

На правах рукописи



ЧЕКАНОВА Юлия Викторовна

**НОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА:  
КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ, СИНТЕЗ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ**

Специальность 05.16.02 «Металлургия черных цветных  
и редких металлов»

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

Апатиты  
2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.

**Научный руководитель:** **Николаев Анатолий Иванович**,  
член-корреспондент РАН, доктор  
технических наук, профессор,  
ИХТРЭМС КНЦ РАН, зам. директора

**Официальные  
оппоненты:**

**Скороходов Владимир Федорович**,  
доктор технических наук,  
Горный институт КНЦ РАН,  
зав. лабораторией

**Истомин Сергей Александрович**,  
доктор технических наук, профессор,  
Институт металлургии УрО РАН,  
главный научный сотрудник

**Ведущая организация:**

Институт металлургии и  
материаловедения им. А. А. Байкова  
Российской академии наук

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН по адресу: 184209, г. Апатиты Мурманской обл., Академгородок, д. 26а.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН (адрес сайта: [chemy.ksc.ru](http://chemy.ksc.ru)).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 002.105.01

П. Б. Громов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

---

**Актуальность работы.** В 1990-е годы на фоне резкого общепромышленного спада не избежало кризиса и электродное производство. Однако в новой политической и экономической обстановке ситуация на электродном рынке коренным образом изменилась, и вновь появились объективные условия для возникновения и успешного функционирования малых электродных предприятий.

Перспективы развития электродного производства определяются масштабом применения ручной дуговой сварки покрытыми электродами и структурой свариваемых изделий. Применительно к постсоветскому пространству ручная дуговая сварка в обозримый период времени продолжит оставаться основным способом дуговой сварки, обеспечивая не менее 50-60 % общего объема сварочных работ, соответственно и основным сварочным материалом останутся электроды. Однако в будущем доля покрытых электродов среди сварочных материалов и флюсов будет уменьшаться, а общий выпуск электродов, вероятно, будет изменяться не очень значительно.

Для создания новых более качественных сварочных электродов необходима оптимизация систем легирования металла шва, поиск способов снижения содержания серы, фосфора, водорода, кислорода и других вредных примесей в металле швов с целью достижения требуемых сварочно-технологических характеристик.

Особого внимания требует изыскание сырьевых материалов стабильного качества, разработка технологии производства сварочных материалов, включая синтез искусственных компонентов, и технических условий на новые продукты. Необходим целенаправленный сбор данных для создания компьютеризированных систем, позволяющих обосновать выбор сварочных материалов различного назначения с использованием физического и математического моделирования металлургических процессов дуговой сварки. Решение отмеченных задач будет способствовать повышению качества сварных конструкций и сварочных материалов нового поколения.

Таким образом, разработка и внедрение новых сварочных материалов на основе природного и техногенного сырья России, в частности Кольского полуострова, является актуальной проблемой, решение которой будет способствовать созданию новых рецептур

сварочных электродов. Требуется дополнительное изучение свойств сырья, создание технологии получения компонентов сварочных материалов, включающей кондиционирование их по содержанию примесей до требований потребителей. Разрабатываемые схемы являются сложными. Они предполагают необходимость проведения дополнительных систематических исследований и модельных испытаний по наработке компонентов сварочных материалов и формированию на их основе новых рецептур сварочных электродов.

Тематика выполненных и описанных в работе исследований соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники Российской Федерации (№ 6 «Рациональное природопользование»), утвержденным Президентом РФ 7 июля 2011 г.. Работа выполнена в соответствии с планом бюджетных работ ИХТРЭМС им. И. В. Тананаева КНЦ РАН (тема 6-2009-2112, № гос. регистрации 01200952193) Федеральной целевой научно-технической программой на 2007-2010 гг. в рамках выполнения работ по проекту «Магистраль» (государственный контракт № 02.531.11.9002 от 15.03.2007 г. между ЦНИИ КМ «Прометей» и Федеральным агентством по науке и инновациям РФ и договор ИХТРЭМС с ЦНИИ КМ «Прометей» 2166/902-2007 от 18.06.2007 г. «*Разработка технологических процессов изготовления исходного сырья и технологий его использования в хладостойких сварочных материалах для сварки труб из стали категории прочности до X100 и листов из высокопрочных сталей с пределом текучести 500-690 МПа*») и проектом Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (Программа № 5 «Научные основы рационального использования природных и техногенных ресурсов», проект № 5 «Исследования по получению новых материалов и областей их применения из сфеновых концентратов»), а также программой Президиума РАН № 27 «Фундаментальный базис инновационных технологий прогноза, оценки, добычи и глубокой комплексной переработки стратегического минерального сырья, необходимого для модернизации экономики России» (проект «Разработка технологии высокочистого диоксида циркония из бадделеитового концентрата и компонентов сварочных материалов нового поколения с использованием техногенных отходов обогащения комплексных руд Кольского полуострова»).

**Цель работы** – разработка и обоснование технологии получения компонентов сварочных материалов с использованием сырья Кольского полуострова.

Для этого необходимо было решить следующие **основные задачи**:

- разработать условия повышения качества минеральных продуктов из сырья Кольского полуострова до требований производителей сварочных электродов;
- выполнить синтез ультрадисперсных композиций как перспективных комплексных компонентов сварочных материалов;
- разработать условия введения легирующих элементов в сварочные материалы;
- выполнить предварительную экономическую оценку технологии получения сварочных материалов из сырья Кольского полуострова.

### **Научная новизна**

• Впервые исследовано поведение лимитируемых примесей серы, фосфора и углерода при обработке компонентов сварочных материалов лазерным излучением. Гидрослюды при такой обработке образуют полые сферические частицы, причем флогопит подвергается разрушению, которое сопровождается образованием форстерита.

• Установлено, что при сорбции ионов лантана сунгулитовым (лизардитовым) концентратом происходит замещение ионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  ионами  $LaCl^{+2}$ . Также исследовано модифицирование минеральных и синтетических компонентов сварочных материалов соединениями легирующих элементов – цветных, редких, включая РЗЭ, способствующими повышению сварочно-технологических характеристик электродов.

• Установлены отличия реальных фазовых составов плавящихся комплексных минеральных компонентов – миналов по данным РФА от ожидаемых по диаграммам равновесия. Это объясняется более сложным составом реальных систем, возможностью протекания большего числа реакций и малым временем взаимодействия компонентов системы.

### **Практическая значимость**

Выполненные исследования позволили разработать новые технические условия на концентраты (сфеновый, нефелиновый), а также на продукты переработки (оксиды и карбонаты редкоземельных металлов) как на перспективные компоненты сварочных материалов.

• Определены условия, позволившие получить компоненты сварочных материалов из сырья Кольского полуострова, соответствующие требованиям технических условий ТУ 2111-082-00203938-2008, ТУ 1715-081-00203938-2008.

- Предложены составы композиций сварочных материалов, включающих компоненты из сырья Кольского полуострова.
- Предложена технологическая схема получения покрытия электродов на основе миналосфенового и нефелинового концентратов с их предварительной лазерной доочисткой.
- Предложена схема получения обмазочной массы для покрытия электродов с применением процессов сорбции легирующего компонента основными компонентами шихты.
- Разработан и запатентован способ получения обмазочной массы для покрытия электродов.

### **Обоснованность и достоверность результатов работы**

Достоверность и обоснованность основных научных результатов подтверждена многократным воспроизведением результатов экспериментов, совпадением данных, полученных независимыми методами исследований, использованием стандартных методик, статистической обработкой результатов. Обоснованность предлагаемых технологических схем подтверждена результатами модельных и опытно-промышленных испытаний на реальных объектах.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

- Результаты экспериментальных исследований очистки минеральных компонентов от лимитируемых примесей.
- Условия введения легирующих элементов в состав простых и композитных компонентов сварочных материалов методом сорбции.
- Сравнительные данные фазообразования при получении плавящихся композитных компонентов по данным РФА и диаграммам равновесия.
- Усовершенствованные схемы получения обмазочной массы для покрытия электродов с использованием миналов со сфеновым и нефелиновым концентратами после их предварительной лазерной доочистки, а также компонентов с введением легирующих элементов методом сорбции.

### Личный вклад автора

Исследования, представленные в диссертации, являются результатом работы автора, который непосредственно участвовал в планировании и выполнении экспериментов, обработке результатов, написании публикаций и подготовке заявки на патент. Автор лично участвовал на всех стадиях отработки технологии получения компонентов сварочных материалов.

### Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на различных научных форумах, таких как:

- Научно-техническая конференция «Наука и образование» (Апатиты, 2007 и 2011 гг.);
- Всероссийская научная конференция с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» и СНТК-2008 (Апатиты, 8-11 апреля 2008 г.);
- II Международный симпозиум по сорбции и экстракции (Владивосток, 2009);
- Петраньевские чтения «Сварочные материалы» (к 70-летию создания электродов УОНИ-13) (Санкт-Петербург, 2009);
- VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 8-11 ноября 2010 г.);
- I-я Всероссийская конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Санкт-Петербург, 22-24 ноября 2010 г.);
- Всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 28-30 ноября 2010 г.);
- II Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013 г.);
- X Российский семинар по технологической минералогии «Роль технологической минералогии в получении конечных продуктов передела минерального сырья» (Белгород, 21-25 апреля 2015 г.).

### Публикации

По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 5 статей, 10 докладов и тезисов докладов на конференциях, интеллектуальная собственность защищена патентом РФ.

### Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, перечня цитируемой литературы, включающего 155 источников, приложения. Диссертация изложена на 157 страницах, включает 35 таблиц и 32 рисунка. В приложении представлены копии актов испытаний и технических условий на производство новых компонентов, подтверждающие практическое значение результатов работы.

Искреннюю благодарность автор работы выражает своему научному руководителю члену-корреспонденту РАН Анатолию Ивановичу Николаеву, оказавшему большое влияние на формирование концепции исследований, за постоянное внимание и помощь при обсуждении результатов работы.

Автор работы выражает глубокую благодарность своему наставнику старшему научному сотруднику Виктору Борисовичу Петрову за активное участие в обсуждении результатов исследований и ценные советы.

Особую признательность за проведение физико-химических исследований и обсуждение результатов работы автор выражает А. Т. Беляевскому, В. Я. Кузнецову, Н. Л. Михайловой, Т. И. Лобачевой, а также лаборатории химических и оптических методов анализа в лице Г. С. Скибы за проведение аналитических исследований.

Автор искренне благодарен коллективу ЦНИИ «Прометей» в лице Ю. Д. Брусницына, коллективу ФГУП ПО «Севмаш» в лице Ю. В. Аввакумова и коллективу НПК «Механобр-техника» в лице И. Д. Устинова

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

---

Во введении рассмотрены проблемы производства качественных сварочных материалов, способы улучшения характеристик сварного шва, а также возможность использования сырья Северо-Западного региона в качестве перспективного для производства сварочных компонентов нового поколения. Обосновывается актуальность работы, и сформулированы основные задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы.

### **Глава 1. Литературный обзор: материалы для производства покрытых электродов для ручной дуговой сварки**

Анализ литературных данных показал, что в настоящее время производство сварочных электродов и флюсов в России находится в неудовлетворительном состоянии как по количеству продукции, так особенно и по ее качеству. Это приводит к повышению доли импортных материалов и критической зависимости ряда ключевых отечественных отраслей промышленности от внешних поставок. Уровень отечественных научных разработок в области сварочных материалов снизился. Необходимо существенное повышение потребительских свойств сварочных материалов России, что должно привести к улучшению эксплуатационных характеристик металла сварных швов в ответственных конструкциях из сталей повышенной прочности и конкурентоспособности российских сварочных электродов и флюсов на мировых рынках. Важным является выполнение исследований физико-химических процессов при производстве компонентов сварочных материалов, при их взаимодействии с жидким стеклом, чтобы исключить из покрытий и флюсов гидроксильные ионы и соответствующим образом повысить их эксплуатационные показатели.

Рассмотрение обширной минерально-сырьевой базы Северо-Запада России позволило выявить большую группу источников сырья, потенциально пригодных для переработки на компоненты сварочных материалов – электроды, плавные, агломерированные и керамические флюсы – из действующих и перспективных месторождений Кольского полуострова и Карелии. В данную группу источников входит титансодержащее, алюмосиликатное и магний-кальциевое сырьё. Использование отходов предприятий горнопромышленного комплекса

позволит повысить эффективность использования сырьевой базы и сократить расходы на производство электродов.

### **Глава 2. Экспериментальная часть**

Приборы, аппараты, установки и аналитические методики, которые использовались в работе, позволили выполнить комплексные исследования по отработке и проверке отдельных операций и схем в целом. Описаны методы исследований. Метрологические характеристики примененных методов и аппаратуры подтверждают достоверность приведенных в данной работе результатов исследований.

### **Глава 3. Пути повышения качества сварочных материалов**

Вовлечение новых сырьевых источников компонентов сварочных материалов делает актуальным изучение и кондиционирование последних, т. е. снижение содержания лимитируемых примесей, прежде всего серы, фосфора и углерода до допустимого уровня.

Для тонкой очистки компонентов сварочных материалов от примесей фосфора и серы предложен метод лазерной обработки. При кажущихся сложности и относительно высокой стоимости данного метода он заслуживает внимания и дополнительного изучения. При производительности лазерной установки ~100 кг/час оцененное увеличение стоимости сварочного компонента составляет от 2 до 4 руб/кг. Лазерная обработка компонентов может сопровождаться не только уменьшением содержания примесей, но и изменением их состава и структуры, а также снижением реакционной способности по отношению к связующему – жидкому стеклу, что предотвращает образование высокотемпературных гидроксидов и оксигидроксидов, ухудшающих характеристики металла шва.

К числу концентратов, которые можно рассматривать как потенциальное сырьё для производства компонентов сварочных материалов, могут быть отнесены сфеновый, титаномagnetитовый, нефелиновый, оливинитовый, magnetитовый, флогопитовый, мусковитовый, кианитовый, сунгулитовый, ильменитовый, шунгитовый, мелилитовый. Данные, полученные в ходе лазерной очистки от лимитируемых примесей образцов выше перечисленных концентратов, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Изменение содержания примесей в минеральных концентратах до и после лазерной обработки

Концентрат (месторождение)	Формула минерала	Содержание примесей, мас. %			
		до обработки		после обработки	
		S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Мусковитовый (Ковдорское)	K,Al <sub>2</sub> [(OH,F) <sub>2</sub> Al Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ]	0,014	<0,001	0,011	<0,001
Флогопитовый (Ковдорское)	K,Mg <sub>3</sub> [(OH,F) <sub>2</sub> ][AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ]	0,018	0,050	0,016	0,043
Сунгулитовый (Хабозерское)	Mg <sub>6</sub> [(OH) <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]	0,011	<0,001	0,011	<0,001
Нефелиновый (Хибинские)	Na <sub>3</sub> ,K(AlSiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	0,013	0,0316	0,004	0,019
Сфеновый (Хибинские)	CaTiO <sub>5</sub>	0,028	0,052	0,017	0,037
Титаномагнетитовый (Хибинские)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,069	<0,001	0,036	<0,001
Ильменитовый (Гремяха- Вырмесское)	FeTiO <sub>3</sub>	0,349	<0,001	0,237	<0,001
Ильменитовый (Хибинские)	FeTiO <sub>3</sub>	0,091	<0,001	0,055	<0,001
Кианитовый (Хизоварское)	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	0,349	0,16	0,252	0,12
Шунгитовый (Карелия)	[CSi(Al,Fe) <sub>2</sub> Ca,Mg]O <sub>10</sub>	1,10	0,11	0,808	0,014
Оливинитовый (Хабозерское)	(Mg,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0,022	<0,001	0,018	<0,001
Мелилитовый (Ковдорское)	(Ca,Na) <sub>2</sub> (Al,Mg)(Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,022	0,017	0,016	<0,001

Более высокая степень очистки достигается от сульфидной серы, по сравнению с сульфатной. Примесь фосфора, присутствующего в виде апатита, удаляется в меньшей степени из-за более высокой температуры разложения апатита. При облучении компонентов, содержащих гидроксильные группы, в частности, мусковита, флогопита, сунгулита (рисунок 1), от них удастся освободиться, что является залогом повышения качества обработанных сварочных материалов за счет исключения негативного влияния воды, выделяющейся в процессе сварки. В отдельных случаях при лазерной обработке установлено изменение фазового состава компонентов. Так, при обработке флогопита

образуется форстерит. Метод лазерной обработки является незаменимым для кондиционирования минеральных компонентов, подобных нефелиновому концентрату, для которых невозможно применять химическую очистку из-за высокой реакционной способности компонентов к кислотам. Также применение лазерной обработки для минеральных концентратов позволяет снизить их активность к жидкому стеклу.

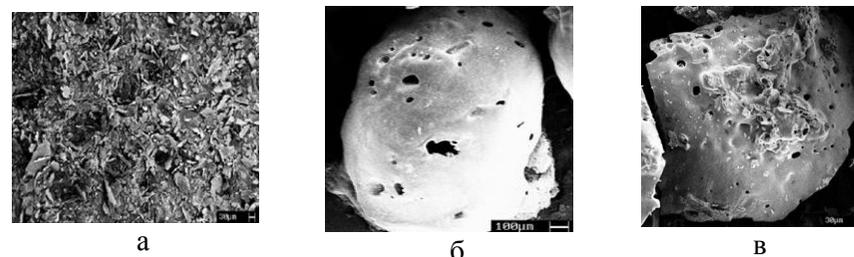


Рисунок 1 – SEM-графические изображения частиц исходного флогопита (а) и обработанных гранул флогопита (б) и мусковита (в)

Для повышения качества сварочных материалов в их состав вводят добавки легирующих компонентов. Традиционный способ введения малых количеств легирующих компонентов путем механического смешения с другими компонентами не обеспечивает равномерность распределения микрокомпонентов, а, следовательно, стабильность качества сварочных материалов. Более простым способом равномерного введения легирующих элементов является предложенное нами применение как природно-легируемых, так и синтетических компонентов сварочных материалов или минеральных концентратов, обладающих сорбционными свойствами после их модифицирования. Были выполнены исследования по легированию серпентиновых концентратов, а также гидро- и ксерогелей оксигидроксидов титана цветными и редкоземельными элементами. Полученные результаты показали возможность введения в состав лизардитового и антигоритового концентратов легирующих элементов, таких как Cu, Ni, Се и др., до 2 мас. %.

Более подробно изучена сорбция ионов лантана сунгулитовым концентратом. Для этого провели рентгеноспектральный микроанализ

фаз, образующихся после сорбции ионов лантана поверхностью частиц сунгулитового концентрата (таблица 2).

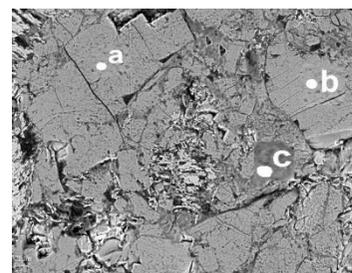
Таблица 2 – Составы фаз сорбента до и после промывки

№ п/п	Продукт	Фаза	Содержание элемента, мас. %				
			Mg	Al	Si	Cl	La
1	Исходный сунгулит	a	26,42	0,98	23,14	0,0	0,0
		b	28,05	1,19	24,06	0,0	0,0
		c	17,20	0,91	33,42	0,0	0,0
2	Сорбент до промывки	a	3,82	0,71	6,02	7,73	34,29
		b	21,16	0,72	19,89	1,99	2,49
		c	12,57	0,55	24,05	3,68	3,39
		d	21,45	0,83	19,22	1,49	4,99
		e	21,96	0,64	19,82	0,75	1,84
3	Сорбент после промывки	a	20,13	1,04	26,99	0,51	1,80
		b	8,48	0,16	26,42	1,84	8,17

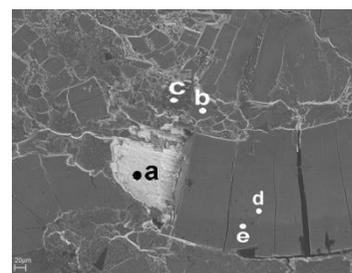
Примечание – Микрофотографии с выделенными фазами смотри на рисунке 2

В фазах, содержащих ионы лантана, также присутствует ион хлора. Однако мольное соотношение La:Cl близко к 1 как до отмытки, так и после нее в зонах с наибольшим содержанием ионов лантана. В зонах с низким содержанием ионов лантана это соотношение между ионами лантана и хлора в основном сохраняется. На основании этого и анализа фильтратов, промывных вод и исходного раствора на содержание ионов лантана, кальция и магния можно предположить, что происходит частичный ионный обмен ионов кальция и магния на ионы лантана, в ходе которого меняется и pH растворов до и после сорбции.

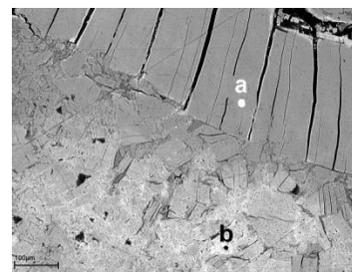
Так как pH в ходе сорбции смещается в щелочную область (pH исходных растворов составляет 2-4, фильтратов – 6-8), то при взаимодействии раствора хлорида лантана с сунгулитовым концентратом происходит гетерогенный гидролиз, в ходе которого выщелачиваются ионы магния, а их место занимают ионы  $\text{LaCl}^{+2}$ .



a



б



в

Рисунок 2 – Микрофотографии СК (>5,0 мм) исходного (а) и легированного ионами лантана без отмытки (б) и после отмытки (в)

В целом полученные данные по сорбции лантана сунгулитовым концентратом позволяют оценить возможный механизм процесса как замещение ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{LaCl}^{+2}$  и свидетельствуют о достижении высокой концентрации лантана в прокаленном продукте до 7,8 % за одну ступень сорбции, что позволит обеспечить введение требуемых содержаний лантана в сварочные материалы.

В последнее время заметный интерес проявился к комплексным неметаллическим компонентам – минеральным сплавам, так называемым миналам, получаемым плавлением простых компонентов. Переход от смеси простых компонентов сварочных материалов к комплексным плавленным компонентам является фактором повышения стабильности и эффективности новых составов, прежде всего за счет однородности расплава и устранения вредного действия гидроксильных групп, присутствующих в простых компонентах или образующихся при их взаимодействии с жидким стеклом.

Для применения миналов в составе обмазки сварочных электродов важно знать их фазовый состав. Нами проведено сравнение фазового состава некоторых плавленных композиционных сварочных компонентов с литературными данными фазовых диаграмм состояния расплавов простых неметаллических систем.

Все миналы являются сложными системами (более 8 компонентов в каждом), и для каждого можно было выбрать несколько различных фазовых диаграмм\*. Выбор простых систем производили с учетом того, что в них доля основных оксидов, входящих в данный минал, должна была быть более 50 мас.%. Они позволяют определить ожидаемые соединения в каждом минале. С помощью компьютерной программы «Расчёт состава сварочных шлаков, электродных покрытий и флюсов», разработанной в ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», определены ожидаемые соединения для исследуемых миналов.

Таблица 3 – Фазовые составы миналов

Минал	Исходные минералы	Содержание, мас. %	Ожидаемые фазы (по диаграммам)	Фактические фазы (по РФА)
155	Мрамор	37,4	Муллит	Куспидин Нефелин
	Нефелин	36,4	Корунд	
	Плавиновый шпат	18,7	Волластонит	
	Кварц	7,5		
161	Сфен	30,0	Сапфирин	Куспидин Перовскит Сфен
	Нефелин	20,6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·TiO <sub>2</sub>	
	Мрамор	19,5	Форстерит	
	Периклаз	13,2	MgO·SiO <sub>2</sub>	
	Плавиновый шпат	11,0	Геленит	
	Глинозем	4,1	Сфен	
	Рутил	1,7	Анортит	
			Корунд	
		Монтichelлит		
		Окерманит		
		Шпинель		
		MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		

Фактически найденные соединения в миналах по данным РФА отличались от ожидаемых. Для иллюстрации данного факта приведены некоторые примеры (таблица 3).

\* Диаграммы состояния: 1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>; 2. CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>; 3. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>; 4. CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5. CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>; 6. MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>; 7. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>; 8. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> (15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 9. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 10. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>; 11. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>.

Таким образом, реальный фазовый состав миналов по данным рентгенофазового анализа плавяных продуктов отличается от ожидаемого по литературным данным фазовых диаграмм состояния расплавов простых систем. Это может быть объяснено более сложным составом реальных смесей, существенно влияющим на фазовые превращения в расплаве, а также наличием в миналах рентгеноаморфной фазы. Полученные данные по фазообразованию в процессе образования миналов позволят в дальнейшем корректировать состав компонентов и их соотношение в исходных смесях.

#### **Глава 4. Закономерности синтеза ультрадисперсных компонентов сварочных материалов**

Помимо природных минеральных продуктов как компонентов сварочных материалов, представляется перспективным использование синтетических компонентов заданного состава с прогнозируемыми свойствами и технологическими характеристиками. Препараторами таких соединений в большинстве случаев являются гидроксиды и оксигидроксиды. Оптимальный температурный режим при производстве электродов и флюсов с использованием ультрадисперсных компонентов позволит регулировать содержание воды и гидроксильных групп в составе сварочных материалов, влияющих на содержание водорода в металле шва и его пористость, прочностные эксплуатационные характеристики сварных изделий. В ходе работы были получены оксидные продукты твердофазным методом и методом совместного осаждения, проведен сравнительный анализ данных продуктов, и изучено их взаимодействие с жидким стеклом.

Для изучения были выбраны следующие составы оксигидроксидных продуктов: TiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1:1, TiO<sub>2</sub>:SrO = 1:1, TiO<sub>2</sub>:La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2:1 (указаны массовые соотношения компонентов). Выбор был основан на увеличении спроса на электроды с рутиловым покрытием для сварки разнообразных конструкций, а также на положительном влиянии микродобавок легирующих компонентов на свойства сварных швов. При получении упомянутых выше продуктов использовали растворы хлоридов титана, алюминия, стронция и лантана.

После синтеза продуктов методом осаждения они были прокалены при температуре 950 °С для формирования кристаллической структуры.

Получение продуктов твердофазным методом заключалось в приготовлении однородной шихты и ее последующей двухступенчатой термической обработке в течение 4,5 часов при температуре 900 °С, затем при 1300 °С в течение 1 часа (между стадиями спекания проводилось дополнительное измельчение шихты). Для приготовления шихты применяли карбонаты или оксиды металлов.

Смешанные продукты, полученные различными методами, исследовались методами ДТА, РФА, определение удельной поверхности. Результаты приведены в сводной таблице 4.

Таблица 4 – Характеристики оксидных и оксигидрооксидных продуктов, полученных методом спекания и методом совместного осаждения

Фазы в продуктах (РФА)		Температура обезвоживания продуктов, полученных методом осаждения, °С (ДТА)	Температура образования соединений, полученных методом осаждения, °С (ДТА)	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	
Метод осаждения	Метод спекания			Метод осаждения	Метод спекания
Ti-La					
TiO <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TiO <sub>2</sub> La <sub>4</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>24</sub>	140,9	358,8 800,5	195,7	0,26
Ti-Sr					
TiO <sub>2</sub> SrTiO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> SrTiO <sub>3</sub>	138,1	728,1-783,2 863,2-925,4	191,7/2,0*	0,33
Ti-Al					
TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	137,0 288,7	358,9 722,5-883,8	160,3/3,8*	0,74

Примечание – Звездочкой (у чисел после косой) указана удельная поверхность образцов, прокаленных при температуре 900 °С

Как видно из результатов исследований, при использовании разных методов синтеза образуются фазы различного состава. Так, перовскитоподобную структуру можно получить при использовании метода совместного осаждения из растворов. Тогда как твердофазный

метод позволяет добиться такой структуры либо в более жестких условиях (например, La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> по керамической технологии может быть получен в окислительной атмосфере в узком интервале температур 1450-1500 °С), либо для продуктов с ионными радиусами элементов, близкими к ионному радиусу кальция.

Результаты позволяют отметить существенно более развитую поверхность у образцов, полученных методом совместного осаждения, а следовательно, и их более высокую реакционную способность. После термической обработки гидроксидных продуктов при температуре 950 °С наблюдали уменьшение удельной поверхности на 2 порядка. При этом она на порядок продолжает превышать удельную поверхность образцов, полученных твердофазным синтезом. Образцы из продуктов осаждения могут быть рекомендованы не только для использования в составе покрытий сварочных электродов, но и в качестве носителей катализаторов.

Для изучения взаимодействия сложных оксидов с жидким стеклом использовали натрий-калиевое жидкое стекло плотностью 1.4 г/см<sup>3</sup>. В ходе работы изучались бинарные смеси каждого продукта с жидким стеклом и общая смесь компонентов с жидким стеклом. Продукты смешивались с жидким стеклом до пластичного состояния, затем смеси прокаливались при температуре 900 °С. Жидкое стекло взаимодействует со всеми полученными продуктами, это взаимодействие протекает в широком диапазоне температур и не заканчивается при 900 °С на что указывают восходящий характер кривых ДТА и присутствие рентгеноаморфной фазы в прокаленных образцах по данным РФА. При взаимодействии смеси системы оксидов титан–алюминий с жидким стеклом происходит образование нефелина, что четко указывает на активное взаимодействие жидкого стекла с фазами продукта. Образование фаз Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и Na<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub> также указывает на активное взаимодействие компонентов смеси системы оксидов титан–стронций с жидким стеклом. При прокаливании смеси системы оксидов титан–лантан с жидким стеклом происходит разрушение перовскитовой структуры с образованием рентгеноаморфной фазы. Фаз, наличие которых свидетельствовало бы об активном взаимодействии с жидким стеклом с образованием кристаллических соединений, не обнаружено.

## Глава 5. Новые варианты схем кондиционирования компонентов сварочных материалов

Для наработки опытных партий сварочных материалов на основе сфенового концентрата его подвергали кислотной очистке от примесей фосфора и серы, а также радиационной очистке от примеси перовскита. Технология радиационной очистки, предложенная Плешаковым с соавторами, включает магнитную сепарацию сфенового концентрата, рассев немагнитного продукта на фракции крупностью 0,25-0,1; 0,1-0,06 и менее 0,06 мм, первые из которых отдельно обогащаются путем коронно-электростатической сепарации с четырехкратной пересисткой промпродукта основной сепарации. Однако при реализации данной схемы потеря концентрата достигала 50 %.

К недостаткам рассматриваемой схемы также можно отнести отсутствие промышленного аппаратного оформления. Для усовершенствования в описанную выше схему ввели дополнительную операцию по нагреву концентрата, что позволило добиться улучшения результатов при использовании серийных аппаратов производства НПК «Механобр-техника» (рисунок 3).

В ходе реализации схемы, представленной на рисунке 3, были получены следующие фракции: магнитная, проводящая, непроводящая и промпродукт. Максимальные значения эффективной удельной радиоактивности продуктов обогащения имеют проводящая ( $1020 \pm 125$  Бк/кг) и магнитная ( $811 \pm 96$  Бк/кг) фракции, относящиеся к материалам III класса по радиоактивности. Суммарная доля этих продуктов составляет 10,6 %, что значительно меньше, чем в предшествующих работах.

Таким образом, при использовании данной схемы очистки сфенового концентрата удается добиться снижения его радиоактивности до значений, относящихся к материалам I–II класса радиационной опасности, при заметном сокращении потерь исходного концентрата с 50 до 11 %.



Рисунок 3 – Усовершенствованная схема радиационной очистки сфенового концентрата

В связи с ужесточением требований по содержанию примесей фосфора и серы в компонентах сварочных материалов (до содержания по  $P_2O_5$  и  $S \leq 0,05$  мас. %) потребовалось изменить режимы и условия их кислотной очистки. Прежде всего, это увеличенная в два раза продолжительность обработки минерального продукта кислотой, замена серной кислоты на соляную, исключающую загрязнение примесями соединений серы, и/или увеличение расхода воды при отмывке очищенного продукта от кислоты.

При высоком исходном содержании в минеральных компонентах примеси фосфора ( $>0,2$  мас. %) их кондиционирование проводили в две ступени: на первой ступени концентраты подвергались обработке разбавленными растворами минеральных кислот, а на второй – путем лазерной обработки. Поскольку, как было показано в главе 3, нефелиновый концентрат при обработке кислотами разлагается, то дополнительную его очистку от фосфора и серы проводили только методом лазерной обработки.

Приготовленная партия очищенного нефелинового концентрата методом лазерной обработки была использована на ОАО «ПО «Севмаш»

для проведения испытаний по введению его в состав покрытий электродов в виде миналов. В ходе этих испытаний было установлено, что исследуемый состав приводит к снижению химической активности комплексных компонентов к жидкому стеклу.

Наработку легированных образцов новых компонентов сварочных материалов проводили с использованием данных, приведенных в главах 3 и 4. Очищенные и легированные продукты соответствовали требованиям ТУ № 1715-053-00203938-98 на опытные партии компонентов сварочных материалов.

Введение легирующих элементов проводили сорбционным способом, описанным в главе 3. Полученные продукты прошли лабораторные испытания. Было изготовлено 12 партий электродов с различным составом покрытий. Механические испытания наплавленного металла проводили стандартными методами, а содержание диффузионного водорода в наплавленном металле определяли спиртовым методом в соответствии с РД5.90.2362 на ОАО «ПО «Севмаш». По заключению предприятия, использование новых составов покрытий электродов позволяет уменьшить содержание водорода, как минимум в 1,7 раза в наплавленном металле и повысить его прочностные характеристики. Таким образом, предлагаемый способ легирования шихты позволяет обеспечить получение высококачественной обмазочной массы для покрытия электродов. При этом данный способ относительно прост и может быть реализован с использованием стандартного оборудования.

В ходе проведенной работы были выполнены дополнительные исследования, направленные на повышение качества компонентов сварочных материалов из сырья Карело-Кольского региона. Установлены положительные аспекты влияния сфенового и нефелинового концентратов на технические характеристики сварных швов и разработаны технические условия на эти продукты.

Важным для практической реализации является проведение экономической оценки создания производства данных компонентов сварочных материалов. При этом в качестве основной базы рассмотрены производственные мощности ОАО «Апатит» по получению очищенного сфенового концентрата. В таблице 5 представлены стоимость и сроки создания такого производства.

Таблица 5 – Создание малого предприятия по производству компонентов сварочных материалов. Основные сроки и стоимость

№ п/п	Наименование этапа	Исполнитель	Сроки, мес.	Стоимость этапа, млн руб.
1	Разработка ТУ на материалы	ИХТРЭМС, ОАО «Апатит», ЦНИИ КМ «Прометей»	8	3,24
2	Модернизация установки на ОАО «Апатит»	ОАО «Апатит», ИХТРЭМС	10	67,5
3	Наработка партий сварочных материалов на опытно-промышленной установке	ОАО «Апатит», ИХТРЭМС	5	7,56
4	Освоение технологии сварочных материалов и начало эксплуатации производства	ОАО «Апатит», ИХТРЭМС, ЦНИИ КМ «Прометей»	1	7,56

В главе 5 приведена подробная экономическая оценка производства сфенового концентрата для использования его в качестве компонента покрытия сварочных электродов. Для удовлетворения внутренних потребностей региона мощность малого предприятия должна составлять 2,5 тыс. т/г. Именно для этой мощности и рассчитаны экономические показатели. Оценка проведена при участии сотрудников ИЭП КНЦ РАН.

В свете политики импортозамещения создание новых высококачественных материалов для различных отраслей промышленности является актуальной задачей. Таким образом, обнадеживающие предварительные результаты по синтезу и применению предлагаемых сварочных материалов, значительные запасы и доступность сырья для их изготовления, а также возможность создания производства сварочных материалов без существенных капитальных затрат на имеющемся оборудовании предприятий Мурманской области позволяет надеяться на успех проекта.

## Основные результаты и выводы

1. Впервые показана эффективность использования метода лазерной очистки для очистки от лимитируемых примесей (серы, углерода и фосфора) компонентов сварочных материалов. Гидрослюды при такой обработке образуют полые сферические частицы, причем флогопит подвергается разрушению с образованием форстерита.
2. Впервые использован метод сорбции минеральными и синтетическими компонентами сварочных материалов соединений легирующих элементов – цветных, редких, включая РЗЭ, способствующих повышению сварочно-технологических характеристик электродов. Установлено, что при сорбции ионов лантана сунгулитовым концентратом происходит замещение ионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  ионами  $LaCl^{+2}$ .
3. Показано, что реальный фазовый состав миналов (плавленных комплексных минеральных компонентов) по данным РФА отличается от ожидаемого по диаграммам равновесия. Это объясняется более сложным составом реальных систем, возможностью протекания большего числа реакций и малым временем взаимодействия компонентов.
4. Разработан и запатентован способ получения обмазочной массы для покрытия электродов, позволяющий снизить содержание диффузионного водорода в наплавленном металле, а также улучшить прочностные характеристики сварного шва.
5. Определены условия кондиционирования минеральных продуктов из сырья Карело-Кольского региона (с использованием методов обогащения, а также гидро- и пирометаллургических), качество которых соответствует требованиям производителей сварочных материалов по содержанию радионуклидов и других примесей.
6. Разработаны технические условия на новые продукты как перспективные компоненты сварочных материалов: ТУ 2111-202082-938-2008; ТУ 1715-081-00203938-2008. Определены условия, позволившие получить компоненты сварочных материалов из сырья Кольского полуострова, соответствующие требованиям технических условий.

## Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

### Статьи

1. Петров В. Б. Поведение компонентов сварочных материалов при лазерной обработке / В. Б. Петров, **Ю. В. Адкина**, В. О. Попов, А. И. Николаев, В. А. Малышевский, Ю. Г. Бычяня // Хим. технология. – 2010. – № 5. – С. 281-287.
2. **Адкина Ю. В.** Легирующие элементы в минеральных и синтетических компонентах сварочных материалов / Ю. В. Адкина, А. И. Николаев, В. Б. Петров, Н. М. Путинцев // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, вып. 12. – С. 1960-1964.
3. **Чеканова Ю. В.** Сорбция ионов лантана лизардитовым концентратом/ Ю. В. Чеканова, Е. Э. Савченко, А. И. Николаев, В. Б. Петров // Хим. технология. – 2012. – № 6. – С.354-358.
4. Николаев А. И. Очистка сфенового концентрата от радионуклидов в обогатительном переделе / А. И. Николаев Н. А., Мельник, **Ю. В.Чеканова**, В. Б. Петров, С. В.Дмитриев // Обогащение руд. – 2014. – № 2(350). – С. 50-52.
5. **Чеканова Ю. В.** Новый подход к получению тонкодисперсных простых и сложных оксидов как функциональных материалов для сварочных работ / **Ю. В. Чеканова**, Ю. Г. Бычяня, А. И. Николаев, В. Б. Петров // Журн. прикл. химии. – 2014. – Т. 87, вып. 12. – С. 1749-1755.
6. Пат. 2445198 Российская Федерация, МПК В23К 35/40, В23Л 35/365. Способ получения обмазочной массы для покрытия электродов / Петров В. Б., **Адкина Ю. В.**, Бычяня Ю. Г., Николаев А. И.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – №2010152395/02; заявл. 21.12.10.; опубл. 20.03.12, Бюл. № 8.

### Материалы конференций

7. Климченкова Е. И. Температурная устойчивость гидроксидных и оксигидроксидных материалов как прекурсоров покрытий сварочных электродов / Е. И. Климченкова, **Ю. В. Адкина** // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: материалы науч. конф., 08-10 апреля 2009 г. – Апатиты, 2009. – С.61-64.
8. Петров В. Б. Получение ксерогелей из высококачественного железорудного концентрата / В. Б. Петров, **Ю. В. Адкина**, Ю. Г. Бычяня, Е. И. Климченкова // Новые подходы в химической технологии и практика

применения процессов экстракции и сорбции: материалы I науч.-практич. конф., 12-15 мая 2009 г. – Апатиты, 2009. – С.150.

9. Николаев А. И. Природно-легируемые и синтетические компоненты сварочных материалов на основе сырья Северо-Запада России / А. И. Николаев, В. Б. Петров, **Ю. В. Адкина** [и др.] // Петраньевские чтения «Сварочные материалы (к 70-летию создания электродов УОНИ-13)»: докл. междунар. науч.-техн. конф. (Санкт-Петербург, 18-22 мая 2009 г.). – СПб., 2009. – С.111-115.

10. Николаев А. И. Наноразмерные прекурсоры компонентов сварочных материалов / А. И. Николаев, В. Т. Калинин, **Ю. В. Адкина**, В. Б. Петров, Ю. Д. Брусницын, В. А. Малышевский, В. В. Рыбин // Развитие нанотехнологического проекта в России: состояние и перспективы: сб. материалов Первой конференции НОР (Москва НИЯУ «МИФИ» 9 октября 2009 г.). – URL: [www.ntsр.info/nor/bulletin/seminars/index.php](http://www.ntsр.info/nor/bulletin/seminars/index.php)

11. **Адкина Ю. В.** Получение прекурсоров оксидных композитных компонентов сварочных материалов / Ю. В. Адкина // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов VII Российской ежегод. конф. молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 8-11 ноября 2010 г.). – М., 2010. – С. 221-223.

12. **Адкина Ю. В.** Гидроксиды и сложные оксиды титана и других элементов, полученные золь–гель методом, как функциональные материалы / Ю. В. Адкина, А. И. Николаев, В. Б. Петров, Ю. Г. Быченя // Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем: тез. докл. I Всерос. конф. (Санкт-Петербург, 22-24 ноября 2010 г.). – СПб., 2010. – С. 10.

13. Малышевский В. А. Новые сварочные материалы для хладостойких сталей магистральных нефтегазопроводов и других конструкций, работающих в экстремальных условиях, с использованием сырья Кольского полуострова / В. А. Малышевский, В. Т. Калинин, А. И. Николаев, В. Б. Петров, **Ю. В. Адкина** [и др.] // Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов: материалы всерос. науч. конф. с междунар. участием (27-30 ноября 2010 г.). – Апатиты: КНЦ РАН, 2010. – С.69-71.

14. **Чеканова Ю. В.** Сорбция ионов лантана сунгулитовым концентратом / Ю. В. Чеканова // Научно–практические проблемы в области химии и химических технологий: материалы науч.-техн. конф.

молодых ученых (Апатиты 27-28 апреля 2011 г.) – Апатиты: КНЦ РАН, 2011. – С.110-112.

15. Глазова Н. Ю. Поведение компонентов сварочных материалов при лазерной обработке / Н. Ю. Глазова, **Ю. В. Чеканова** // Научно–практические проблемы в области химии и химических технологий: материалы науч.-техн. конф. молодых ученых (Апатиты 27-28 апреля 2011 г.) – Апатиты: КНЦ РАН, 2011. – С.29-32.

16. Николаев А. И. Введение легирующих элементов в компоненты сварочных материалов методом сорбции / А. И. Николаев, В. Б. Петров, **Ю. В.Чеканова**, Ю. Г. Быченя // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции: материалы II Рос. конф. с междунар. участием (Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013 г.). – 2013. – Т. 2.– С. 154-156.