2,4	2,7	2,9
С добавлением 1% ПВС	2,5	2,6	2,8

Предел прочности при испытании образцов на диаметрально сжатие рассчитывали по формуле:

$$\sigma_B = \frac{2P_{max}}{\pi Dh},$$

где P_{max} - максимальная нагрузка, прилагаемая к образцу, Н;

h - толщина образца, мм.

Прочность прессовок, определенная по Бразильскому тесту, зависит от наличия добавок. Прессовки из чистого порошка имеют $\sigma_B = 22,2$ МПа, с добавкой 0,8% стеарата цинка 20,8 МПа, с добавкой 1% ПВС – 22,6 МПа.

3. Обсуждение результатов

Технологический процесс изготовления деталей из порошковых материалов состоит из следующих операций: получение пористых заготовок холодным прессованием, спекание, последующая штамповка, термические операции для достижения заданных физико-механических и эксплуатационных свойств изделий. При этом себестоимость изготовления деталей в первую очередь определяется свойствами исходного порошка и затратами на его производство. Исследование физико-механических свойств полученных порошков, гранулометрического состава, химический анализ порошков показали возможность обработки таких материалов давлением. Порошковая медь имеет свойства близкие к свойствам медного порошка. Отличительной чертой порошка на основе никеля является его высокая микротвердость, что дает возможность использовать его для получения антифрикционных материалов. Порошковая сталь полученная из шлифовального шлама содержат такие ценные элементы как хром, никель, молибден может быть применена для деталей, работающих в условиях абразивного износа без значительных ударных нагрузок.

4. Заключение

Представлена технология переработки отходов медных проводников тока в порошок, который имеет удовлетворительный гранулометрический состав и технологические свойства и может применяться в качестве исходного материала для деталей машиностроения. Исследование свойств порошка, полученного технологией переработки отходов щелочных аккумуляторов, показало, что порошок имеет высокую микротвердость, поэтому его можно рекомендовать для применения в качестве лигатуры при получении антифрикционных материалов на основе меди. Представлена технология переработки шлифовального шлама жаропрочной стали 40X10C2M в порошок. Полученный порошок при добавлении 1% поливинилового спирта обладает удовлетворительными свойствами и рекомендуется для изготовления деталей методами порошковой металлургии.

5. Литература

1. Кипарисов С.С., Падалко О.В., Левинский Ю.В. и др. Ресурсосберегающий и природоохранный потенциал порошковых материалов и технологий: реализация в сфере переработки вторичных ресурсов // Порошковая металлургия. – 1993. - №6. – С.1-4.
2. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. – М.: Стройиздат, 1990. – 352 с.
3. Резник С.В., Калинин Д.Ю., Шуляковский А.В. Прогрессивные термические технологии переработки бытовых отходов и промышленных отходов стекла // Передовые термические технологии и материалы: Труды международного симпозиума. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. – Ч.1. – С.21-25.
4. Спосіб одержання порошку міді: Патент на винахід 64966 А. Україна / Раев С. С., Рябічева Л.О., Циркін А.Т., Нікітін Ю.М. Опубл. 15.03.04. Бюл. №1. – 3 с.
5. Кипарисов С. С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. - М: Металлургия, 1991.- 468с.
6. Газогенератор. Патент на винахід 11201 А. Україна / Циркін А. Т, Ковалівський О. В., Белошицкий М.В. та ін. Опубл. 15.12.05. Бюл. №12. – 3с.
7. Косторнов А.Г. Материаловедение дисперсных и пористых металлов и сплавов. В 2-х томах. Киев: Наукова думка, Т1, 2002. - 569 с.
8. Рябічева Л.А., Скляр А.П., Белошицкий Н.В. Экспериментальное исследование подготовки и прессования металлоабразивного шлама стали 40X10C2M // Ресурсозберігаючі технології виробництва та обробки тиском матеріалів у машинобудуванні: Зб. наук. пр. – Луганськ: Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2005. – С. 136-140.