

**«Шихта з алмазами»**

**Нова технологія зміцнення покриттів з  
використанням вторинної сировини**

2020

## ЗМІСТ

Вступ.....	3
Розділ 1. Методологія досліджень.....	5
Розділ 2. Одержання та підготовка детонаційної шихти до використання для модифікування покриттів.....	7
Розділ 3. Дослідження впливу модифікування на структуроутворення та властивості покриттів.....	16
Висновки.....	23
Список використаної літератури.....	25

## ВСТУП

**1. Актуальність теми.** В останні роки при відновленні зношених деталей використовують різні методи нанесення покриттів з використанням їх модифікування домішками, які підвищують фізико-механічні властивості. Такі модифікуючі домішки використовують і для підвищення зносостійкості деталей у спраженнях, додаванням їх до мастил різних типів. Найбільш ефективними для використання модифікаторів у цих напрямках є нанодомішки алмазної фракції, але вони висококоштовні та потребують розробки методів їх введення для рівномірного розподілу в рідкому розчині металу. При застосуванні цих підходів важливим є вибір типу домішки, розробка технологічних параметрів їх введення з мінімальними витратами для забезпечення необхідних властивостей. У зв'язку з цим, розробка економічних методів, які спрямовані на застосування в якості модифікуючої суміші вторинної сировини, одержаної від утилізації боєприпасів, може бути віднесена до важливих та актуальних напрямів досліджень.

**2. Методи досліджень.** При проведенні досліджень широко використовували сучасні методи аналізу структури, механічних та експлуатаційних властивостей покриттів. Для цього застосовували металографічний, мікрорентгеноспектральний аналізи, оцінку твердості, мікротвердості, оцінювали зносостійкість. На основі удосконаленої оптико-математичної оцінки зміни фазового складу виявляли ступінь неоднорідності впливу модифікуючих домішок на рівень якості відновленого шару. Ефективне використання детонаційної шихти від утилізації боєприпасів досягали на основі її аналізу за хімічним складом, фракцією та способу підготовки до використання (розподіл на магнітну та немагнітну фракції).

**3. Наукова новизна отриманих результатів.** На основі детального аналізу детонаційної шихти, одержаної від утилізації боєприпасів, встановлено її склад, та фракції, які доцільно використовувати у різних технологічних процесах: ливарному, при відновленні деталей наплавленням, залікуванні дефектів, що дозволило розробити підходи поділення її компонентів з визначенням ефективності використання для різних напрямів до 15-56%.

Новизна розробок захищена патентом України.

**4. Практичне значення отриманих результатів.** На підставі експериментальних та теоретичних досліджень надані рекомендації по підбору боєприпасів для утилізації та можливості їх використання як вторинної сировини для модифікування покриттів, а також метод їх розподілу за фракціями та складом.

Розроблені технології модифікування покриттів пройшли випробування в умовах промислових виробництв, порівняльних стендових іспитах.

**5.** При виконанні розробок може ефективним бути, менш витратною технологія використання вторинної сировини з алмазною фракцією детонаційної шихти від утилізації боєприпасів для модифікування покриттів наплавленням, що відновлюються. Згідно літературних джерел аналізували вплив вуглецевмісних домішок нано - та дисперсних алмазів.

Це дозволило виявити не тільки вплив їх на структуроутворення металу, а й визначити оптимальний спосіб одержання та їх властивості, параметри технологічного процесу використання.

Розглянуті літературні джерела, що стосуються одержання алмазної фракції різними методами.

До таких технологічних процесів одержання алмазного порошку відносяться методи: детонаційний, динамічний та статичний. Як показано аналізом найбільш ефективним є детонаційний метод, який забезпечує формування нано- та дисперсних алмазів без вмісту графітної фази. Цей фактор забезпечує стабільність цієї фази.

Аналізом встановлено, що поверхня детонаційних алмазів є дуже активованою, та вони при виробництві на повітрі, або у вологому середовищі покриваються кисневими плівками.

При використанні таких нано- та дисперсних порошоків алмазної фракції виникає проблема їх агрегування при введенні в рідкий розчин. Та це є одним із завдань по використанню таких домішок при модифікуванні.

Використання домішок алмазної фракції є дуже витратною технологією, тому важливим є пошук нових технологій одержання такої домішки зі вторинної сировини, наприклад, при утилізації боєприпасів.

## Розділ 1. Методологія досліджень

На першому етапі досліджень вивчили одержуваний продукт від утилізації спеціально підібраної сировини (патронів). Підібрали необхідний для випробувань розмірний та хімічний склад. Це дозволило провести розподіл шихти на магнітну, не магнітну та і змішану фракцію. Після спеціальної підготовки (розподілу за типами, фракціям) використовували не магнітну дрібну шихту, яка складається з нано- і мікроалмазів, графіту, міді та заліза. Рис 1.



Рис. 1 Зовнішній вигляд розподіленої по фракціях шихти

Оскільки така шихта складається з різних фракцій, то на першому етапі досліджень необхідно було зіставити вплив кожної фракції (нано- і дисперсної), щоб прогнозувати можливий ефект від такого модифікування при використанні вторинної сировини.

Таблиця. 1.1 Хімічний склад основних компонентів утилізованої та поділеної за фракціями сировини.

Тип фракції	Хімічний склад фракцій, %		
	C	Fe	Cu
Дрібна магнітна	2,87-4,5	31,15	6,10
Дрібна не магнітна	3,37-3,43	2,9	3,14
Найбільша за розміром (змішана)	4,65-8,1	3,15	3,69

Запропоновано методику досліджень по використанню детонаційної шихти від утилізації боєприпасів, яка базувалася на попередньому вивченню впливу її основних вуглецевмісних компонентів нано- і ультрадисперсних алмазів, для визначення вмісту компонентів модифікуючої домішки, а також найбільш її ефективною за розміром фракції. Такі порівняльні дослідження проведені на основі оцінки впливу різних фракцій алмазів, отриманих детонаційним методом.

Для встановлення характеру і властивостей, одержуваних при модифікуванні відновлюючих покриттів наплавленням, аналізували вплив різних фракцій шихти алмазів (нано та мікро), спосіб їх введення і вплив на структуру, в тому числі, і перехідного шару. Особливу увагу приділяли формуванню дрібного зерна, ступеню неоднорідності розподілу включень зміцнюючої фази з оцінкою зміни мікротвердості.

При відновлюванні деталей наплавленням вивчали зміни структури при модифікуванні різними методами: нанесенням шлікерного покриття і дозованого спільно з дротами Св-08Г2С і ER-321 на вуглецеві і низьколеговані сталі, що дозволяє зробити висновки щодо використання найбільш ефективного процесу.

Використання детонаційної шихти від утилізації боєприпасів проведено на основі розподілу її на складові: дрібну магнітну та не магнітну, велику за розмірами фракції. У дослідженнях використовували не магнітну складову, яка становить 3,37-3,43%С. Її вводили в рідку ванну після спеціальної підготовки.

## РОЗДІЛ 2. ОДЕРЖАННЯ ТА ПІДГОТОВКА ДЕТОНАЦІЙНОЇ ШИХТИ ДО ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ МОДИФІКУВАННЯ ПОКРИТТІВ

Боєприпаси після їх виготовлення на військових підприємствах і проведення спеціальних випробувань підлягають зберіганню на складах, сховищах, і арсеналах. При цьому призначається гарантійний термін зберігання, протягом якого забезпечується збереження їх технічних характеристик і бойових властивостей. В процесі зберігання здійснюється контроль якісного стану і регламентні роботи, в тому числі, ремонт боєприпасів, пов'язаний з видаленням корозії на металевих поверхнях корпусів, заміною змазки, а також ремонтом дерев'яної упаковки і ін. Списані боєприпаси вимагають більш ретельного контролю при подальшому зберіганні. Терміни контрольних випробувань скорочуються, підвищується трудомісткість регламентних робіт, необхідні більш кваліфіковані спеціалісти для обслуговування. Тому витрати на зберігання списаних боєприпасів зростають. При цьому, терміни подальшого зберігання стають невизначеними. Якщо наприклад, списана техніка може зберігатися досить довго і практичний збиток від цього невеликий, так як цінність представляє, тільки метал і витрати на його зберігання не великі, то боєприпаси не можна залишати без надійної охорони, організованою протипожежною службою, системи контролю якісного їх стану [1].

Попередні оцінки показують, що витрати на зберігання списаних боєприпасів можуть збільшитися на 10-20% в порівнянні з тими, у яких термін придатності не закінчився.

Таким чином, зменшення запасів боєприпасів за рахунок списання їх частини, що відслужила гарантійний термін зберігання, не тільки не скорочує, а навпаки, збільшує витрати на зберігання. Це відноситься, як до окремого виду боєприпасів, так і до системи їх зберігання в цілому.

Проведені дослідження спрямовані на аналіз типів боєприпасів і способів їх утилізації з простроченим терміном зберігання, встановлення їх можливого хімічного складу одержуваної шихти і її розподілу на фракції з подальшим використанням для підвищення якості виробів при їх виробництві та відновленні.

Випалювання пороху і спалювання боєприпасів проводиться на спеціальних майданчиках, розташованих не ближче 1,5 км від складів, житлових та інших будівель. Для цього майданчик в радіусі 25 м розчищають від сухих дерев, кущів, сухої трави і обкопують канавою глибиною 0,25 м і шириною 0,5 м.

Спалювання пороху проводили в металевому бункері об'ємом 1 м<sup>3</sup>. Бункер має надійні кришки з завантажувальними вікнами. Для спалювання боєприпасів і випалювання пороху в кришці і бічних стінках бункера є отвори діаметром 6 мм через кожні 50 мм. Такі отвори роблять і на дні бункеру для стікання компонентів з низькою температурою плавлення. Бункер надійно встановлюють на ніжки.

Розвантаження бункеру після утилізації проводили тільки після припинення горіння і розривів патронів, а також повного його охолодження. Шихту, отриману після випалювання пороху з патронів стрілецької зброї, очищували від золи, сортували за родом металу, перевіряли на безпечність і повноту згоряння пороху, спрацьовування капсулів.

Виконано дослідження по отриманню детонаційної шихти, яка може бути використана як для модифікування рідкого металу при відновлюванні виробів наплавленням, так і введення її в різні мастила для підвищення експлуатаційної стійкості сполучень.

Для утилізації використовували 12,7 мм патрони зі звичайною кулею, термін зберігання яких закінчився, відповідно до чинної нормативної документації.

Патрони утилізували шляхом спалювання при нагріванні до температури їх детонації з доступом кисню без додавання допоміжних детонаційних речовин [2].

Підготовку шихти до використання для модифікування проводили з урахуванням поставлених завдань та її ефективного застосування. У даній роботі досліджували можливість використання такої вторинної сировини для модифікування при відновленні деталей наплавленням зі спеціальним її введенням [3-4].

Сутність процесу полягала у тому, що не магнітну частину шихти додатково

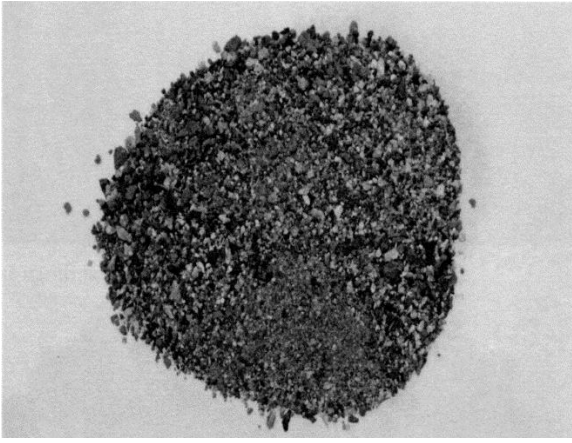


подрібнювали та в процесі розділення між типами її періодично відокремлювали від частинок магнітної складової, знову просівали і заново подрібнювали. Чим тонше порошкова фракція, тим ефективніше відбувається процес модифікування. Відомо, що алмазна фракція не розчиняється при температурах наплавлення електродуговим методом (1500-1600 °С) і вона осідає на границю: відновлюваний шар – основа. Це призводить до порушення суцільності з'єднання, сприяє формуванню тріщин, викришуванню при експлуатації виробів, які піддають реновації [5-6].

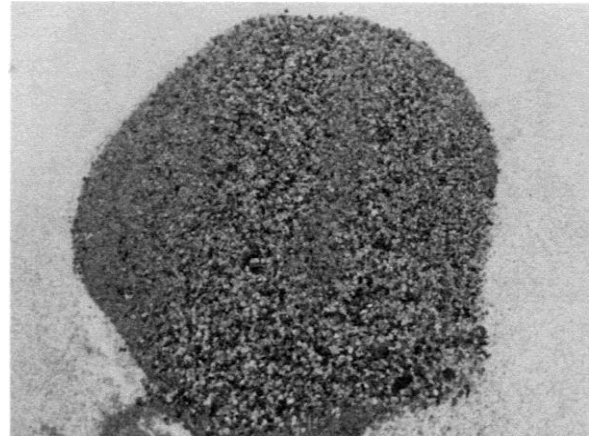
Проведеними експериментами було встановлено, що шихту, отриману від утилізації боєприпасів методом детонації дрібну шихту можливо поділити за фракціями та складовими при наступних обробках: на магнітну (відділюється фракція, яка містить оксиди заліза), та не магнітну. На першому етапі ці фракції одержували просіванням через сито (відділюється дисперсна та нано-вуглецьвмісні фракції і частково мідний порошок та інші сполуки) і залишається грубіша сфероїдізована фракція, яка за даними хімічного аналізу містить мідь, вуглець і залізо.

Велика фракція складається з таких же компонентів С, Fe, Cu і може бути використана при плавленні металу для його модифікування у металургійних процесах. Такий розподіл шихти дозволяє використовувати отриману вторинну сировину для зміцнення при відновленні покриттям різних виробів з чорних і кольорових металів. Дрібна та крупна фракції також можуть бути використані у вигляді модифікуючої шихти при плавленні і кольорових металів.

Аналізом встановлено, що магнітна шихта має вуглець, який знаходиться у вигляді алмазних включень (частіше дисперсних) і це при відновленні деталей буде сприяти подрібненню зерна, підвищенню твердості і зносостійкості. На рис.3.1 наведено різні поділені фракції детонаційної шихти.



а – магнітна дрібна фракція



б – не магнітна дрібна (дисперсна)



в – велика за розміром суміш магнітна та немагнітної фракцій

Рис. 3.1 Детонаційна шихта від утилізації 12,7 мм патронів зі звичайною кулею (суміш різних фракцій)

Виконано дослідження по отриманню детонаційної шихти, яка може бути використана як для модифікування рідкого металу при відновлюванні виробів наплавленням, так і введення її в різні мастила для підвищення експлуатаційної стійкості спряжень.

Для утилізації використовували 12,7 мм бойові патрони зі звичайною кулею. З долею таких боєприпасів при утилізації 99% та 1% - освітлюючих.

Теоретична оцінка формування зерен конгломерата шихти.

В останні роки особливу увагу у створенні нових технологій приділяється використанню нанотехнологій. Їх застосовують в різних галузях виробництва. В машинобудуванні нанотехнології використовують для зміцнюючих покриттів при

виробництві деталей, а також їх відновленні в процесі експлуатації. Для цього ефективно використовують різні модифікуючі присадки окисників, карбідів, нітридів, алмазів. Такі присадки є дорогими в виробництві, технологічний процес їх виробництва та зміцнення є економічно недоцільним. Виходом з цього може бути пошук нових присадок за рахунок використання вторинної сировини.

Особливу увагу приділяють матеріалам що містять алмазну фракцію, яка змінює умови кристалізації металу та його властивості.

У зв'язку з цим, метою досліджень є вивчення можливого використання детонаційної шихти від утилізації боєприпасів з отриманням алмазної фракції на основі аналізу її складу по конгломерату зерен.

Зерна конгломерату, формуються при циклічній детонації, істотно відрізняються від аналогічного матеріалу, отриманого однократним вибухом. Багатократна деформація сприяє подрібненню зерен та їх складових і одночасно – з'єднує. В ряді випадків такі фази в з'єднаннях зміцнюються і це залежить від складу зерен (м'які, тверді). Як було встановлено, алмазна фракція шихти дуже активна до взаємодії з киснем і формує з'єднання з цим компонентом. Тому алмазна фракція частіше знаходиться в центрі зерен, а її покривають кисневовмісними влученнями. У випадку якщо вони пластичні, то при циклічній детонації порушується їх цілісність, а – в не пластичних, які швидко охолоджують алмазні влучення та захищають їх від подріблення, формуються тільки у вигляді конгломератної форми (рис. 1).

Перед тим як оцінити фазовий склад зерен шихти, детально аналізували відомі літературні джерела для отримання уяви про можливі фазові з'єднання по виявленим методам мікрорентгеноспектральним аналізом компонентів (табл. 1).

Із наведених даних видно, що такий компонент як хлор, з'єднується з міддю, алюмінієм, магнієм та барієм.

Кисень покриває алмазну фракцію та утворює з'єднання з окислами заліза, міді, магнію, цинку, свинцю.

Тверду порошкову фракцію формують з'єднання  $ZnH_2$ ,  $BaSO_4$ , та  $Ba_2Pb$ . Найбільш твердими є окисли заліза.

Саму високу температуру плавлення мають окисли  $Al_2O_3$  (2015-2030<sup>0</sup>C) і вони утворюють неметалеві включення.

Таблиця 1. Можливі фази, які можуть формуватися в зернах детонаційної шихти

Компонент шихти	Можливі фази, або з'єднання
Fe	FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeC, Fe <sub>2</sub> C, Fe <sub>3</sub> C, FeP, Fe <sub>3</sub> P, FeS, Fe
Cu	CuCl, CuO, Cu
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlCl
Mg	MgO, MgCl <sub>2</sub>
Zn	ZnO, ZnH <sub>2</sub> (кристали)
Ba	BaCl, BaH <sub>2</sub> ; солі BaSO <sub>4</sub> та BaNO <sub>3</sub> , BaC <sub>2</sub> , BaPb, Ba <sub>2</sub> Pb (кристали)
Pb	PbO <sub>2</sub> , Pb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , PbO <sub>3</sub> , PbO <sub>4</sub> , PbCl <sub>4</sub>
C	Кисень покриваючий алмази
Cl	Всі можливі з'єднання наведені вище

Статичним локальним спектральним аналізом конгломератів зерен встановлено, що вони складаються з компонентів: кисню, вуглецю, хлору, алюмінію, магнію, міді, цинку, барію, свинцю і середній їх локальних вміст складає, %: 0,98 Fe; 4,4 Cu; 11,7 Al; 7,7 C; 6,08 Ba; 4,4 Mg; 7,6 Cl; 45,2 O<sub>2</sub>. Однак, при ввведенні такої модифікуючої домішки в покриття при наплавленні, її доля складає всього 5-7% від електроду [7].

При перерахунку на долю доданої домішки основними з них є, %: 0,7 Al, 2,56 O<sub>2</sub>, 0,46 C, 0,26 Cu, 0,45 Cl, 0,36 Ba та 0,21 Mg. Через це, повертаючись до таблиці 1., можна очікувати, що в якості окисників в формуємих конгломератах шихти можуть бути з'єднання з Pb, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZnO і кисень, покриваючий алмазну фракцію.

Для отримання уяви про розподілення різних комбінацій окисників та окремих фаз в конгломераті використовували оптико-математичний метод оцифрування

металографічних зображень формуємих фігур.

Оцінку проводили за методиками заснованих на гідродинамічних аналогіях з використанням рівняння Нав'є-Стокса, враховуючого дисипацію енергії, дифузійні процеси і ступінь неоднорідності структури – металографічним зображенням.

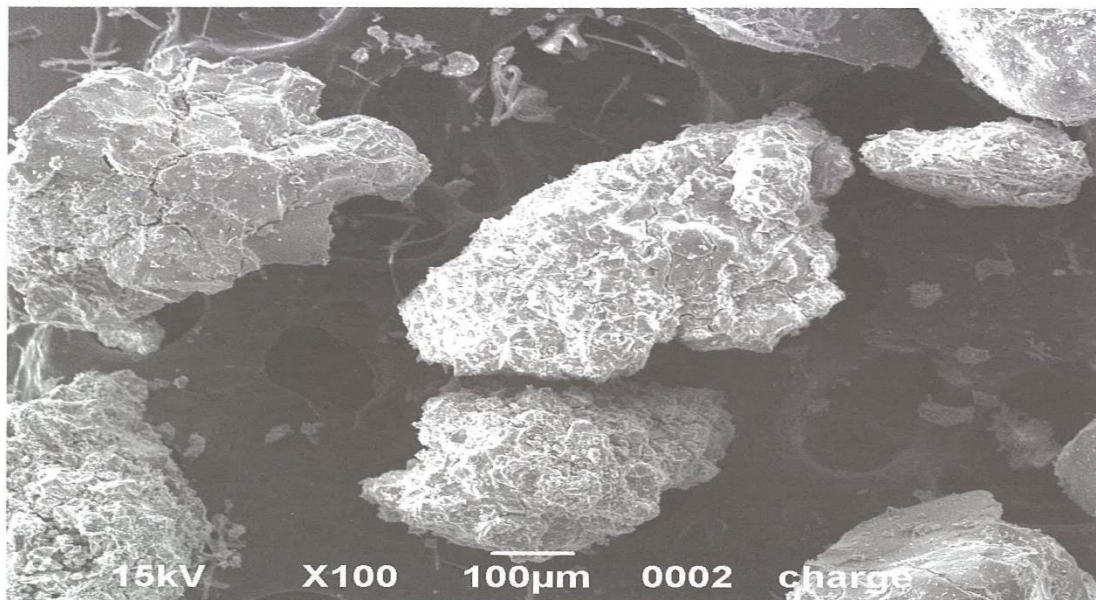


Рис. 1. Зрошені зерна конгломерату

Аналіз цих зображень мікроструктури проводили і оптико-математичним методом за обчисленими значеннями в цифровому форматі bmp, шляхом сканування зображень, згідно осередку розміром  $3 \times 3$  пікселя. Умовні кольори оцінювали в кожній точці координати такого осередку матриці.

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} c_{i-1,j-1} c_{i-1,j} c_{i-1,j+1} \\ c_{ij-1} c_{ij} c_{ij+1} \\ c_{i+1,j-1} c_{i+1,j} c_{i+1,j+1} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Увесь інтервал можливих фаз складався з 255 кольорів (відтінків сірого) поділених на 16 інтервалів. В кінці різностороннього представлення  $C(x, y)$  – буде мати вигляд матриці  $C_{ij}$ .

$$L(x, y) = \frac{\Delta_C^2}{\Delta x^2} + \frac{\Delta_C^2}{\Delta y^2} = L_{x,y} = C_{i,j-1} + C_{i,j-1j} + C_{i,j+1} + C_{i+1,j} - 4c_{i,j} \quad (2)$$

Оцифровку матриці проводили шляхом послідовного сканування кожного пікселя осередку, задаючи його постійно середню точку –  $c_{ij}$  (i- номер рядка; j- номер

стовбця). Одночасно сії розглядали як код кольору в заданому цифровому форматі. Кінцево-різне уявлення лапласіану (характеризує дифузію) і для кожної точки аналізуємого фрагменту зображення має вигляд:

При цьому, крок на цифровому зображенні відповідав  $\Delta x = \Delta y = 1$ .

Детальному дослідженню піддавали групу зерен шихти і окремі конгломерати. Одночасно ступінь неоднорідності структури оцінювали з урахуванням щільності фрагмента по девергенції.

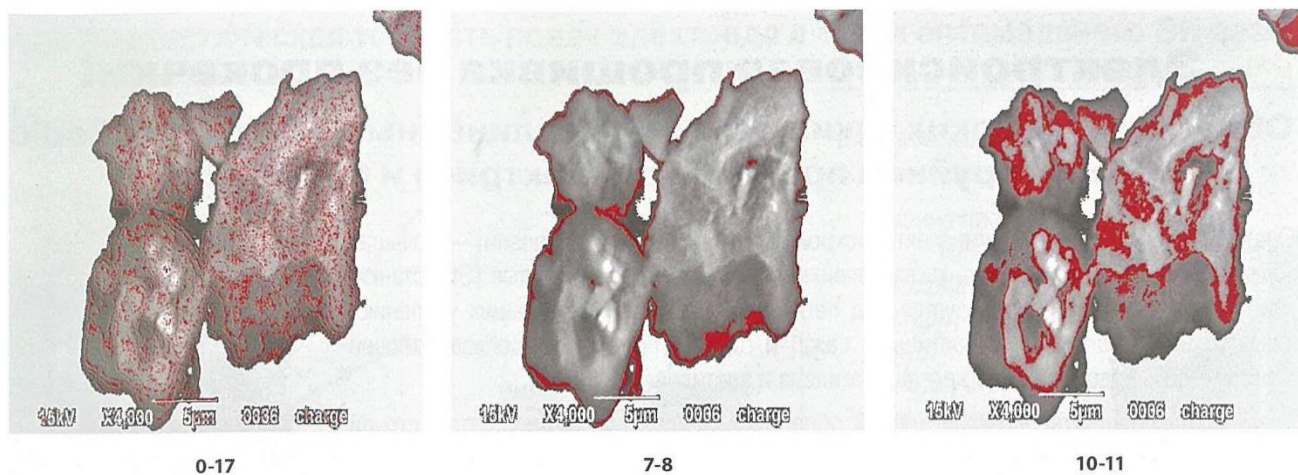


Рис. 2. Розподілення подвійних груп фаз за кольором, х5000

Оптико-математичний обробці піддавали наступні конгломерати зерен: загальне число зерен і два – окремих, всередині яких знаходяться роздроблені дисперсні алмази, розташовані в оболонці різних окислів.

Загально оцінюючи, треба відмітити, що сумарна їх оцінка виявила наступне. Доля фаз одного кольору складає 11,26%; подвійних з'єднань – 80,9%, потрійних – 6,19% та більше 4-6 з'єднань не перевищує 1,65%, що відповідає 0,81; 0,52; 0,22%.

Оцінити долю кожного конкретного з'єднання не являється можливим через формування їх різної товщини, що вносить похибку не тільки через велику локальність розподілення товщини таких з'єднань, аналізуємих зондом мікрорентгеноспектрального методу, а також і – оптико-математичним через зміну віддгінків на металлографічних зображеннях з цієї причини. Разом з тим, на основі проведених базових дослідів можна припустити, що одного кольору можуть бути дисперсні алмази, залізо, кристали цинку і компоненти утворюють солі. Подвійні

з'єднання – це окисли, які формуються в умовах використовуваного методу детонації.

Таблиця 2. Кількість подвійних складових з'єднань фаз

Поєднання кольорів	Частка з'єднань, %
6-7	5.08
7-8	6.42
8-9	12.64
9-10	18.91
10-11	20.36
11-12	20.25
12-13	11.20
13-14	3.21
15-16	1.23

Примітка: поєднання кольорів 1-5 не наводяться, оскільки описують підкладку, на якій розміщали шихту для проведення аналізу

Багатокомпонентні з'єднання аналізувати важко через їх малі долі і великих об'ємів математичного опису.

Враховуючи значний досвід використання такого методу оцінки фазового складу у сплавах, чавунах, сталях можна припустити походження при циклічній детонації фазової прекристалізації з формуванням  $\alpha$ -Fe, частка якої (колір 10) серед різних з'єднань максимальна (табл. 2)

З табл. 2 випливає, що максимальна частка з'єднань належить окислам з номерами інтервалів 8-9; 9-10; 10-11; 11-12 та 12-13.

В залежності від типу окислів вони розташовуються у вигляді дрібного порошка на зернах конгломерата, а окремі (більш великі) в не великій кількості тільки на алмазній фракції.

Різні окисли, оздоблюють алмазну фракцію гарно її виявляють, а деякі з них покривають зерна і розташовуються по границям конгломерата. В якості прикладу окремі поєднання кольорів 0-17; 7-8; 10-11 наведені на рис. 2.

Аустенітна фаза заліза входить і в немагнітну складову шихти.

Загальний аналіз порошка шихти у співвідношенні з'єднання фаз є близьким до приведеного вище середньому локальному аналізу зерен.

Локальний спектральний аналіз та оптико-математичний опис структуроутворення при дослідженні електронних фотографій при збільшенні  $\times 10000$  виявили інше розподілення фаз. Це стосується в першу чергу, їхньої більшої неоднорідності розподілення. При цьому відмічається чітке виявлення нових, які мають кольори (відтінки) більше 255 і, ймовірно, відносяться до потрійних, четвертних і т.д. з'єднанням.

Використання оптико-математичного методу опису структуроутворення зерен шихти в поєднанні з локальним мікрорентгеноспектральним аналізом і електронною мікроскопією дозволили оцінити локальну долю і склад компонентів в конгломераті шихти. Показано, що таке вторинна сировина крім алмазної фракції містить і модифікуючі компоненти, які плавляться при більш низькій температурі і будуть ефективні для подріблення зерна, зниження шкідливих домішок з додатковою рафінуючою дією на рідкий метал.

### **Розділ 3. Дослідження впливу модифікування на структуроутворення та властивості покриттів**

Детальний аналіз впливу на структуроутворення різних вуглецевмісних домішок показав, що незалежно від розміру їх фракцій модифікатори є ефективними. Найбільший внесок в подріблення зерен і формуванні хвилястої границі з основою при кристалізуванні вносять наноалмази. В детонаційній шихті від утилізації боєприпасів формується, як нано- так і дисперсні алмази, тому можна припустити те, що буде ефективно використання такого матеріалу для модифікування при відновленні деталей наплавленням.

Раніше виконані дослідження по зміцненню робочого шару при відновленні



деталей наплавленням, показали деяку перевагу використання наноалмазів для його модифікування.

Разом із тим, застосування наноалмазів є надто коштовною домішкою і тому може бути доцільним використання дисперсної, спеціально підготовленої і подрібленої не магнітної частки детонаційної шихти, одержаної при утилізації боєприпасів, яка в своєму складі містить нано- та дисперсні алмази.

Їх ефективний вплив визначається подрібненням зерна, підвищенням зносостійкості і міцності перехідного шару за рахунок неоднорідного осідання на дно рідкої ванни одиничних наноалмазів і формування «хвилястої» перехідної зони.

Для оцінки зміцнення та ефективності модифікування детонаційною шихтою, доцільно оцінити розподіл включень в зонах наплавлення і перехідного шару, щоб забезпечити підвищення необхідних показників міцності, твердості і зносостійкості виробів.

Для цього було небхіно:

- розподілити отриману шихту по фракціям, складу і запропонувати її для різних напрямів використання;
- оцінити розподіл компонентів, які були введені з наплавленням дроту і домішкою детонаційної шихти.

При наплавленні використовували немагнітну детонаційну шихту з максимальним розміром зерен до 20 мкм від утилізованих патронів, а у якості модифікуючої домішки - дріт ER-321 з формуванням на ньому шару для дозованого введення домішки. Такий дріт обраний в зв'язку з тим, що розглядали варіант деталей з нержавіючої сталі.

Локальним спектральним аналізом виявлено, що у нанесеному шарі (рис 4.2 спектри 1 і 4), вміст виявлених компонентів досить близький. Концентрації основних компонентів, що входять до складу наплавлювального дроту, в середньому складають %: 0,06C; 0,8Si; 1,7Mn; 19,0Cr; 9,0Ni; 0,6Ti. Відновлений наплавленням шар відрізняється однорідністю за розподілом вуглецю, кремнію, титану та алюмінію. У цьому шарі виявлена мінімальна частка сірки і міді. Незначні коливання характерні для розподілу марганцю (0,99-1,24%), що може бути

пов'язано з формуванням дисперсних неметалевих включень MnS (тільки в таких зонах виявлено вміст сірки, дорівнює 0,02-0,07%).

Аналізуючи дані розподілу компонентів в перехідній зоні, відновленого шару при підвищенні частки такої шихти, алмазна фракція осідає на границі розділу, майже повністю покриваючи її і, при цьому не формується хвиляста структура сплавлення. В порівняннях з концентрацією компонентів основи, відзначаються такі зміни: вуглець (рис. 3 зони аналізу 2 і 3) зростає на 30% в порівнянні з наплавленим шаром, що свідчить про підвищення осадження наноалмазів, які містяться в шихті, на дно рідкої ванни. Це також підтверджується і тим, що в цих зонах додатково виявлено кисень, концентрація якого досить близька 0,94-1,0%, а цей компонент покриває наноалмази, отримані детонаційним методом.

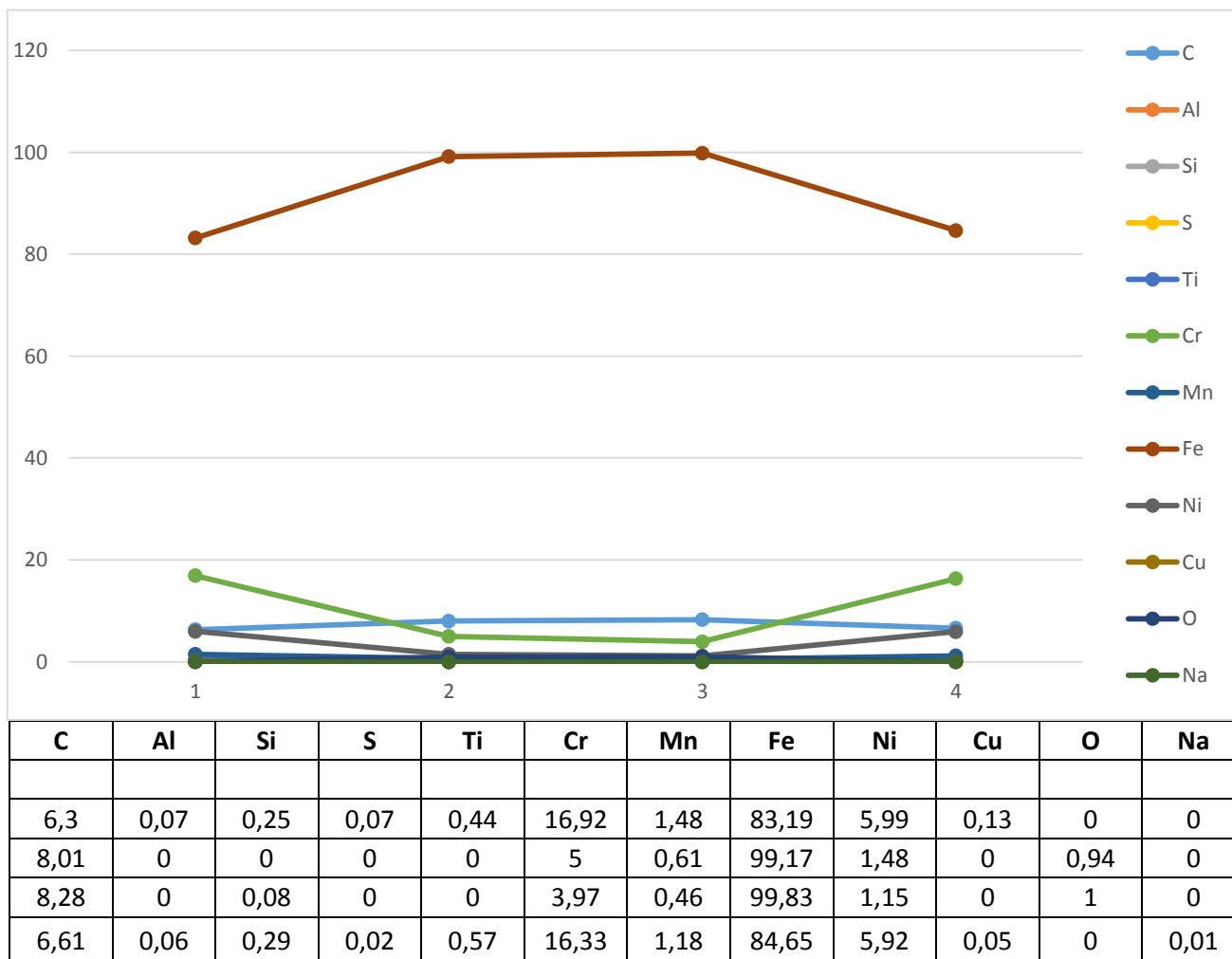


Рис. 3.1 Розподіл хімічних елементів у відновленому шарі і перехідній зоні

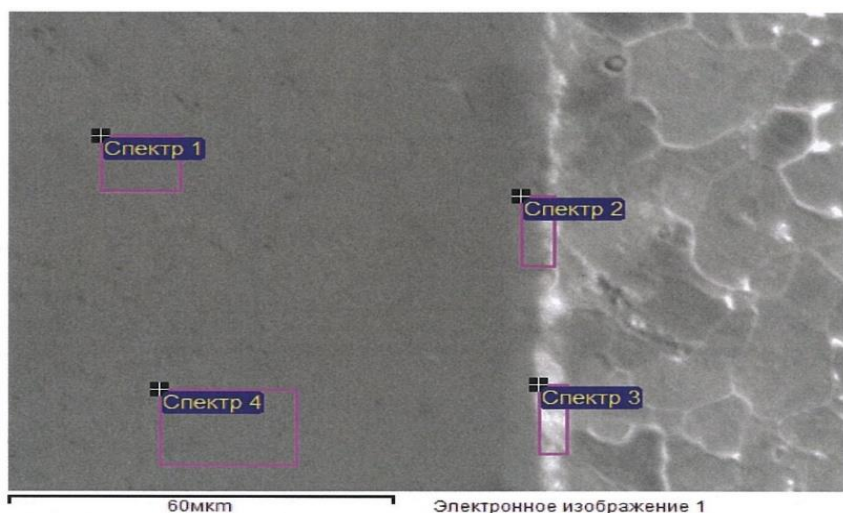


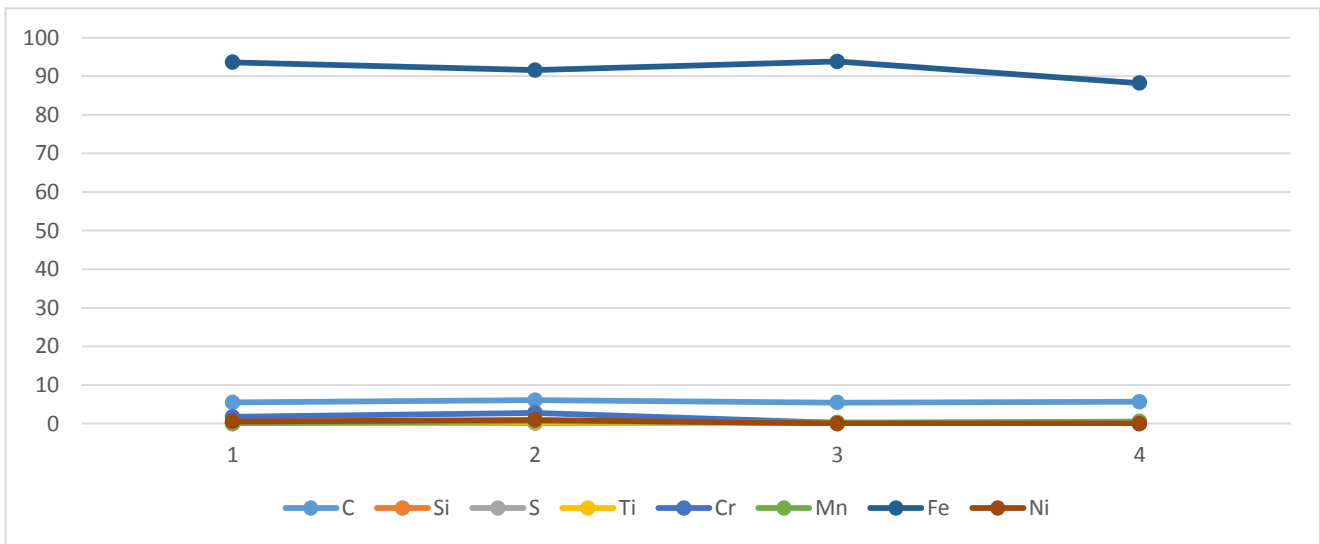
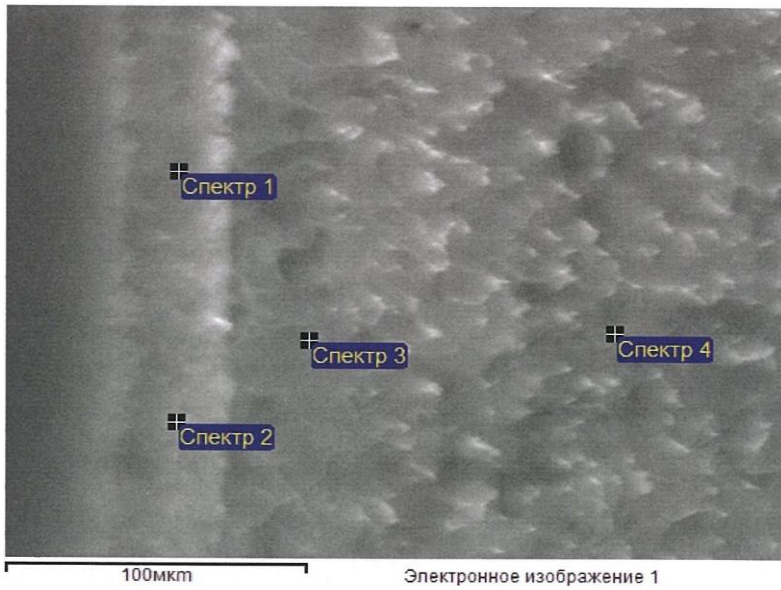
Рис. 3 Зони мікрорентгеноспектрального аналізу відновленого шару і перехідної зони при введенні детонаційної шихти 10-12% від частки дроту

Характерним для перехідного шару при оптимальних домішках такого модифікатора є зниження концентрацій хрому та нікелю, які не перевищують 5-10% від їх частки в наплавленому шарі (знижується до 3,97 і 1,15 відповідно). Разом із тим, їх концентрація вздовж перехідної зони досить однорідна. Наявність таких компонентів в перехідній зоні визначає їх дифузією при наплавленні, що забезпечує підвищену міцність зчеплення. У цій зоні знижується концентрація марганцю до 0,46% і кремнію до 0,08%. Їх частка визначається вмістом компонентів основного металу. Крім того, в перехідній зоні відсутні такі метали як алюміній, титан та мідь, які були в невеликій кількості внесені в наплавлений шар разом із дротом і модифікуючою шихтою.

На глибині 70 мкм від зони сплавлення концентрація хрому не перевищує 0,21%, а нікель відсутній, тобто на цій глибині вже повністю відсутні дифузійні процеси з основного металу. В основному металі (зона аналізу 4) додатково виявила лише кремній (0,09) і марганець (0,53%).

Статистичний аналіз наплавленої зони, а в ряді випадків і - перехідної, додатково виявив наявність натрію. Аналізом встановлено, що компоненти Na, O, Ti, Al, S розподілені нерівномірно, тобто не у всіх аналізованих зонах вони виявляються. У перехідній зоні відзначається збільшення частки вуглецю (в середньому, до 25%). Одночасно з'являється кисень до (1,1%), що підтверджує наявність дисперсних алмазів, які осідають.

Рис. 3.2 Аналіз структури і розподілу компонентів в зоні з відшаруванням основного металу в деталі



C	Si	S	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
5,48	0	0	0	1,76	0	93,62	0,55
6,05	0,04	0,13	0,32	2,79	0,57	91,59	0,94
5,42	0	0	0	0,21	0,24	93,83	0
5,65	0,09	0,12	0	0	0,53	88,23	0

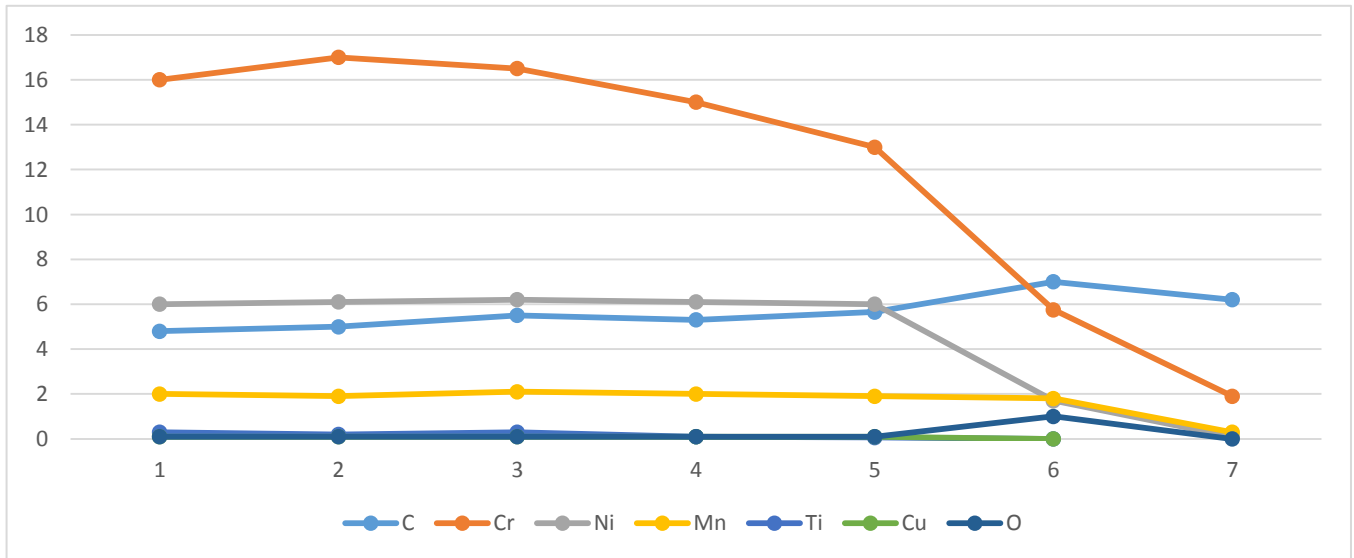
Рис. 3.3 Розподіл компонентів в спектрах

Аналіз дефектних зон при використанні не оптимальної домішки детонаційної шихти показав наступне.

Оптимальною концентрацією модифікуючої домішки детонаційної шихти є - 5-7% від загальної маси дроту, яка забезпечує незначну кількість осадження дисперсних алмазів на границю наплавної зони з основним металом деталі, що формує її хвилясту структуру і значно підвищує міцність зчеплення. Для

забезпечення такого ефекту здійснювали дозоване введення шихти в процесі наплавлення.

З наведеного рис 3.4 видно, що концентрація Cr, Ni, Mn досить рівномірна в наплавленому шарі і помітно знижується в перехідній зоні і основному металі.



<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Ti</b>	<b>Cu</b>	<b>O</b>
4,8	16	6	2	0,3	0,1	0,1
5	17	6,1	1,9	0,2	0,1	0,1
5,5	16,5	6,2	2,1	0,3	0,1	0,1
5,3	15	6,1	2	0,1	0,1	0,1
5,65	13	6	1,9	0,06	0,1	0,1
7	5,75	1,7	1,8	0	0	1
6,2	1,9	0,1	0,3			0

Рис. 3.4 Розподіл компонентів по перетину відновленого шару, перехідної зони і основного металу при оптимальних модифікуючих домішках

В цьому випадку перехідна зона становить 15-20 мкм. При цьому, наявність компонентів міді і наноалмазів забезпечують необхідний рівень експлуатаційних властивостей. При введенні шихти менше 5% від маси наплавленого дроту, виявлено формування перехідної зони з неоднорідною кристалізацією. Термоелектронною емісією (рис 4.7) встановлено, що в цьому випадку істотно знижується однорідність розподілу компонентів. Це, в основному, стосується хрому, титану, нікелю та вуглецю. У зонах з підвищеною концентрацією детонаційної шихти від утилізації боєприпасів, гальмується процес плавлення і на границі з



основним металом відбувається його відшарування (див. спектр 2, рис. 4.4 і 4.5). Це підтверджує і мінімальна концентрація хрому і нікелю в цій зоні.

Методом термоелектронної емісії (рис.4.7) підтверджено, що в інших (без дефектних) зонах покриття, компоненти C, Cr, та Ni розподілені більш рівномірно.

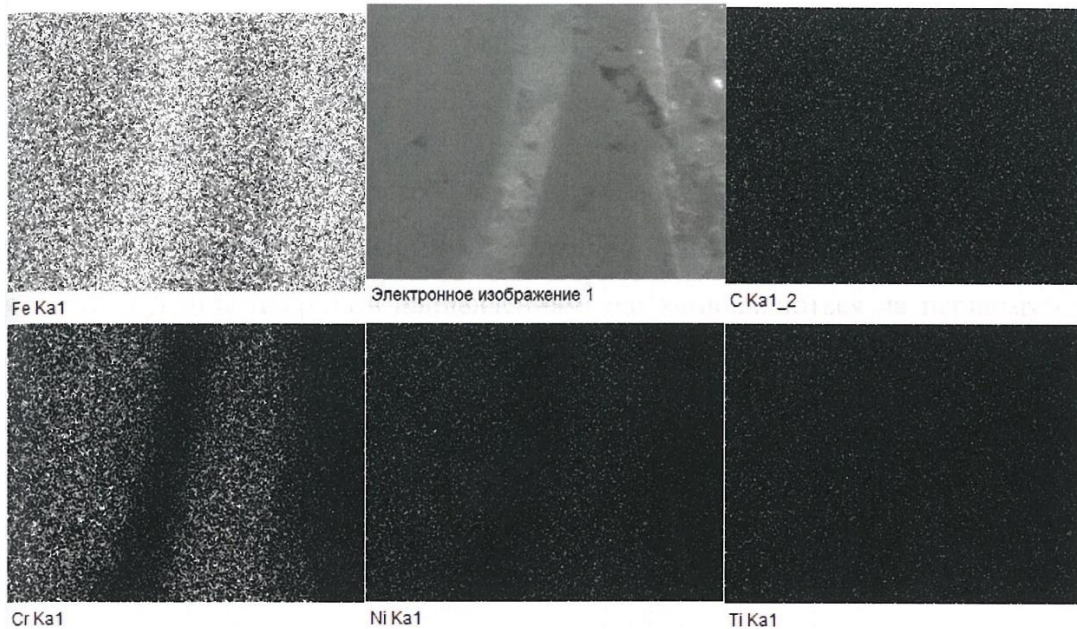


Рис. 3.5 Неоднорідність формування перехідної зони. Термоелектронна емісія; X100.

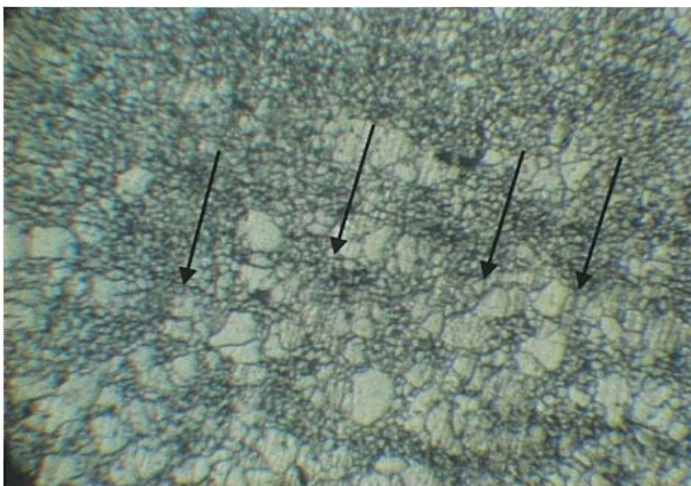


Рис. 3.6 Бейнітна мікроструктура наплавленого шару з використанням не магнітної дрібної фракції детонаційної шихти, X1000

На рис. 3.6 наведена мікроструктура наплавленого шару та перехідної зони з модифікуванням не магнітною фракцією детонаційної шихти від утилізації боєприпасів.

Чітко видно, що при оптимальній долі введення модифікуючої домішки границя розподілу формується хвилястою. Це забезпечує високу міцність зчеплення покриття з основою. У разі невикористання дозованого введення модифікуючої

домішки відзначається осадження дисперсних алмазів в рідкому розчині ванни. На її дно - границю осідає алмазна фракція з можливою появою тріщин і формуванням неоднорідної структури.

Виконано дослідження по модифікуванню відновленого шару введенням детонаційної шихти від утилізації боєприпасів, яка містить алмази різних фракцій. Дослідження проведені при відновленні деталей з наплавкою дротом марки ER-321 (легований 16,0-19% Cr, 5-9% Ni та 0,5-0-7% Ti).

Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом показано, що модифікуючі домішки не змінюють ліквідації компонентів в покритті при використанні різних за складом дротів (з модифікуючою домішкою та без неї).

Найбільший вплив введення домішок має на перехідну зону покриття - основний метал, а також спосіб її введення. Показана необхідність коригування частки домішки. Оптимальною є домішка в кількості 5-7% від частки дроту [8].

Порівняльні дослідження способів модифікування з нанесенням шлікерного покриття та дозованим введенням порошку спільно з дротом показали ефективність останнього. Такий підхід при використанні 5-7 % модифікатора забезпечив незначне осідання алмазних включень з формуванням хвилястої структури перехідного шару розміром 15-20 мкм. Це підтверджено мікрорентгеноспектральним аналізом.

Аналіз дефектних зон на границі покриття-основа показав, що характерний для покриттів без домішок та зі збільшеною їх часткою. У першому випадку формується різка і рівна поверхня зчеплення з тріщинами, а в другій - скупчення включень, які вводяться з шихтою, також має місце не якісне зварювання шарів.

## **Висновки**

Виконані дослідження дозволили оцінити структуроутворення та властивості, які досягаються при модифікуванні

Введення модифікуючої домішки у покриття при відновленні деталей у експлуатації забезпечує підвищення мікротвердості, формування дрібного зерна та хвилястої зони зчеплення з основним металом.

Зносостійкість такого покриття підвищується на 38%, що забезпечує витрати

на рівні 320,26 грн, а нано- та дисперсних алмазів спеціалізованого виробництва на однаковий об'єм відновлених деталей – 4956,20 грн.

Розробки представлені в роботі висвітлені у Міжнародному журналі «Промышленность в Фокусе» та підготовленому, згідно розробок патенту на винахід.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Хусаинова Р.З. Проблемы экологической безопасности и безопасности персонала и населения при утилизации непригодны к использованию боеприпасов / Р.З. Хусаинова, Ю.С. Чуйков // Астраханский вестник экологического образования. - 2013. – Выпуск №2 (24). – С. 156-159
2. Марков А.В. Утилизация боеприпасов для вторичного использования при производстве и восстановлении деталей / А.В. Марков // Информационно-аналитический международный технический журнал «Промышленность в фокусе». - Харьков, 2013. - №8. – С. 52-55.
3. Патент №98213 Україна, МПК (2006.01) В32В 5/14. Спосіб використання детонаційної шихти для зміцнення відновлювального шару деталей. / Т.С. Скобло, О.І. Сідашенко, А.В. Марков, та інш.; заявник та патентоутримувач О.В. Марков. - №а2014 10552. Заявл. 26.09.14.; опубл. 27.04.15., Бюл. №8.
4. Марков А.В. Использование вторичного сырья для модифицирования при восстановлении деталей наплавкой / А.В. Марков, Т.В. Мальцев // Матеріали 8 Міжнародної конференції молодих учених та спеціалістів зварювання та споріднені технології 20-22 травня 2015 р. – Київ, 2015. – С.112.
5. Патент №92472 Україна, МПК (2014.01) В23К 26/00. Спосіб відновлення та підвищення властивостей робочого шару деталей. / Т.С.Скобло, І.М. Рибалко, А.В. Марков, та інш., заявник та патентоутримувач Т.С. Скобло. - №а2014 03324. Заявл.01.04.14.; опубл. 26.08.14., Бюл. №16.
6. Патент №107500 Україна, МПК G01В 21/8 (2006.01) Спосіб визначення товщини захисних оксидних плівок, що формуються при терті / Т.С. Скобло, О.Ю. Марченко, О.І. Сідашенко, І.М. Рибалко, Є.А. Сатановський, О.К. Олейник, О.В. Марков; заявник та патентоутримувач Т.С. Скобло. – u 2015 12140. Заявл. 07.12.15.; опубл. 10.06.16., Бюл. №11.
7. «Шихта з алмазами» Дослідження технологічних процесів для оцінювання ефективності застосування вуглецьвмісних модифікаторів / «Шихта з алмазами» //

Международный форум молодёжи «Молодёжь и сельскохозяйственная техника в XXI веке». – Харьков, 2019. – С.352.

8. «Шихта з алмазами» Теоретическая оценка формирования зерен конгломерата шихты / «Шихта з алмазами» // Информационно-аналитический международный технический журнал «Промышленность в фокусе». – 2019. - №8 /80/. – С. 55-57.

## АНОТАЦІЯ

### студентської наукової роботи під шифром «Шихта з алмазами»

Наукова робота присвячена пошуку нової мало витратної технології з використанням для модифікування вторинної сировини, яка може бути одержана з включеннями алмазної фракції.

**Мета роботи:** Метою дослідження є підвищення експлуатаційної стійкості деталей при їх відновленні та експлуатації з використанням модифікуючих домішок, в тому числі і з вторинної сировини.

**Результати роботи та їх новизна:** Дана робота присвячена пошуку нової маловитратної технології з використанням для модифікування вторинної сировини, яка може бути одержана з включеннями алмазної фракції.

Розроблено параметри технологічного процесу нанесення покриттів наплавленням з використанням високовуглецевого дроту. Показано, що ефективно внесення такої модифікуючої домішки досягає 8-10% від долі дроту, або електроду її слід вносити дозовано.

Оцінено структуроутворення та властивості, які досягаються при модифікуванні

Введення модифікуючої домішки у покриття при відновленні деталей у експлуатації забезпечує підвищення мікротвердості, формування дрібного зерна та хвилястої зони зчеплення з основним металом.

Зносостійкість такого покриття підвищується на 38%, що забезпечує витрати на рівні 320,26 грн, а нано- та дисперсних алмазів спеціалізованого виробництва на однаковий об'єм відновлених деталей – 4956,20 грн.

Експериментально виконана робота містить 26 сторінок, складається зі вступу, 3 розділів, висновків в яких представлено 11 рисунків та 3 таблиць, а також 8 посилань літературних джерел.

### **Ключові слова:**

Модифікування, вторинна сировина, алмази, властивості структуроутворення, зміцнюючі покриття.



## Публікації

1. «Шихта з алмазами» Дослідження технологічних процесів для оцінювання ефективності застосування вуглецьвмісних модифікаторів / «Шихта з алмазами» // Международный форум молодежи «Молодёжь и сельскохозяйственная техника в XXI веке». – Харьков, 2019. – С.352.
2. «Шихта з алмазами» Теоретическая оценка формирования зерен конгломерата шихты / «Шихта з алмазами» // Информационно-аналитический международный технический журнал «Промышленность в фокусе». – 2019. - №8 /80/. – С. 55-57.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор «Шихта з алмазами»

\_\_\_\_\_ «Шихта з алмазами»

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2019р.

### АКТ

впровадження в навчальний процес матеріалів науково дослідної роботи  
«Нова технологія зміцнення покриттів з використанням вторинної сировини»

Цей акт складений комісією в складі: голови комісії - завідувача кафедри «Шихта з алмазами» в тому, що матеріали науково дослідної роботи «Нова технологія зміцнення покриттів з використанням вторинної сировини» використовувалися при написанні конспекту лекцій з дисципліни «Нанотехнології у машинобудуванні та методології наукових досліджень» (Лекція №10) яка викладається магістрам що навчаються за спеціальністю «Галузеве машинобудування».

Голова комісії:

Завідувач кафедри «Шихта з алмазами»

Члени комісії:

«Шихта з алмазами»