

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В.ТАНАНАЕВА
КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
чл.-корр. РАН Николаев А.И.

Апатиты – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

	ВВЕДЕНИЕ.....	4
1.	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР: МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОКРЫТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ РУЧНОЙ ДУГОВОЙ СВАРКИ.....	10
	1.1. Характеристика электродных покрытий для ручной дуговой сварки.....	10
	1.1.1 Основные виды покрытий электродов.....	11
	1.1.2 Металлургические процессы, протекающие при сварке покрытыми электродами.....	15
	1.1.3 Взаимодействие растворов жидкого стекла с компонентами электродных покрытий.....	30
	1.2. Сырьевая база Кольского полуострова для производства компонентов сварочных материалов.....	32
	1.2.1 Титансодержащее сырье	34
	1.2.2 Магний-кальциевое и алюмосиликатное сырье.....	37
	Заключение.....	43
2.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	45
	2.1. Объекты исследования.....	45
	2.2. Методы анализа и исследований.....	47
	2.2.1. Аналитические методики.....	47
	2.2.2. Методики проведения экспериментов.....	49
3.	ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ....	52
	3.1. Очистка компонентов от лимитируемых примесей при лазерной обработке	52
	3.1.1. Кондиционирование сфенового концентрата.....	53
	3.1.2. Дегидроксилирование минералов со структурными гидроксильными группами.....	55
	3.1.3. Поведение лимитируемых примесей при лазерной обработке	59
	3.2. Введение легирующих элементов в компоненты сварочных материалов	61
	3.2.1. Модифицирование лизардитового и антигоритового концентратов.....	61
	3.2.2. Сорбция сунгулитовым концентратом.....	66
	3.2.3. Сорбция на оксигидроксидах титана.....	70
	3.3. Применение сорбции для легирования сварочных материалов	73
	3.4. Фазообразование при получении плавящихся комплексных компонентов сварочных материалов.....	76
	3.4.1. Введение легирующих элементов в комплексные компоненты.....	77
	3.4.2. Фазообразование при гранулировании расплавов минералов в воду и охлаждении на воздухе.....	79
	Заключение.....	86

4.	ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	88
4.1.	Оксидные материалы.....	88
4.2.	Смеси оксидов и продукты с перовскитоподобной структурой.....	93
4.3.	Взаимодействие сложных оксидов с жидким стеклом	100
	Заключение	102
5.	НОВЫЕ ВАРИАНТЫ СХЕМ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	104
5.1.	Очистка сфенового концентрата от перовскита.....	104
5.2.	Наработка образцов для получения шихты покрытий сварочных электродов.....	107
5.3.	Получение легированных компонентов сварочных материалов.....	111
5.4.	Эффективность новых схем получения сварочных материалов.....	113
5.5.	Экономическая оценка создания производства сварочных материалов в Мурманской области.....	114
	Заключение.....	117
	Общие выводы	119
	Список использованных источников.....	120
	Приложения.....	134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. После распада СССР на фоне резкого общепромышленного спада не избежало кризиса и электродное производство [1-3]. 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 будет являться основным способом дуговой сварки, обеспечивая не менее 50-60 % общего объема сварочных работ. Соответственно основным сварочным материалом останутся покрытые 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 материалов необходима оптимизация систем легирования металла шва, поиск способов снижения содержания серы, фосфора, водорода, кислорода и других вредных примесей в металле швов с целью достижения возрастающих требований к сварочно-технологическим характеристикам.

Особого внимания требует изыскание сырьевых материалов стабильного качества, разработка технологии производства сварочных материалов, включая синтез искусственных компонентов, разработка 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 технических условий на электродные материалы. Разрабатываемые схемы предполагают необходимость проведения дополнительных систематических исследований и модельных испытаний с

наработкой компонентов сварочных материалов для формирования на их основе новых рецептур сварочных электродов.

Тематика выполненных и описанных в работе исследований соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники Российской Федерации («Рациональное природопользование»), утвержденным Президентом Российской Федерации 07 июля 2011 года № 6. 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 июня 2007 г. «Разработка технологических процессов изготовления исходного сырья и технологий его использования в хладостойких сварочных материалах для сварки труб из стали категории прочности до Х100 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 программе 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 материалов;
- 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, сопровождаемому образованием форстерита.

- Установлено, что при сорбции ионов лантана сунгулитовым (лизардитовым) концентратом происходит замещение ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} ионами $LaCl^{+2}$. 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 при получении 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.

Практическая значимость работы:

Выполненные исследования позволили разработать новые технические условия на концентраты (сфеновый, нефелиновый), а также продукты их переработки (оксиды и карбонаты редкоземельных металлов) как 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 исследованные компоненты из сырья Кольского полуострова;

- Предложена технологическая схема получения покрытия электродов на основе минала сфенового 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 обеспечивалась многократным воспроизведением результатов экспериментов, совпадением данных, полученных независимыми методами исследования, 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 химическими и физическими методами
- Условия введения легирующих элементов в состав простых и композитных компонентов сварочных материалов методом сорбции
- Сравнительные данные фазообразования при получении плавленых композитных компонентов по данным РФА и диаграммам равновесия
- Усовершенствованные схемы получения обмазочной массы для покрытия электродов с использованием миналов со сфеновым и нефелиновым концентратами с их предварительной лазерной доочисткой, 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 подготовки заявки на патент. Автор лично участвовал на всех стадиях отработки технологии получения компонентов сварочных материалов.

Апробация работы:

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на:

- Научно-технической конференции «Наука и образование». Апатиты (2007, 2011, 2015 г.г.)
- Всероссийской научной конференции с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» и СНТК-2008. Апатиты, 08-11 апреля 2008 г.
- II-ой Международном симпозиуме по сорбции и экстракции. Владивосток. 2009.

- Петраньевских чтениях «Сварочные материалы» (к 70-летию создания электродов УОНИ-13). Санкт-Петербург. 2009.
- VII Российской ежегодной конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 8-11 ноября 2010г.
- 1-ой Всероссийской конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем». 22-24 ноября. 2010 г. Санкт-Петербург
- Всероссийской конференции с международным участием. Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов, г. Апатиты. 28-30 ноября 2010.
- Второй Российской конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции». Санкт-Петербург, 3–6.06.2013.
- X Российском семинаре 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 в рекомендованных ВАК журналах, 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 рисунков. В приложении представлены акты испытаний и технические условия на производство новых компонентов, подтверждающие практическое значение результатов работы.

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

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 Скибы Г.С. за проведение аналитических исследований.

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

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов» в пунктах: **формулы специальности:** Metallургия черных, цветных и редких металлов – специальность, занимающаяся теоретической и практической разработкой методов оценки качества и улучшения свойств сырья для производства черных, цветных и редких металлов, а основным содержанием – исследование и разработка технологий получения металлов и сплавов, повышения их качества, комплексное извлечение попутных элементов; **области исследований:** 1 («Рудное, нерудное и энергетическое сырье», 2 («твердое и жидкое состояние металлических, оксидных, сульфидных и хлоридных систем»), 5 («Металлургические системы и коллективное поведение в них различных элементов»), 9 («Подготовка сырьевых материалов к металлургическим процессам и металлургические свойства сырья»).

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР: МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОКРЫТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ РУЧНОЙ ДУГОВОЙ СВАРКИ

Сварка является одним из ведущих технологических процессов в промышленности и строительстве, при этом основной объем сварочных работ выполняется ручной дуговой сваркой покрытыми электродами [1-3]. К недостаткам, присущим процессу сварки покрытыми электродами, относятся невысокая производительность, обусловленная низкой плотностью тока, потери части материала на огарки, а также зависимость качества сварки от квалификации сварщика. В то же время возможности регулирования сварочных свойств путем изменения состава покрытия велики, что позволяет сохранять высокую конкурентоспособность этого материала при механизированных способах сварки [4]. Поэтому совершенствованию и повышению эффективности ручной дуговой сварки нужно уделять самое серьезное внимание.

В настоящее время можно говорить о стабильности внутреннего рынка сварочных материалов. Однако на нем сохраняется высокая доля импортных электродов, особенно специального назначения, что в значительной степени обуславливается нехваткой традиционных сварочных материалов, исчерпанием ряда богатых месторождений, ухудшением качества продукции, высокими ценами, необходимостью перевозки сырья на электродные заводы, включая импорт сырья из дальнего и ближнего зарубежья [5,6]. В свете поиска новых источников для производства традиционных компонентов сварочных материалов, а также разработки новых оригинальных рецептур покрытий сварочных электродов, необходимо учитывать требования, предъявляемые к качеству сырья для таких материалов.

1.1. Характеристика электродных покрытий для ручной дуговой сварки

Сварка является сложным металлургическим процессом с большим количеством нюансов, влияющих на технологические характеристики металла шва. Поэтому определяющим в вопросе качества сварного шва является правильный подбор сварочных материалов и сырья для их производства. Общие принципы выбора электродов для ручной дуговой сварки определяются следующими условиями [7]:

- отсутствие пор и шлаковых включений или их минимальные размеры и количество на единицу длины шва, допустимые для конкретных изделий или условий эксплуатации;
- отсутствие горячих и холодных трещин;
- определенный комплекс и уровень механических свойств металла шва в

сочетании с металлом свариваемых деталей;

- получение комплекса специальных свойств металла шва;
- требуемая технологичность электродов, т.е. их универсальность, пригодность для применения в заданных климатических условиях и т.д.;
- удовлетворительные санитарно-гигиенические характеристики электродов (охрана труда сварщиков).

Выполнение указанных условий достигается соответствующим подбором стержня электрода и компонентов электродного покрытия. Современные электродные покрытия являются сложными многокомпонентными системами. Входящие в них материалы выполняют разнообразные металлургические и технологические функции. Только рациональное сочетание этих функций позволяет обеспечить заданные характеристики как металла шва, так и собственно электродов. Каждый компонент покрытия может одновременно выполнять несколько функций в процессе сварки. Также одни и те же компоненты в различных видах покрытий могут выполнять различные функции [8-10]. Основными функциями электродных покрытий являются шлакообразование, газообразование, стабилизация горения сварочной дуги, раскисление, легирование и др.

1.1.1. Основные виды покрытий электродов

Существующие электроды подразделяются на несколько основных типов, зависящих от вида их покрытий. Характер покрытия определяется составом шлакообразующих компонентов.

Главной задачей шлакообразующих компонентов в составе покрытий электродов является защита расплавленного металла в дуге и сварочной ванне от вредного воздействия атмосферы. Шлаковое покрытие уменьшает скорость охлаждения и затвердения металла шва, способствуя выходу из него газовых и неметаллических включений. Шлакообразующими компонентами являются в основном минералы и концентраты руд, например титановый концентрат, полевошпат, слюда (мусковит) и другие [7].

Шлаки представляют собой жидкие фазы сложного состава, находящиеся при сварке на поверхности расплавленного металла и создающие предпосылки взаимного перехода элементов из шлака в металл и наоборот [11]. В зависимости от состава сварочной ванны компоненты могут либо извлекаться из металла, связываясь в соединения и переходя в состав шлака, либо, восстанавливаясь, переходить из шлака в жидкий металл. Компоненты, входящие в состав шлака, подразделяются на четыре основные категории: кислотные (TiO_2 , SiO_2 , P_2O_5 и др.), основные (CaO , MgO , MnO , K_2O и

др.), амфотерные (Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др.) оксиды и нейтральные соли (Na_3AlF_6 , KCl , CaF_2 и др.). Характер шлаков определяется отношением, принятым Международным институтом сварки [7,11]:

$$B = \frac{CaO+MgO+BaO+Na_2O+K_2O+Li_2O+CaF_2+0.5(MnO+FeO)}{SiO_2+0.5(Al_2O_3+TiO_2+ZrO_2)}.$$

Если $B < 1$ – флюсы считаются кислыми, т.е. присутствует избыток кислых оксидов, которые будут вступать в химические реакции с расплавленным металлом. Если $B > 1$, то такие флюсы называют основными и принимать участие в химических реакциях с жидким металлом будут основные оксиды. При $B = 1$ флюсы считаются нейтральными.

Кислое (руднокислое) покрытие. Покрытие, основу которого составляют кислые флюсы, называют кислым или руднокислым. В состав таких покрытий обычно входят руды, содержащие оксиды железа и марганца (гематит, марганцевая руда) и различные алюмосиликаты (полевошпат, гранит и др.). Покрытия данного вида при плавлении выделяют в сварочную дугу свободный кислород, что обуславливает их окислительный характер. Высокая окислительная способность кислых покрытий приводит к большим потерям легирующих элементов в процессе сварки, что делает их применение для сварки высоколегированных сталей нежелательным. Также при использовании электродов с кислым покрытием металл сварного шва склонен к образованию горячих трещин при содержании в нем углерода более 0,15 % [12], поэтому для сварки углеродистых и низколегированных сталей (содержащих более 0,3% углерода) данный тип электродов не применяют. Помимо этого данные электроды не пригодны для сварки сталей с повышенным содержанием серы, так как они обладают низкой десульфурющей способностью. Следует отметить, что металл, наплавленный электродами с кислым покрытием, всегда имеет высокую концентрацию водорода. Наводораживание металла шва, а вследствие диффузии и основного металла, является существенным недостатком кислых покрытий, что препятствует их использованию для сварки закаливаемых углеродистых и легированных сталей, склонных к образованию водородных холодных трещин [13].

Рутиловое покрытие. В настоящее время в подавляющем большинстве случаев электроды общего назначения имеют рутиловое покрытие. Это обусловлено их высокими сварочно-технологическими свойствами, обеспечивающими получение швов с гладкими и плавными очертаниями во всех пространственных положениях, удовлетворительным для ответственных конструкций уровнем механических свойств металла шва, возможностью введения в состав покрытия большого количества железного порошка для повышения коэффициента наплавки, а также хорошими санитарно-гигиеническими свойствами как при их изготовлении, так и при сварке [9]. Покрытие рутиловых электродов содержит до

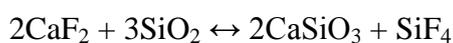
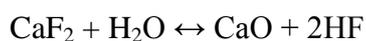
45-50% рутилового концентрата – компонента, состоящего из оксида титана [14]. Кроме того, оно содержит минеральные силикаты (слюда, полевой шпат, маршаллит), карбонаты (магнезит, мрамор), небольшие добавки органических компонентов (целлюлозу). В зависимости от комбинации в покрытиях рутила с алюмосиликатами или карбонатами они разделяются на две группы: рутилалюмосиликатные и рутилкарбонатные. С увеличением содержания в покрытии карбонатов возрастает основность шлака, что способствует снижению содержания кислорода и кремния (неметаллических включений) в наплавленном металле. Это повышает его ударную вязкость и препятствует образованию горячих трещин [15]. Наводораживание металла шва при использовании электродов рассматриваемого вида сильно зависит от влажности рутиловых покрытий, так как в данных покрытиях основными окислителями являются пары воды и углекислый газ [15]. Отсыревшие электроды необходимо просушивать при температуре более 200°C в течение 1 часа, а сварку выполнять не ранее чем через сутки после сушки [16,17].

Рутиловые электроды обеспечивают хорошую стабильность горения дуги при сварке переменным и постоянным током, имеют низкий коэффициент разбрызгивания металла, обладают легкой отделимостью шлаковой корки [9]. Это обусловлено тем, что образующиеся при плавлении покрытий титанаты обладают высокой способностью к коагуляции и быстро всплывают из жидкой ванны на поверхность металла. Важным преимуществом рутиловых электродов является также легкость зажигания дуги [8].

Целлюлозное покрытие. При введении в рутилосиликатную систему 30-40% целлюлозы электроды приобретают ярко выраженные газозащитные свойства [18]. Оксид целлюлозы (основная составляющая целлюлозных покрытий) при плавлении электродов диссоциирует, образуя большое количество газов. К недостаткам данного покрытия относится как наводораживание, так и науглероживание наплавленного металла вследствие восстановления углерода марганцем или железом из оксида (СО), что ухудшает свойства металла шва [19,20]. Поэтому технологической особенностью рассматриваемых электродов, объединяющей их с рутиловыми, является необходимость предотвращения излишне низкой влажности («пересушки» покрытия) во избежание, в частности, образования пор: для целлюлозного покрытия содержание влаги должно находиться в пределах 1,5-5,0% [8].

Основным достоинством целлюлозных электродов является глубокое проплавление основного металла. Они обеспечивают сварку во всех пространственных положениях, в том числе сварку сверху вниз, с высокой линейной скоростью до 25 м/ч [8]. Электроды с покрытием этого вида наиболее широко применяют для сварки стыков магистральных трубопроводов [7-10].

Основное покрытие построено на базе карбоната кальция (реже - карбоната магния) и плавикового шпата (реже - других фтористых соединений). В состав покрытия вводят также минеральные силикаты (кварцевый песок, гранит и т.д.) и несколько раскислителей одновременно (ферромарганец, ферросилиций, ферротитан и др.) [8-10]. Основное покрытие используют, главным образом в электродах, предназначенных для сварки наиболее ответственных конструкций, а также в электродах специального назначения: высокопрочных, хладостойких, теплоустойчивых, жаропрочных, коррозионностойких и т.д. [21]. С металлургической точки зрения образующийся шлак, содержащий оксиды кальция, кремния, железа, алюминия, носит ярко выраженный основной характер, что является его принципиальным отличием от всех ранее рассмотренных шлаковых систем. Состав таких шлаков обеспечивает создание газозащитной среды минерального происхождения, которая не сопровождается выделением водорода. Таким образом, металл шва при сварке основным покрытием имеет наименьшую степень наводороживания. Также этому факту способствует наличие в покрытии этого вида фторида кальция, который способен связывать водород в термически стойкие соединения [15,22]:



Малая окислительная способность электродов основного вида обеспечивает высокую степень перехода легирующих элементов из состава шлака в наплавленный металл. Этим достигается эффективное раскисление и легирование металла шва. Раскисление осуществляется активными раскислителями, что обеспечивает низкое содержание кислорода в наплавленном металле. Малое содержание оксидных включений в металле шва в сочетании с благоприятным составом сульфидной и фосфидной фаз обуславливают высокие вязко-пластические свойства металла шва, особенно при низких температурах, и его хорошую сопротивляемость образованию горячих трещин. На базе основных покрытий выпускают электроды с низким содержанием водорода, обладающие при правильном хранении и применении малой чувствительностью к образованию холодных трещин [23].

Недостатком основных фтористо-кальциевых покрытий является недостаточная вязкость образующихся при сварке шлаков, ввиду чего жидкий металл плохо защищается от взаимодействия с воздухом (особенно при сварке удлиненной дугой, когда одновременно ухудшается и газовая защита) и в сварных швах возможно увеличение пористости и содержания азота [8-10,12,24].

Еще одним недостатком известных фтористо-кальциевых покрытий для сварки легированных сталей является повышенная чувствительность к образованию пор при увлажнении покрытия, а также при наличии влаги и ржавчины на свариваемом металле [24].

Рассмотренные виды электродных покрытий являются основными в системе международной стандартизации. Однако существует широкий ряд электродных покрытий, применяемый в электродах специального назначения (сварка и наплавка цветных металлов и их сплавов, высоколегированных сталей и сплавов и т.д.), не принадлежащих к перечисленным видам.

1.1.2. Metallургические процессы, протекающие при сварке покрытыми электродами

Металлургические процессы при сварке по своему характеру и кинетике значительно отличаются от подобных процессов в большой металлургии, где они протекают в течение длительного времени и достигают равновесного состояния. Приведем некоторые отличительные особенности процессов, протекающих при сварке [9]:

- небольшая масса расплавленного металла;
- краткое время существования металла в жидком состоянии;
- высокая скорость нагрева;
- существенное различие температур в разных частях сварочной ванны;
- мгновенное протекание всех стадий металлургического процесса (раскисления, легирования, рафинирования и др.).

Отмеченные выше особенности сварки ускоряют реакции взаимодействия всех фаз сварочной ванны (газовой, шлаковой и металлической) за счет высокой температуры, развитой удельной поверхности капель расплавленного металла и поступления в реакционную зону новых порций непрореагировавших веществ. Однако вследствие малого объема и быстрого охлаждения жидкого металла протекающие реакции не успевают завершиться и не достигают равновесного состояния. Более того в ряде случаев реакции взаимодействия фаз могут идти в противоположных направлениях. Многовариантность взаимодействия всех составляющих фаз сварочной ванны можно представить в виде следующей схемы (рисунок 1.1) [11].

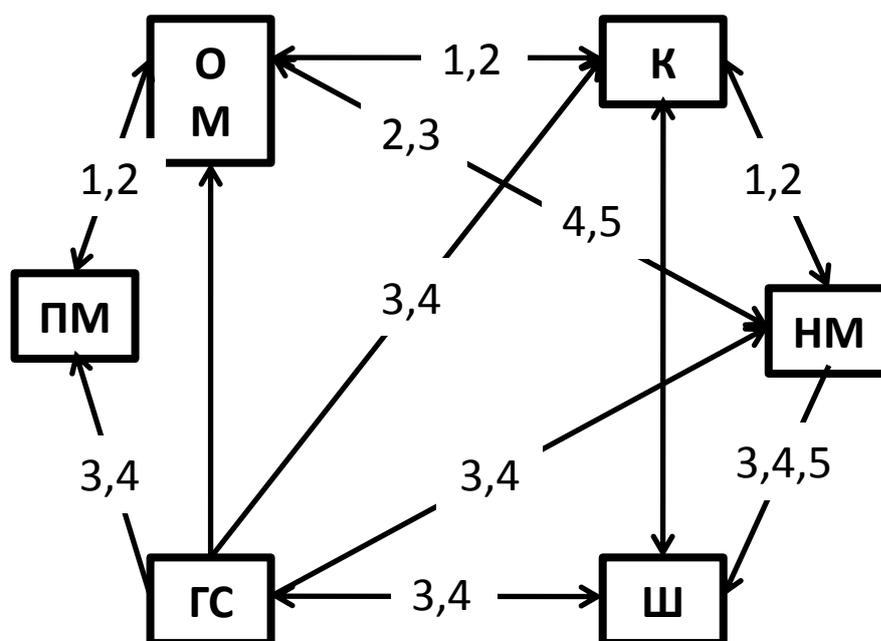


Рисунок 1.1 – Схема взаимодействия элементов сварочной ванны: 1 – перенос жидкого металла; 2 – перемешивание; 3 – окисление; 4 – переход элементов; 5 – легирование; ОМ – основной металл; ПМ – присадочный металл; К – капля электродного металла; НМ – наплавленный металл; ГС – газовая среда; Ш – шлаковая ванна

Взаимодействие металла с газовой фазой.

Газовая фаза, образующаяся при ручной дуговой сварке, состоит в основном из смеси газов (кислорода, азота, водорода, углекислого и угарного газов) и паров воды. Они являются продуктами диссоциации и разложения входящих в состав покрытия газообразующих компонентов, а также компонентами попавшего в область дуги воздуха. Также в газовой фазе в заметных количествах могут присутствовать пары основного металла и легирующих элементов.

Влияние кислорода на свойства наплавленного металла. Источниками кислорода в газовой фазе могут являться карбонаты кальция и магния в составе покрытия электродов, которые в ходе диссоциации образуют углекислый газ, который в свою очередь диссоциирует с образованием кислорода:



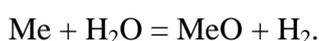
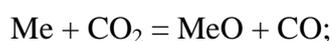
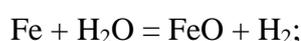
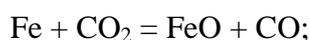
Также кислород образуется в ходе диссоциации паров воды по реакции:



При контакте молекул кислорода с поверхностью капле расплавленного металла происходит его растворение в железе. Растворимость кислорода в жидком железе при

температуре его плавления составляет 0,175% [25]. Повышение температуры жидкого железа приводит к росту растворимости. А при достижении предела растворимости кислород окисляет железо и легирующие элементы, имеющие к нему повышенное сродство. Кислород в жидком металле капель и сварочной ванны содержится в различных формах: как в растворенном, так и в химически связанном состоянии в виде частиц оксидов и комплексных включений, находящихся во взвешенном состоянии. Растворимый в металле кислород или активность кислорода определяет ход процессов раскисления, рафинирования и вторичного окисления, влияет на конечный состав металла шва, процессы структурообразования и его свойства [26].

Окисление железа и легирующих элементов возможно и при непосредственном взаимодействии с парами воды и углекислым газом:



Часть образовавшихся оксидов поступает в шлак, а часть в виде оксидных дисперсных включений, различных по форме и размерам, остается в металле шва. Эти неметаллические включения, часто располагаясь по границам зерен, приводят к ухудшению характеристик металла шва, снижению его прочности и пластичности, особенно при отрицательных температурах. Вследствие указанных причин необходимо снижение содержания кислорода в сварочной ванне, для этих целей применяют специальную операцию – раскисление.

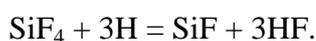
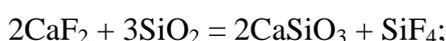
Образование трещин в многослойных швах, либо в зоне термического влияния сталей и сплавов с однофазной структурой, классифицируемых как трещины провала пластичности, связывают с возможным влиянием кислорода на процессы межзеренного разрушения. Последний снижает в установленном температурном интервале когезионную прочность границ зерен и способствует межзеренному разрушению [27].

Кислород, участвуя в металлургических реакциях при сварке плавлением, в зависимости от его концентрации в расплаве может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на технологическую прочность, склонность к образованию пор, показатели механических свойств сварных швов [28].

Влияние водорода на свойства наплавленного металла.

Источником водорода в основном является попадающая в зону дуги влага. Пары воды, образующиеся в процессе сварки при высоких температурах, диссоциируют с образованием молекул кислорода и водорода. Таким образом, водород присутствует в

газовой фазе и в молекулярном виде, и в атомарном. При контакте с расплавленным металлом водород растворяется в нем. Его растворимость зависит от парциального давления, температуры и агрегатного состояния металла. При температуре до 100-200°C водород в железе практически нерастворим [25]. В твердом железе при температуре его плавления и парциальном давлении 101 кПа водород растворяется в количестве 13,6 мл на 100 г железа. При этих же условиях в жидком железе растворимость водорода скачкообразно возрастает более чем в два раза и составляет 27,5-28 мл/100 г. Дальнейшее повышение температуры до 2400-2500°C сопровождается увеличением растворимости водорода до 42,5 мл/100 г [25]. Растворению водорода в металле капель и сварочной ванны препятствует связывание его кислородом и фтором. Для этого в состав покрытия вводят плавиновый шпат, который позволяет активизировать реакции связывания водорода во фтористое соединение, химически прочное и не растворимое в расплавленном металле:



Наличие щелочноземельных элементов в покрытии препятствует образованию и способствует увеличению содержания водорода в металле шва, за счет связывания фтора в устойчивые химические соединения [29,30]. Введение в покрытие электрода карбонатов или высших оксидов марганца и железа либо кислорода в смесь газов приводит к снижению парциального давления водорода в атмосфере дуги и содержания водорода в металле шва [29-33]. Также на растворимость водорода в металле может оказывать влияние легирующие элементы, однако заметно оно проявляется только при высоких концентрациях данных элементов. Так, например, титан, цирконий, ванадий повышают растворимость водорода в металле, а углерод, кремний и алюминий – понижают ее [9].

В процессе сварки в кристаллизующемся металле шва растворимость водорода резко снижается. Пузырьки газа начинают бурно выделяться из расплава, что приводит к появлению пор в металле шва. Часть водорода после кристаллизации остается в металле шва. При этом водород там может присутствовать в следующих состояниях [9]:

- диффузионно-подвижный водород, способный к перемещению в кристаллической решетке при наличии градиентов температур, концентраций, напряжений, растворимости;
- остаточный водород, молекулярный водород, скопившийся в макро- и микропорах и не способный к диффузии.

Характер перераспределения водорода между сварочной ванной и закристаллизовавшимся металлом определяется в основном скоростью кристаллизации

[34,35]. При скоростях кристаллизации ванны, характерных для процессов дуговой сварки, диффузионные процессы в значительной мере подавляются, в металле шва фиксируется содержание водорода, близкое к его среднему содержанию в сварочной ванне. Увеличение же скорости кристаллизации ванны приводит к перераспределению водорода в металле наплавки; увеличивается содержание остаточного водорода, удерживаемого металлом, и снижается доля диффузионного водорода. Это объясняется изменениями структуры металла, степени напряженности решетки и появлением развитой сетки дислокаций [31].

Остаточный водород создает в полостях высокое давление, способное образовать надрывы в металле. Водород снижает пластичность сварного соединения и при сварке стали повышенной прочности может вызвать появление трещин [31, 36]. Вероятность развития холодных трещин, индуцированных водородом в сварном соединении, зависит от ряда взаимосвязанных и сложных физических явлений. В основе механизма водородной хрупкости лежит взаимодействие водорода с дислокациями. Водород оказывает влияние на зарождение и рост микротрещин в металле, облегчая слияние дислокаций, что приводит к локализации пластической деформации под влиянием водорода [37].

Основной причиной пористости металла шва за счет его наводораживания считается присутствие влаги в покрытии электродов. Однако в составе покрытий образуются различные гидроксидные соединения при взаимодействии связующего (жидкого стекла) с основными компонентами покрытия. Общеизвестным является то, что процессы взаимодействия жидкого стекла с порошками металлов и ферросплавов носят щелочной характер, то есть происходит гидролиз с образованием гидроксидов, выделением водорода и тепла. При расплавлении покрытия в расплав неизбежно попадают ионы гидроксидов и различные катионы, которые могут захватывать менее энергетически сильные ионы гидроксидов, что ведет к образованию локальных очагов ослабления за счет зарождения микротрещин при тепловых деформациях шва. Одним из действенных методов снижения химической активности компонентов покрытий к жидкому стеклу является получение так называемых минеральных сплавов, то есть предварительное проплавление минеральных компонентов сухой шихты перед смешиванием их с жидким стеклом [38].

Важнейшей проблемой дуговой сварки является предупреждение пористости швов. Причиной пористости при сварке электродами с рутиловым и руднокислым покрытиями является в основном присутствие водорода [39], который диффундирует в газовый пузырек из жидкого и закристаллизовавшегося металла. Введение раскислителей в

покрытие и сварочную ванну тормозит десорбцию водорода из ванны, удлиняя процесс дегазации. Эффективным средством предотвращения пористости в этом случае является интенсификация процесса газовой выделенной [39]. Вязкость сварочного шлака существенного влияния на стойкость швов против образования пор не оказывает [28,29]. Предупреждение пористости, вызванной водородом, достигается за счет снижения содержания водорода в покрытии (флюсе) путем высокотемпературной прокалки, изъятия из покрытия веществ, содержащих кристаллизационную влагу, выбора композиций покрытия (флюса), обеспечивающих связывание водорода в дуге фтором либо снижения его парциального давления, улучшения защитных свойств шлаков, увеличения массы покрытия, использования двухслойной конструкции электродного покрытия или порошковой проволоки [32,40]. Процессы взаимодействия металла с газами и образования пористости в сварных швах широко изучаются, результаты таких исследований обобщены в работах [28,29,32].

Как показано выше, газовая фаза является важным компонентом в процессе сварки. Она играет защитную роль, предохраняя металл шва от поглощения кислорода, азота воздуха. Однако, в то же время, является и источником этих газов, насыщение металла шва которыми ведет к возникновению в нем холодных трещин. Очевидно, что необходимо защищать сварочную ванну от воздействия воздуха и предохранять полезные элементы от выгорания.

Взаимодействие металла со шлаковой фазой.

Образующаяся при плавлении электродного покрытия (или флюса) шлаковая фаза играет важную роль в процессе сварки. Она представляет собой расплав минерального характера и состоит, в основном, из оксидов и солей различных кислот, как свободных, так и образующих комплексные соединения [8-10]. Выбор или разработка шлаковой основы производится с учетом влияния на физико-химические свойства шлака присутствующих в нем отдельных оксидов и соотношения различных соединений. В процессе плавления покрытия (флюса) в жидкой шлаковой фазе образуются сложные химические соединения, некоторые из которых могут значительно влиять на свойства металла шва. Шлаки не растворимы в металле, за исключением отдельных компонентов, и образуют с металлом две не смешивающиеся жидкости, что позволяет защитить металл шва от вредного воздействия воздуха. Помимо изоляции сварочной ванны, шлак выполняет ряд других важных функций: стабилизация горения дуги, легирование и рафинирование металла шва.

Современные сварочные флюсы (покрытия) содержат в своем составе большое количество простых оксидов (более шести) и других компонентов, для расчета сварочных

свойств шлаков применяют несколько двойных и тройных диаграмм. Однако при сварке условия являются неравновесными, и расчет предполагаемых свойств шлака не может ограничиваться применением одних лишь диаграмм состояния. При разработке новых композиций флюсов основным подходом до сих пор является прямой эксперимент [41].

В XX веке сложилось устойчивое представление о процессе электродуговой сварки, заключающегося в том, что дуга функционирует в окружении шлакового пузыря. Однако в настоящее время исследования В.Г. Кузьменко показали, что плавление флюса через образование шлакового пузыря не происходит [42-45]. В реальных условиях сварки дуга накатывается на флюс и плавит его под воздействием собственных газопламенных потоков в более энергоэффективном режиме. Сварочный шлак распределяется неравномерно вдоль зоны сварки. Значительная его доля находится в хвостовой части сварочной ванны, а в головной части происходит снижение массы жидкого шлака по направлению к кромке плавящегося металла. Жидкий шлак не поднимается выше уровня горения дуги, а концентрируется на поверхности сварочной ванны. В процессе отвердевания шлака он в силу своих теплоизоляционных свойств служит тепловой надставкой над сварочной ванной, увеличивая время существования металла шва в жидком состоянии и способствуя его дегазации. Различие в скорости остывания примыкающего ко шву слоя шлака и выше расположенного слоя приводит к существенным различиям в их структуре. Так первый слой остывает быстрее и образует стекловидную структуру, а второй слой, благодаря его теплоизоляции, полностью или частично закристаллизован [44, 45]. Данные отличия позволяют отделить шлаковую корку от сварного шва.

Удаление шлака с поверхности образовавшегося сварного шва является важной задачей. Плохая отделимость шлаковой корки снижает производительность сварочных работ и повышает вероятность образования экзогенных неметаллических включений в металле шва. Шлак может плотно удерживаться на поверхности шва, если в его составе присутствуют соединения, которые образуют устойчивые связи с оксидами, находящимися на поверхности сварочной ванны. Плохую отделимость шлаковой корки обычно связывают с образованием химической связи шлака с наплавленным металлом через промежуточный слой оксидов на его поверхности [46]. Однако наличие промежуточного слоя не всегда вызывает прочное сцепление металла со шлаком. Промежуточный слой может стать слабым звеном в системе металл — шлак и разрыв связи происходит именно поэтому слою. Еще одним процессом, который обуславливает сцепление шлаковой корки с металлом шва при сварке, часто считают эпитаксиальную кристаллизацию на оксидной пленке как на подложке фаз шлака, которые отвечают

принципу структурного, ориентационного и размерного соответствия по отношению к оксидной пленке [47]. В случаях неудовлетворительной отделимости шлаковой корки фазовые составляющие в ней не отвечают принципу структурного, ориентационного и размерного соответствия по отношению к наиболее типичным оксидам, образующимся на поверхности металла шва. И наоборот, при хорошей отделимости почти всегда можно определить, какие фазы в шлаковой корке соответствуют принципу структурного, ориентационного и размерного соответствия [47].

Отделимость шлаковой корки можно улучшить, изменяя окислительный потенциал шлака так, чтобы исключить образование промежуточного слоя оксидов или устранить эпитаксиальное срастание этого слоя с поверхностью шва [48]. Отделимость корки может также зависеть от температуры затвердевания шлака [49] и разности температурных коэффициентов линейного расширения шлака и наплавленного металла [50]. Изменение прочности шлаковой корки и улучшение ее отделимости возможно за счет целенаправленного влияния на особенности ее микро- и макроструктуры, в частности, благодаря наличию фаз, склонных к полиморфным превращениям, что приводит к саморассыпанию шлака [51].

В более чистом виде взаимодействие шлака с металлом происходит при электрошлаковой сварке. Электрошлаковая сварка отличается от дуговой отсутствием газовой фазы, более низкой температурой в зоне плавления и увеличением времени взаимодействия в системе металл – шлак [11]. В остальных сварочных процессах имеет место тройное взаимодействие: металл – шлак – газ.

Электродный материал находится в постоянном контакте с жидким шлаком. Это позволяет легировать и рафинировать металл шва через шлаковую ванну [8-11]. При взаимодействии шлака и металла происходит его раскисление, если в составе покрытия присутствуют раскисляющие компоненты, или окисление, если покрытие кислое. Кроме того, легирующие компоненты реагируют с расплавленным металлом, сообщая ему необходимые свойства.

Одной из важных характеристик шлака является межфазное натяжение на границе металл – шлак. Оно определяет формирование наружной поверхности сварных швов, а также влияет на возможность отделения шлаковой корки от наплавленного металла. Последнее зависит и от разности плотностей шлака и жидкого металла. Так при меньшей плотности шлака он легче удаляется из сварочной ванны, а в последствие и с поверхности сварного шва [8-10].

Таким образом, шлаковая фаза является многофункциональным компонентом сварочной системы, и является одним из определяющих факторов при получении новых

сплавов и покрытий [52,53].

Раскисление наплавленного металла.

Раскисление металла при сварке позволяет удалить из жидкого металла кислород, как растворенный, так и находящийся в виде оксидов в металле шва. Существует два механизма удаления кислорода из расплавленного металла:

- осаждающее раскисление. Для этого в покрытие добавляет раскислители, в основном это ферросплавы с элементами, обладающими большим сродством к кислороду, чем железо.

- диффузионное раскисление. Находящийся в расплавленном металле кислород переходит непосредственно в шлак, минуя промежуточные реакции [9]. Возможность такого перехода обусловлена законом перераспределения.

Установлено, что для формирования сварных швов с высоким уровнем показателей вязкости необходимо соблюдать определенный баланс между содержанием кислорода и раскислителей в металле шва [54].

Углерод при относительно низких температурах (1540°C) является сравнительно слабым раскислителем, но, начиная с 1850-1900°C [25], его раскисляющая способность превышает способность многих элементов. Поэтому раскисление углеродом идет преимущественно в капле и головной части ванны по реакциям: $FeO + C = Fe + CO$; $C + O = CO$. Однако образующийся оксид углерода выделяется в атмосферу в газообразном состоянии, вызывая сильное кипение сварочной ванны и образуя поры в шве. Для получения плотных швов реакцию раскисления углеродом следует «подавить» введением в сварочную ванну других раскислителей [55].

В ходе кристаллизации сварного шва и соответственно со снижением температуры жидкого металла раскисляющая способность всех раскислителей возрастает. Образующиеся оксиды элементов-раскислителей имеют температуру плавления более высокую, чем температура плавления железа. Поэтому они выпадают в виде твердых мелкодисперсных включений, которые отрицательно влияют на пластические свойства металла шва, особенно при низких температурах. С целью уменьшения количества оксидных включений и для их укрупнения в некоторых случаях применяют комплексное раскисление наплавленного металла двумя или тремя раскислителями. Состав и концентрацию раскислителей подбирают таким образом, чтобы получаемые при раскислении оксиды образовывали комплексные химические соединения с пониженной температурой плавления и повышенной склонностью к коагуляции, для более полного удаления продуктов реакции в шлак [8-10]. Например, оксиды MnO и SiO_2 , образующиеся в ходе раскисления, частично вступают во взаимодействие между собой и

образуют соединения типа $MnO \cdot SiO_2$ или $(MnO)_2 \cdot SiO_2$, которые имеют температуру плавления ниже, чем температура плавления металла. Однако, как показано в работах [31, 41], для повышения вязкости металла шва необходимо максимально ограничивать содержание во флюсе оксидов кремния и марганца для торможения кремне- и марганцевосстановительного процессов, при которых в металл шва поступает значительное количество кислорода.

Из изложенного очевидно, что раскисление наплавленного металла снижает содержание кислорода, растворенного в жидком металле перед его кристаллизацией. Однако данный процесс может являться источником неметаллических включений в состав металла шва, что ведет к его дальнейшему растрескиванию. Необходимо, чтобы образующийся в ходе сварки шлак имел высокую химическую активность по отношению к составу оксидных включений, образующихся в наплавленном металле, растворяя и связывая продукты раскисления металла [8-10]. Таким образом, важно правильно осуществить подбор состава покрытия для обеспечения определенных физико-химических свойств образующегося шлака и высоких пластических свойств металла шва.

Управление составом металла шва.

Изучению взаимосвязи между составом, структурой и механическими свойствами металла сварных швов и соединений в последние годы уделяется много внимания. Это вызвано необходимостью создания материалов для сварки низколегированных высокопрочных сталей [56]. Часто для улучшения эксплуатационных свойств разнообразных сварных конструкций требуется придать сварному шву специальные характеристики. Это достигается при применении таких материалов как [57]:

- Металлы, сплавы и керамические материалы, имеющие нано- и субмикроструктурную структуру;
- Композиционные материалы с включениями наночастиц, имеющие высокую температуру плавления.

Введение нанопорошка в сварной шов позволяет управлять кристаллизацией металла при сварке. Процесс зародышеобразования происходит на наноразмерных частицах на границе контакта трех фаз (наночастица – зародыш – расплав), таким образом меняется размер и строение растущего зерна. Структура шва вместо игольчато-дендритной становится квазиравноосной и мелкодисперсной [58], что влияет на прочностные и пластические характеристики металла шва.

С помощью процесса легирования металла шва достигают необходимых механических свойств. Современные электроды позволяют легировать наплавленный

металл в широких пределах. Введение легирующих элементов можно проводить следующими способами:

- легирование через покрытие;
- легирование через стержень;
- комбинированное или комплексное легирование.

В России (в отличие от развитых зарубежных стран) наибольшее распространение получил второй способ, несмотря на сложность производства легированной проволоки, ухудшение работоспособности сварочно-наплавочного оборудования и сокращение сроков его эксплуатации [11].

Между жидким металлом и шлаком протекают реакции взаимодействия, являющиеся реакциями вытеснения одного элемента из шлака в металл другим. В работах Б.Е. Патона и Д.А. Дудко [59,60] показана возможность легирования металла шва по обменным реакциям с оксидами:



где Me' – основной металл, $\text{Me}''_x\text{O}_y$ – оксид легирующего элемента, Me'' – легирующий элемент.

Скорость протекания обратных процессов в хвостовой части сварочной ванны ниже скорости прямых процессов в головной ее части (это объясняется существенной разницей температур между ними). Таким образом, количество прореагировавшего вещества при прямом процессе оказывается больше, чем при обратном [61]. Поэтому в затвердевшем металле наблюдается прирост или дефицит того или иного элемента.

Учитывая выше изложенное, имеется возможность использовать для легирования наплавленного металла непосредственно минеральное сырье, содержащее оксиды необходимых легирующих элементов [11]. Переход легирующих элементов из шлаковой ванны в металл шва несколько меньше, чем из присадочного материала, ввиду более сильного влияния раскислителей. Более высокие степени перехода в металл шва имеют легирующие элементы, сродство к кислороду которых меньше, чем у основного металла и конкурирующих элементов. Оксиды легирующих элементов должны растворяться в шлаке, а не в металле шва. При расчете легирования учитывают долю основного металла в металле шва, а также потери легирующих элементов на разбрызгивание, испарение, образование химических соединений. Эти потери зависят от химической активности легирующих элементов, способа, режимов и особенностей условий сварки [62].

Однако иногда использование оксидов металлов ухудшает свойства сварных швов. Тогда проводят операции плавления компонентов сварочных покрытий для снижения их химической активности к связующему (жидкому стеклу) и получения минеральных

сплавов. Например, минеральный сплав, в котором оксид алюминия преимущественно связан в алюминаты и алюмосиликаты и максимально защищен от контактного взаимодействия с жидким стеклом, надежно обеспечивает предотвращение пористости в наплавленном металле (металле шва). Тогда как использование в покрытии электродов слюды (мусковит) и глинозема способствует появлению в покрытиях гидратированных соединений алюминия, как продуктов высокотемпературного разложения слюды – мусковита и взаимодействия глинозема с избыточной щелочью жидкого стекла, что приводит к увеличению степени наводораживания металла шва [63].

Повышенные требования по вязкости, хладостойкости и трещиностойкости обеспечиваются получением в стали и металле шва мелкозернистой структуры. Таким образом, большое значение для разработки совершенных сварочных материалов и эффективной технологии сварки имеют исследования первичной кристаллизации и микроскопической неоднородности сварных швов [32, 64-65]. Были изучены закономерности ликвации элементов в сварных швах на сталях и получены систематические количественные данные о влиянии углерода, марганца, серы и кремния на дендритную, зональную и слоистую ликвацию марганца, кремния и серы в сварных швах [66]. Значительная доля игольчатого феррита, образующегося в процессе кристаллизации сварного шва, обычно связывается с его высокой ударной вязкостью. Так за счет формирования игольчатого феррита, увеличения доли остаточного аустенита, уменьшения доли карбидов системы легирования Ni—Mn используются для повышения хладостойкости металла шва [56]. Показатели механических свойств металла шва определяются несколькими факторами: количественным соотношением феррита игольчатого, зернограничного и феррита со второй фазой; дисперсностью второй фазы, ее типом и морфологией, неоднородностью распределения ее частиц; микронеоднородностью распределения легирующих и примесных элементов. Требуемые прочность и ударная вязкость металла сварных швов достигаются при содержании игольчатого феррита в металле шва не менее 70-80 % [56]. Введение в металл швов мелкодисперсных тугоплавких включений оксидов титана и циркония позволяет значительно снизить размер первичного аустенитного зерна (до 50 мкм) и сдвинуть область превращения в область низких температур, способствуя формированию полностью игольчатой структуры (до 95-97 %) [67].

Для повышения показателей прочности, пластичности и ударной вязкости металла швов и сварных соединений высокопрочных низколегированных сталей необходимо формирование в шве бейнитных структур, предпочтительно нижнего бейнита. Этому должно способствовать введение в расплав легирующих элементов, образующих карбиды

с температурой плавления выше температуры металла сварочной ванны в количестве, которое не превышает их предельную растворимость в аустените. В наибольшей степени таким условиям отвечают такие легирующие элементы, как молибден, ванадий, ниобий [67]. Также введение в металл шва сотых долей процента ниобия, титана или ванадия позволяет замедлить миграцию границ роста зерен в аустените низколегированных сталей [68].

Редкоземельные элементы оказывают влияние на многие процессы, происходящие при кристаллизации жидкого металла, нагреве, охлаждении и отпуске металла. Благодаря высокому сродству с серой, кислородом и водородом редкоземельные металлы используют как технологические добавки, позволяющие нейтрализовать их вредное влияние, а также как легирующие элементы [69]. Однако следует отметить, что положительное влияние от введения в состав металла шва редкоземельных элементов проявляется только при их оптимальных количествах. Использование редких земель является достаточно перспективным направлением повышения уровня свойств сварочных материалов.

Лантаноиды, присутствующие в небольших количествах в составе комплексных компонентов сварочных материалов, получаемых из минерального сырья разных регионов, в том числе и Мурманской области (сфеновый концентрат и др.), улучшают сварочно-технологические свойства электродов, обеспечивая хорошее формирование наплавляемого металла с плавным переходом к свариваемому металлу и к поверхности предыдущего наплавленного слоя, легкое повторное зажигание дуги, легкое отделение шлака вплоть до самоотделения [63]. Наличие церия и других редкоземельных металлов способствует также измельчению структуры наплавленного металла и снижению в нем диффузионно-подвижного водорода, благодаря чему обеспечиваются повышенные характеристики хладостойкости наплавленного металла и металла шва, что позволяет применять такие покрытия для работы в условиях крайнего севера.

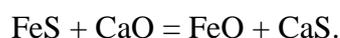
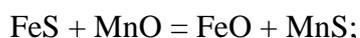
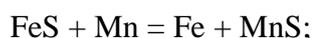
В последние годы все больше внимания уделяется управлению структурой и свойствами металла шва путем изменения кислородного потенциала флюсов [70]. Изучено влияние этого показателя на степень легирования твердого раствора марганцем и титаном [71-75].

Рафинирование металла шва.

Рафинирование металла шва заключается в его очистке от вредных примесей, для стали главным образом серы и фосфора. Отрицательным влиянием примесей серы является образование в металле шва горячих трещин. Их появление связано с образованием сульфида железа с температурой плавления ниже температуры плавления

стали [8-10, 76]. К тому же с расплавленным железом сульфид железа образует еще более легкоплавкую эвтектику. Таким образом, при кристаллизации металла шва эвтектические включения долгое время находятся в жидком состоянии, препятствуя образованию связей между зернами металла.

Для получения качественного шва содержание серы необходимо снизить до минимального. С этой целью ограничивают содержание серы во всех компонентах сварочных электродов, а также и в основном металле. Непосредственно в процессе сварки проводят специальную рафинирующую обработку расплава, которая заключается в переводе серы в виде нерастворимых в основном металле соединений в шлак [76].

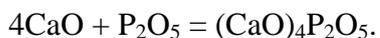
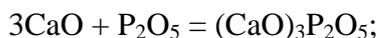
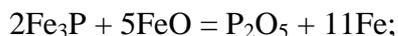
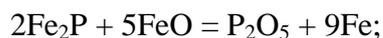


Степень вредного влияния сегрегирующих примесей серы и фосфора на низкотемпературную хрупкость металла шва в основном зависит не от их общего содержания, а от степени сегрегации фосфора в зеренной структуре металла шва, размера, формы и распределения сульфидных включений [76,77].

На основе термодинамических расчетов проанализированы различные способы удаления серы из жидкого железа [56]. Определено, что наиболее эффективно это осуществлять, используя шлаки с высокой сульфидной емкостью. Исследования кинетики процесса перехода серы из металла в шлак показали, что при сварке можно создать такие условия, при которых возможна глубокая десульфурация металла даже в течение короткого, сравнимого с длительностью существования сварочной ванны, промежутка времени.

Присутствие примесей фосфора в составе покрытий электродов оказывает влияние, подобное влиянию серы, то есть повышает склонность наплавленного металла к появлению горячих трещин. Фосфор, в отличие от серы, не только образует легкоплавкие фосфиды железа Fe_2P , Fe_3P и фосфидные эвтектики, но и растворяется в железе и может находиться в металле шва в растворенном виде [77]. Появление таких включений ведет к образованию горячих трещин. Возможность их образования тем выше, чем выше концентрация фосфора и ниже его растворимость в металле. Так, растворимость фосфора в кристаллической решетке аустенита меньше, чем в кристаллической решетке феррита, что приводит к увеличению возможности образования горячих трещин при сварке высоколегированных сталей [9]. Уменьшения концентрации фосфора добиваются жесткими техническими условиями по содержанию этого элемента в компонентах

сварочных материалов, а также связыванием его в ходе сварки в шлакующиеся комплексные соединения [77]:



Следует также отметить, что при сварке углеродистых и низколегированных сталей технические условия на содержание фосфора не такие жесткие, так как обычные концентрации фосфора в этом случае не вызывают появления горячих трещин.

Немаловажно, что влияние серы и фосфора на образование горячих трещин взаимно усиливается, так как места ликвации соединений этих элементов в металле шва совпадают [9]. Добиться низкого содержания серы во флюсе и наплавленном металле легче, чем низкого содержания фосфора, так как в процессе выплавки и сварки сера окисляется и ее содержание уменьшается. Уменьшить содержание фосфора в самом флюсе и наплавленном металле практически невозможно, поэтому применение чистого флюса является необходимым условием для получения сварных швов с высокими технологическими характеристиками [78].

Присутствие значительного количества неметаллических включений в составе металла шва отрицательно влияет на механические и технологические параметры сварных соединений, особенно на хладостойкость и склонность к хрупкому разрушению металла шва [79]. Вблизи неметаллических включений происходит концентрация напряжений, в результате образуются области сосредоточенной пластической деформации. С увеличением общего количества таких включений повышается число одновременно возникающих трещин и облегчается их слияние.

Степень участия неметаллических включений в процессах вязкого и хрупкого разрушения различна. Влияние включений на вязкое разрушение металла шва проявляется в механизме образования и слияния микропор. Напряженное состояние вокруг включений усугубляется существующими в металле температурными напряжениями. Хрупкие разрушения связаны с наличием внутренних дефектов критического размера. Загрязненность неметаллическими включениями является определяющим фактором для сопротивляемости металла хрупкому разрушению. Хладостойкость металла шва обеспечивается в том случае, если при температуре эксплуатации сварных конструкций разрушение происходит по вязкому механизму, то есть путем роста и слияния пустот, зарождающихся на неметаллических включениях. Чем

выше расстояние между неметаллическими включениями, тем более энергоемким становится процесс образования трещин в металле шва [80].

Также на сопротивляемость разрушению металла шва значительное влияние оказывает морфология неметаллических включений. Так пластичные, хорошо деформируемые включения округлой формы в отличие от хрупких включений остроугольной формы имеют температурный коэффициент линейного расширения и модуль нормальной упругости несущественно отличающиеся от металла, что ведет к снижению температурных напряжений внутри металла шва [81].

Разработка методов обеспечения оптимального размера включений, постоянного требуемого содержания алюминия и титана в швах и оптимального содержания кислорода и раскислителей; дальнейшее изучение физико-химического строения шлаковых систем с точки зрения их влияния на образование зародышей включений; дальнейшие исследования роли включений нанометрических размеров в формировании структуры сварных швов [56]; разработка металлургических методов связывания сульфидов марганца и в целом серы в соединения, резко отличающиеся по параметрам решетки от феррита являются актуальными задачами.

1.1.3. Взаимодействие растворов жидкого стекла с компонентами электродных покрытий

Одним из важнейших материалов для сварочного производства является жидкое стекло. Его используют в качестве связующего разнообразных компонентов покрытий электродов. При этом жидкое стекло обладает рядом преимуществ:

- вязкость и клейкость, регулируемая в широких пределах;
- высокие адгезионные характеристики;
- низкая стоимость и другие.

Однако жидкое стекло обладает высокой химической активностью, вследствие его взаимодействия со многими компонентами покрытий происходит нежелательное образование гидроксидов, что приводит к насыщению металла шва газовыми включениями. Мерой химической активности может служить значение pH, зависящее от концентрации ионов водорода [8-10].

Для удаления нежелательной влаги и разложения образующихся при приготовлении обмазочной массы для покрытия электродов гидроксидов после нанесения покрытий электроды прокаливают. В ходе термообработки электродов происходит обезвоживание жидкостекольной связки в электродном покрытии. Однако после указанной процедуры в составе покрытия остаются щелочные гидросиликаты, которые

являются потенциальным источником водорода в наплавленном металле. Между водоудерживающей способностью натриево-калиевых гидросиликатов, зависящей от величины модуля и соотношения $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$, потенциальным содержанием водорода в покрытии и содержанием водорода в наплавленном металле имеется прямая взаимосвязь [81]. Следует также учитывать возможное влияние содержащихся в гидросиликате ионов калия и натрия на выведение фтора из реакции образования фтористого водорода и на кинетические условия сорбции и десорбции водорода каплей электродного металла. Ионы кальция, введенные в жидкостекольную связку, понижают водоудерживающую способность щелочных гидросиликатов. Поэтому их следует рассматривать как технологические добавки, которые не только повышают пластичность обмазочных масс, но и понижают потенциальное содержание водорода в покрытии и содержание водорода в наплавленном металле [82].

В результате взаимодействия жидкого стекла с материалами покрытий электродов обмазочные массы теряют пластичность, затрудняется или становится невозможной опрессовка электродов; покрытие поражается трещинами, становится хрупким, а иногда и вспухает. В процессе сушки и прокалки на покрытии электродов также возможно появление выколов и других дефектов. Степень взаимодействия зависит от состава и характеристик растворов жидкого стекла, для порошкообразных материалов - от их состава, крупности и состояния поверхности, а для ряда материалов, в т.ч. карбонатов, - от их минералогического происхождения. Во всех случаях степень взаимодействия растет с увеличением температуры и времени.

Продуктами взаимодействия - щелочного гидролиза компонентов сварочных покрытий – являются гидроксиды и оксигидроксиды кремния, марганца, железа, титана, алюминия, кальция и других элементов, которые вводятся в покрытия в виде порошков ферросплавов и металлов, оксидов, карбонатов, минеральных концентратов комплексного состава, глинозема в качестве компонентов природного или техногенного происхождения [83-85]. Щелочной гидролиз в таких системах является неизбежным. Он закономерно начинается при контакте жидкого стекла с сухой смесью компонентов электродного покрытия и протекает до тех пор, пока остается жидкая фаза [86].

При взаимодействии порошков ферросплавов, применяемых в основном в качестве раскислителей и легирующих добавок, помимо их активности большое влияние на процесс газовыделения оказывает крупность ферросплавов, так как реакция между жидким стеклом и порошком ферросплава протекает на поверхности их контакта. Поэтому, чем мельче зерно ферросплава, тем больше величина поверхности и тем более активно протекает реакция взаимодействия [87].

Взаимодействие может быть вызвано также наличием следов различных активных технологических добавок, применяемых в процессе обработки материалов. Например, при использовании концентратов, полученных флотационной обработкой, разрушающее действие на растворы жидкого стекла могут оказать следы флотореагентов [8-10].

Таким образом, необходимо снижать химическую активность компонентов покрытий по отношению к жидкому стеклу. В ходе взаимодействия активных компонентов покрытий с жидким стеклом образуются высокотемпературные оксиды и гидроксиды, которые не разлагаются даже при температурах прокаливания электродов [88]. В ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» под руководством Ю.Д. Брусницына были проведены работы по применению в составе обмазок сварочных электродов не смесей минеральных компонентов, а их сплавов, что позволило снизить их индивидуальную химическую активность к жидкому стеклу [70,88,89]. Так показано, что минеральные сплавы могут заменить природные аналоги, если последние обладают высокой химической активностью к жидкому стеклу (диопсид, нефелин, сынныриты). Минеральные сплавы могут служить прекурсором для введения в покрытие электродов соединений редкоземельных, цветных и редких металлов с целью микролегирования и изменения структуры наплавленного металла и для повышения эксплуатационных характеристик металла сварных швов [71].

1.2. Сырьевая база Кольского полуострова для производства компонентов сварочных материалов

Использование минеральных ресурсов Кольского полуострова для разработки и промышленного производства новых сварочных материалов, в том числе новых флюсов и покрытий для электродов, является актуальной задачей и активно обсуждается в последние годы [90–105]. Необходимость применения новых видов сырья и/или сырья новых месторождений связана с постепенным выработыванием традиционных месторождений минерального сырья, что делает их разработку экономически невыгодной, растут транспортные и производственные издержки. Месторождения Кольского полуострова необычайно разнообразны, богаты и обладают существенным ресурсом [90].

Минерально-сырьевая база горнодобывающих предприятий Мурманской области представлена крупнейшими эксплуатируемыми месторождениями апатит-нефелиновых, железных и редкометалльных руд, флогопита, вермикулита, мусковита, кварц-полевошпатового сырья, а также оливинитов для производства магнезиальных огнеупоров, запасы которых находятся на государственном балансе. Действующими горнодобывающими компаниями являются: ОАО «Кольская горно-металлургическая

компания», объединяющая комбинаты «Североникель» и «Печенганикель», «Апатит», «Олкон» («Оленегорский горно-обогатительный комбинат»), «Ковдорский горно-обогатительный комбинат», ООО «Ловозерская горно-обогатительная компания», «Ковдорслюда». Практически все перечисленные предприятия испытывают трудности со сбытом своей продукции, в связи с чем, поиск новых потребителей продукции горнодобывающей отрасли также является актуальной задачей [106].

Экономика Мурманской области и Карелии ориентирована на добычу и в меньшей степени переработку минерального сырья. В рассматриваемом регионе сосредоточены крупные месторождения минерального сырья. Они сконцентрированы на относительно небольшой территории, их обслуживают мощные горнодобывающие и горно-обогатительные комплексы. В регионе имеется развитая транспортная инфраструктура, включающая воздушные, водные и наземные виды транспорта. Там же, в Северо-Западном регионе РФ, расположены машиностроительные предприятия и научные центры, что позволяет при относительно небольших инвестициях организовать высокоэффективную замкнутую цепочку, состоящую из четырех взаимодополняющих звеньев: поставщик минерального сырья; разработчик рецептур и технологий; изготовитель новых сварочных материалов; потребитель новых сварочных материалов [5].

Предпосылками успешного использования минерально-сырьевой базы Карело-Кольского региона для производства сварочных материалов являются результаты систематических исследований ИХТРЭМС КНЦ РАН и ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» [107-109]. В работе [110] была показана возможность комплексного использования нетрадиционных видов минерального сырья Карело-Кольских месторождений для производства электродных покрытий и флюсов, не уступающих по свойствам составам, приготовленным на основе традиционных минералов. С учетом полученных данных по химии, технологии, экологии и экономики разработанных вариантов схем создан базовый пакет технологических схем переработки поликомпонентного сырья переменного состава, позволяющий расширить номенклатуру компонентов сварочных материалов.

Как показано в работе [11], если многокомпонентное сырье имеет в своем составе элементы, необходимые для создания в процессе сварки качественных швов, обладающих необходимыми техническими характеристиками, то оно может быть использовано в качестве основы шихты флюсов или покрытий электродов. При этом не требуется сложной многоэтапной переработки сырья для получения отдельных чистых компонентов, тем самым реализуются принципы комплексного использования минерального сырья. Особенную экономическую ценность это приобретает при приближении производств соответствующих компонентов сварочных материалов к

местам добычи и переработки комплексного минерального сырья, пригодного для использования в качестве сварочных материалов [11].

Несмотря на то, что минерально-сырьевая база Кольского полуострова достаточно разнообразна, только выпускаемый ООО «Ковдорслюда» мусковитовый концентрат входит в состав традиционных рецептур для производства электродных покрытий. Казалось бы, остальные промышленные концентраты, производимые на территории Мурманской области, не имеют перспектив использования в сварочной отрасли. Однако, зная о наличии в их составе полезных для сварщиков компонентов, можно говорить о возможности создания новых оригинальных компонентов сварочных материалов. Также на территории области производят концентраты, пригодные для переработки их в традиционные компоненты сварочных материалов, таких как ферросплавы.

Таким образом, необходимо рассмотреть все минеральные продукты Кольского полуострова в свете возможности их применения для сварочных материалов. Данной проблемой, как упоминалось выше, занимается коллектив ИХТРЕМС КНЦ РАН совместно с ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» [107-109].

Среди потенциальных минеральных продуктов выделяют три группы, которые условно можно назвать титан- (таблица 1.1), магний-, кальцийсодержащим (таблица 1.2) и алюмосиликатным (таблица 1.3) сырьем. Рассмотрим эти группы более подробно.

1.2.1. Титансодержащее сырье

В настоящее время примерно 80% используемых сварочных электродов относится к рутиловому типу (см. раздел 1.1.1.), основным компонентом таких электродов является рутил или ильменит. Данные минералы можно извлекать из руд Кольского Заполярья.

Поэтому значительный интерес представляет титансодержащее сырье (ильменит и титаномагнетит) Кольского полуострова [90-105] месторождений «Гремяха-Вырмес», Цагинского, Пялочнозерского, «Сальные тундры», Хибинского, Себлозерского, Песочного, Колвичского, Ковдорского, «Лесная Варака», «Озерная Варака», Салмогорского, «Турый Мыс» и др. Однако их разработка требует детальной разведки месторождений и доработки технологических схем получения и переработки концентратов. Прогнозируемые запасы титановых руд на Кольском полуострове превышают 10 млрд. т, а в пяти наиболее доступных месторождениях разведанные запасы оценены в 4 млрд.т [95]. В 2009 году запасы титаномагнетит-ильменитовых руд и попутных полезных компонентов месторождения рассмотрены в Государственной комиссии по запасам Роснедра и приняты на государственный учет в объеме 585 млн.

тонн руды (по категориям В+С₁+С₂). Содержание TiO₂ – 8,5 мас.%, Fe_{общ.} – 18 мас.%, V₂O₅ – 0,1 мас.% [111].

Единственный титано-редкометалльный концентрат, производимый в Мурманской области в ООО «Ловозерский ГОК» – лопаритовый, содержит не менее 95% лопарита (40% диоксида титана) и не более 0,09 мас.% фосфора и 2,4 мас.% диоксида кремния [95, 112, 113]. Лопаритовый концентрат производится в настоящее время в объеме около 8.0 тыс.т/год и перерабатывается на ОАО «Соликамский магниевый завод» с получением пентаоксидов ниобия и тантала, карбонатов и оксидов РЗЭ, а также четыреххлористого титана и титановой губки. Соединения ниобия и РЗЭ могут рассматриваться как потенциальные продукты (легирующие компоненты) для сварочных материалов. Действующие технические условия по содержанию примесей серы и фосфора соответствуют требованиям для сварочных компонентов [103]. При обогащении лопаритовых руд возможно получение эвдиалитового, эгиринового и нефелинового, а также полевошпатового концентратов.

Действующие Хибинские месторождения являются крупным источником титанового сырья, до настоящего времени практически не используемого в промышленности. Так при добыче и дальнейшей переработке апатит-нефелиновых руд ОАО «Апатит» сбрасывает в хвостохранилище титановые минералы (сфен и титаномагнетит), их количество на 1998 г составило 130 тыс. т в пересчете на диоксид титана [95, 105, 114].

Африкандское месторождение по потенциальным ресурсам титановых руд относится к классу месторождений-гигантов. Руды Африкандского месторождения содержат помимо перовскита (19-31 мас.%) и титаномагнетита (22-35 мас.%) оливин, пироксен, слюды, хлорит и кальцит [106]. Запасы руд составляют 626 млн.т., прогнозные ресурсы – еще 400 млн.т, со средним содержанием TiO₂ 9,2 мас.%; помимо титана в перовскитовых рудах содержатся РЗЭ преимущественно цериевой группы, тантал, ниобий (Nb₂O₅ в руде 0,2 мас.%, запасы оцениваются в 382 тыс.т) [105]. Содержание TiO₂ в перовскитовом концентрате составляет от 43,1 мас.% до 54,2 мас.% [106].

Основные виды титансодержащего сырья Кольского полуострова, включающие минеральные концентраты и титанистые шлаки, приведены в таблице 1.1. Для сравнения приведен химический состав титановых шлаков, полученных при плавке ильменитов из месторождений Норвегии и Украины. Наиболее доступным титановым сырьем на Кольском полуострове, как упоминалось выше, являются сфеновый и титаномагнетитовый концентраты (Хибинские месторождения), перовскитовый и титаномагнетитовый (Африкандское), лопаритовый (Ловозерское) и ильменитовый

(«Гремяха-Вырмес») [92]. Для применения в составе электродного покрытия могут быть использованы обогащенные титановые продукты на основе указанного сырья. Так, проводятся исследования по введению в состав покрытий электродов добавок сфенового концентрата. Сфеновый концентрат содержит примеси ниобия и редкоземельных элементов, способствующие улучшению формирования валика и образованию плавного перехода с основным металлом [101]. В работе [114] отмечено, что составы со сфеновым концентратом, по сравнению с составами с аналогичным содержанием волластонита, обеспечивают лучшие сварочно-технологические характеристики флюса при сварке. Это, видимо, связано с наличием в составе сфенового концентрата 38 мас.% TiO_2 , который является сеткообразующим соединением, повышающим вязкость металла шва [41], а также наличия в сфене соединений ниобия и РЗЭ.

Таблица 1.1 – Титансодержащие продукты [95]

Компонент	Химический состав титансодержащих продуктов, мас. %						
	Ильменит (Гремяха- Вырмес)	Перовскит* (Вуорияр- винское)	Сфен* (Хибин- ское)	Титано- магнетит* (Хибин- ское)	Титановый шлак		
					из ильменита		из титано- магнетита** (Хибинское)
					Березники*	Норвегия	
SiO_2	0,49	2,66	31,2	0,5-0,6	2,4	1,12	9,7
CaO	—	35,79	25,2	1-1,2	0,55	0,09	2,4
MgO	3,6	0,71	0,65	—	0,7	0,47	1,5
Al_2O_3	0,63	2,89	0,3	0,37-0,41	2,9	0,86	8,9
Fe_2O_3	6,97	2,86	1,9	76,8-77,5	—	—	—
FeO	36,89	0,70	0,6		4,2	—	9,0
MnO	0,92	0,09	0,75	1,7-1,8	1,1	1,89	—
Na_2O	<0,03	—	0,65	0,4-0,5	—	—	—
K_2O	—	—	0,2		—	—	—
TiO_2	50,62	53,35	37,0	17-18,3	89,6	85,5	68,3
V_2O_5	<0,04	—	—	0,5-0,55	—	—	0,2
P_2O_5	—	0,06	0,03	0,03-0,1	0,001	0,007	0,4
SO_3	—	0,04	0,05	0,05-0,1	0,043	0,012	0,05

* - Продукты очищены от примесей фосфора и серы

** - Шлак получен из титаномагнетитового концентрата Хибинского месторождения и очищен от примесей серы и фосфора.

Объём выпуска концентратов сфена и титаномагнетита может быть увеличен за счёт ЗАО «СЗФК», которая разрабатывает в Хибинах два месторождения апатит-нефелиновых руд – Олений ручей и Партомчорр. Запасы месторождения Олений ручей

оцениваются в 385 млн.т руды (60 млн.т P_2O_5), месторождения Партомчорр -в 748 млн.т руды (56 млн.т P_2O_5) [103].

Пирометаллургическая переработка ильменита – хорошо отработанный в промышленности процесс получения богатых титановых шлаков (не менее 80% TiO_2) [105,112]. Соответствующий процесс для хибинского титаномагнетита позволяет получать шлаки, содержащие 50-70 мас.% диоксида титана. Используя химическую очистку минеральными кислотами, можно регулировать содержание в шлаке вредных для сварочных материалов примесей [105,112,115-117]. Пирометаллургическая переработка ильменита и титаномагнетита – наиболее экономичный процесс переработки этого сырья для производства компонентов сварочных электродов и ванадийсодержащего чугуна.

Для переработки лопаритового, перовскитового и сфенового концентратов применяют гидрометаллургические методы, позволяющие получать не только диоксид титана, но и соединения редких и редкоземельных элементов [95,96, 105,112,115-118]. Технологии переработки, разработанные в ИХТРЭМС КНЦ РАН, испытывали в пилотном и промышленном масштабе.

Прямое использование сфенового и титаномагнетитового концентратов в составе обмазки электродов возможно в ограниченном количестве, поскольку содержание титана низкое, а соединений кремния, кальция и железа высокое [95,112]. Ильменитовый концентрат из-за высокого содержания железа можно вводить в состав обмазки также в ограниченном количестве [96]. Лопаритовый и перовскитовый концентраты являются комплексным сырьем с повышенным содержанием радионуклидов, что исключает прямое использование концентратов и требует их переработки [113,117]. Использование более богатых по содержанию титана продуктов в составе обмазки электродов дает большие возможности для получения традиционных и разработки новых рецептур обмазки.

С учетом доступности титансодержащего сырья Карело-Кольского региона оно может и должно стать источником титансодержащих продуктов для производства сварочных электродов.

1.2.2. Магний-кальциевое и алюмосиликатное сырье

Магний-кальциевое сырье (см. таблицу 1.2) включает силикаты этих элементов: форстерит, оливинит, диопсид, мелилит, сунгулит Ковдорского месторождения, дунит Сопчеозерное месторождения, оливинит месторождения «Лесная Варака» (Хабозерское), а также карбонатное сырье – доломит Хибинского и других месторождений, кальциты и известняки. Большую часть сырья можно производить на действующих предприятиях – ОАО «Апатит», ОАО «Ковдорский ГОК», ООО «Ковдорслюда», ОАО «Кольская ГМК»,

площадка Мончегорск (далее «Комбинат Североникель») и др. [91-105].

Таблица 1.2 – Магний-кальциевое сырье [119]

Компонент	Химический состав магний-кальциевого сырья, мас. %							
	Доломит (Хибинское)		Дунит** (Собчеозерное)	Форстерит*	Оливинит	Диопсид*	Меллит	Сунгулит (Хабозерское)
SiO ₂	6,0	4,45	40,02	40,6	37,2	55,4	38,4	42,38
CaO	26,3	25,3	0,74	0,6	0,7	24,6	35,1	0,35
MgO	18,3	18	42,26	51,9	40,0	14,5	9,1	40,87
Al ₂ O ₃	<0,26	<0,11	1,12	—	0,6	1,3	3,4	0,58
Fe ₂ O ₃	0,14	0,12	2,29	—	12,9	2,1	9,1	0,84
FeO	—	—	6,07	5,4	5,4	1,5	2,8	5,2
MnO	—	—	0,12	—	0,18	0,07	0,05	—
Na ₂ O	—	—	0,065	—	0,21	0,2	2,3	—
K ₂ O	—	—	<0,05	0,05	0,14	0,1	0,08	—
TiO ₂	—	—	0,04	0,14	0,16	0,4	—	следы
P ₂ O ₅	0,028	0,027	0,02	0,048	0,015	0,054	0,056	—
SO ₃	0,016	0,014	<0,05	0,012	0,006	0,13	—	—

* - Продукты очищены от примесей фосфора и серы

** - Содержание других составляющих в дуните (мас.%): 1,93 Cr₂O₃; 0,016 V₂O₅; 0,4 NiO; 0,013 CoO; 0,066 ZnO.

Оливинитовый концентрат выпускал АО «Железобетонные изделия» (г. Полярные Зори) до 2005 г., но из-за отсутствия потребителей производство законсервировано [99]. Объем производства форстеритового концентрата в ОАО «Ковдорский ГОК» зависит от производства железного концентрата и может достигать при необходимости 1,6 млн. т/год (опытно-промышленная установка этого предприятия позволяет получать до 2,5 тыс. т/год).

На Ковдорском месторождении выделены сунгулит-серпентин-оливиновые руды, слагающие кору выветривания, и оливиновые, представленные коренными монолитными породами. Наибольший интерес с практической точки зрения по количеству и качеству запасов представляют серпентин-оливиновые и оливиновые руды. Также разведаны сунгулитовые жилы, залегающие в массиве Лесная Варака (Хабозерское месторождение). Сунгулит представляет собой смесь лизардита и сепиолита Mg₄(Si₆O₁₅)(OH)₂·6H₂O [120].

Группа алюмосиликатного сырья (см. табл. 1.3.) включает слюдяное сырье - мусковит, флогопит, смесь мусковита с биотитом Ковдорского и Чупинского («Плотина», «Тэдино», «Малиновая Варака») месторождений, кианит Хизоварского и Кейвских, нефелин Хибинских и кварц-полевошпатовое сырье Ковдорского месторождений [90-92,104].

Перспективными в качестве флюсового сырья в металлургическом процессе могут быть кварцевые пески Палвинского месторождения (на данный момент разведанного). Среднее содержание SiO₂ в лучших сортах достигает более 98 мас. %. Исследуется возможность использования данного сырья для производства ферросилиция по аналогии с эксплуатируемым в Северной Норвегии месторождением «Тана-Бру» [106].

Таблица 1.3 – Алюмосиликатное сырье [121]

Компонент	Химический состав алюмосиликатного сырья, мас. %					
	Мусковит		Флогопит* (Ковдорское)	Кианит* (Хизоварское)	Нефелин (Хибинское)	Кварц-полевошпат (Енское)
	(Чупинское)	(Енское)				
SiO ₂	45,5	41,3	40,6	40,6	43,7	73,9
CaO	—	—	—	0,3	0,02	0,74
MgO	0,85	3,03	23,3	0,05	0,02	0,021
Al ₂ O ₃	32,5	34,56	12,2	56,6	32,92	14,86
Fe ₂ O ₃	1,0	2,51	3,1	0,64	1,51	0,14
FeO	1,2	0,56	2,9	—	—	—
Na ₂ O	0,8	1,21	0,7	0,04	14,17	2,43
K ₂ O	9,7	9,63	8,4	0,03	7,81	7,85
TiO ₂	—	—	—	1,14	0,04	—
P ₂ O ₅	0,012	—	0,026	—	0,03	—
SO ₃	—	—	0,03	0,05	—	—

* - Продукты очищены от примесей фосфора и серы

Запасы слюдяного сырья Карело-Кольского региона позволяют удовлетворять существующие потребности страны в нем на длительную перспективу [90-94,104].

Мусковитовые месторождения Мурманской области сосредоточены в 37 месторождениях Енской слюдяной площади и занимают второе место в России по общим запасам листовой слюды. Содержание мусковита варьирует от 20 до 350 кг на 1 м³ породы, а пластины мусковита могут достигать 1,5 м² [121].

Ковдорское месторождение флогопита является крупнейшим в мире по объемам запасов руды. Промышленная концентрация флогопита приурочена к так называемому флогопитовому комплексу, сложенному апатит-флогопит-оливиновыми и амфиболдиопсидовыми породами, а также флогопитизированными и диопсидизированными оливинитами. Минеральный состав руд определяется пятью основными минералами: оливином (50%), пироксеном (30%), флогопитом (10%), кальцитом и апатитом (10%) [122].

Предприятие ОАО «Ковдорслюда», эксплуатирующее Ковдорское месторождение флогопита и вермикулита, может быть поставщиком не только флогопитового $\text{KMg}_3[(\text{OH},\text{F})_2][\text{AlSi}_2\text{O}_{10}]$ и мусковитового $\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ концентратов, но также кварцевого, полевошпатового, кварц-полевошпатового, а также новых компонентов: оливинового $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$, диопсидового $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, мелилитового $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{AlMg})[(\text{Si},\text{Al}_2)\text{O}_7]$ концентратов для сварочных материалов [90-94,100,104].

Одним из перспективных алюмосиликатных видов сырья является кианит, залежи которого расположены в восточной части Кольского полуострова. По запасам кианитовых руд Кейвская группа месторождений не имеет аналогов в мире. Разведанные и предварительно оцененные запасы кианитовых руд со средним содержанием Al_2O_3 30 мас.% по 23 месторождениям составляют более 2 млрд. т. Полученные кианитовые концентраты удовлетворяют требованиям для производства силумина, глинозема и огнеупоров [106]. Отсутствие потребителей сдерживает производство кианитового концентрата.

Основными полезными ископаемыми Хибинского района являются комплексные месторождения апатит-нефелиновых руд. Они не имеют аналогов в мире по своим запасам и параметрам. Руды являются комплексными, помимо основного компонента – апатита, содержат попутные компоненты II группы – нефелин, титанит, титаномагнетит и эгирин, и III группы – элементы, присутствующие в минералах в виде изоморфных примесей. Так в нефелине 28-29 мас. % Al_2O_3 и около 40 г/т Ga, 130 г/т Rb и Cs [106].

Попытки введения нефелинового концентрата в состав покрытий в виде минеральных сплавов, для снижения его химической активности к жидкому стеклу, оказались достаточно эффективными [107-108]. Нефелиновые концентраты, кроме весьма полезных для сварочных электродов оксидов калия и натрия, содержат примеси рубидия и цезия с низким потенциалом ионизации и большим ионным радиусом, что способствует высокой устойчивости сварочной дуги, ее эластичности, увеличению длины дуги при отрыве электрода, а также улучшению растекаемости наплавленного металла и равномерной кристаллизации сварочной ванны [101].

Положительный опыт от введения сфена и нефелина в состав обмазки электродов открывает возможность привлечения и активного использования в составе сварочных материалов других продуктов, получаемых на перерабатывающих предприятиях Карело-Кольского региона. Все выше перечисленные концентраты и продукты могут использоваться в сварочном производстве, как в виде комплексных шлакообразующих компонентов сварочных покрытий, так и в качестве сырья для получения отдельных чистых компонентов, например, ферросплавов.

Перспективные планы предполагают производство феррохрома из хромитовых руд месторождений «Большая Варака» и Сопчеозерное, феррованадия из магнетитовых концентратов Умбареченского массива, ферротитана из перовскитовых и титаномагнетитовых концентратов Африкандского месторождения, ферроникеля с использованием сырья медно-никелевых месторождений Печенгского района и никельсодержащих титаномагнетитовых концентратов месторождения «Лесная Варака», феррониобия на базе ниобиевого месторождения «Неске-вара», ферромолибдена с использованием молибденовых концентратов Юрийокского месторождения [113,117,123].

Результаты промышленных испытаний на Липецком и Ключевском заводах ферросплавов показали возможность получения из перовскита ферротитана, отвечающего требованиям ГОСТа. До недавнего времени производство ферроникеля на «Комбинате Североникель» составляло около 10 тыс. т/год. На конец 2011 года разведанные и доказанные запасы руд цветных металлов по данным компании «Норильский Никель» составляет 216 млн. т [124]. Наличие сырьевой базы и имеющиеся производственные мощности в Мурманской области позволяют надеяться на восстановление производства ферросплавов в регионе [102].

Отрицательно влияют на процесс сварки органические реагенты, используемые в процессе флотационного выделения концентратов и сорбируемые на их поверхности. Они могут стать дополнительным источником влаги в сварочной дуге и способствовать тем самым наводораживанию наплавленного металла. Частично органические вещества смывают водой на стадии химической очистки концентратов от фосфора и серы. При термической обработке концентратов, а также сухой шихты обмазочной массы покрытий электродов, возможно удаление органических примесей. Среди рекомендуемых для производства электродов концентратов флотореагенты из класса оксигидридных и жирнокислотных собирателей содержатся в кианитовом, сфеновом, диопсидовом и форстеритовом концентратах.

Кианитовая руда и ее концентрат содержат углистые вещества, например, графит. На стадии химической очистки и отмывки кианитового концентрата от примесей фосфора

и серы содержание углеродсодержащих продуктов уменьшилось с 1,2 до 0,935 мас. % за счет вымывания флотореагента. На долю флотореагента в высушенном концентрате приходится только 0,089 мас. % углерода, остальной относится к природным углеродсодержащим продуктам [92].

Содержание органических веществ в кианитовом, сфеновом и форстеритовом концентратах можно существенно понизить при их прокаливании. Так прокалывание концентратов в течение 2 ч при температуре до 700-900°C позволяет снизить содержание углеродсодержащих веществ до 0,001-0,004 мас. % в пересчете на углерод [92,112].

Как было показано в разделе 1.1.2, большинство сварочных материалов имеют ограничения по содержанию в них примесей фосфора и серы, ухудшающих качество металла сварного шва. Повышенное содержание фосфора в минеральных продуктах Кольского полуострова определяется главным образом присутствием в концентратах примеси минерала апатита. Наиболее актуально это для сфенового концентрата, в котором содержится до 2 мас. % P_2O_5 , а допустимо не более 0,1 мас.% [98].

Эффективная очистка концентрата возможна во взвешенном слое по следующему, разработанному авторами [112,115,116], способу. Разработанный в ИХТРЭМС КНЦ РАН метод очистки минеральными кислотами позволяет снизить содержание фосфора до требуемого уровня (не более 0,1 мас. % P_2O_5) [115-118]. При этом содержание SO_3 составляет 0,1 мас. %. Метод кислотной очистки от примесей фосфора и серы, разработанный для сфенового концентрата, пригоден и для других концентратов и титанового шлака [117,118]. Очищать минеральные концентраты от примеси фосфора можно серной, соляной, азотной кислотами, а также их смесями [115-118], однако при использовании серной кислоты возможно вторичное загрязнение сульфат-ионами. Выбор метода очистки концентратов и места размещения производства определяется близостью источников сырья и реагентов.

Примесь серы связана с сульфидными минералами или вторичным загрязнением на стадии прокаливания топочными газами от сжигания мазута [112,113]. Термическая обработка до 900°C продуктов, содержащих сульфиды, сопровождается их разложением с образованием сернистого ангидрида [112]. Разложение примесей сульфатных соединений также возможно, но требует более высокой температуры.

Химическая очистка всех минеральных концентратов сопровождается также появлением жидких отходов, что приводит к дополнительным проблемам по их утилизации. Однако, как показано в работе [11], производство комплексных минеральных компонентов сварочных покрытий, выполняющих сразу и шлакообразующую, и раскисляющую, и легирующую функции, экономически эффективнее, чем производство

отдельных составляющих покрытия. При производстве агломерированных керамических флюсов необходимо добиваться минимальных содержаний примесей серы и фосфора, а при производстве плавящихся компонентов требования по содержанию лимитируемых примесей не так жестки.

Заключение

Из рассмотренных литературных данных следует, что в настоящее время производство сварочных электродов и флюсов в России находится в неудовлетворительном состоянии как по объему 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 повышению конкурентоспособности российских сварочных электродов и флюсов на мировых рынках. Важным является выполнение исследований физико-химических процессов, протекающих при производстве компонентов сварочных материалов и их взаимодействии с жидким стеклом с целью исключения из покрытий и флюсов соединений, содержащих гидроксильные группы, и соответствующего повышения их эксплуатационных показателей.

Для того чтобы понимать с какими проблемами сталкиваются производители электродов, а также сварщики при их применении на практике, нами был проведен анализ существующих видов электродов и их покрытий. Приведен обзор основных недостатков данных электродов, выявленных в процессе эксплуатации сварных изделий, которые нуждаются в устранении или минимизации на этапах их производства. Пути решения основных проблем сварочных электродов разнообразны. Например, можно ожидать, что частичная замена существующей сырьевой базы на новое перспективное комплексное минеральное сырье позволит ввести в состав металла шва легирующие компоненты без дополнительных химико-технологических процессов. А также представляется важным применение новых методов обработки существующих сырьевых компонентов для их легирования или очистки от вредных примесей.

Рассмотрение обширной минерально-сырьевой базы северо-запада России позволило выявить большую группу источников сырья, потенциально пригодных для производства простых, модифицированных и комплексных компонентов сварочных материалов – покрытия электродов, плавящиеся, агломерированные и керамические

флюсы, из действующих и перспективных месторождений Кольского полуострова и Карелии. Среди них: сфеновый, титаномагнетитовый, ильменитовый, оливинитовый, форстеритовый, нефелиновый, кианитовый и другие концентраты. Источником некоторых из них являются отходы переработки комплексных руд ряда месторождений (Хибинских, Ковдорского и др.). Использование отходов позволит повысить эффективность использования сырьевой базы и сократить расходы на производство электродов.

В соответствии с вышеизложенным сформулированы задачи настоящей работы: изучение условий дополнительного кондиционирования минеральных продуктов из сырья Кольского полуострова до современных требований на сварочные материалы; синтез новых ультрадисперсных композиций как перспективных компонентов сварочных материалов на основе доступного сырья региона; разработка условий легирования минеральных и синтетических компонентов сварочных материалов цветными и редкими элементами и изучение закономерностей процессов легирования; усовершенствование технологической схемы получения компонентов сварочных материалов улучшенного качества, позволяющих создавать новые рецептуры сварочных материалов из сырья Кольского полуострова.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны доступные концентраты (таблица 2.1) на основе сырья Кольского полуострова и Карелии. Среди большого разнообразия минеральных концентратов региона использовали несколько групп продуктов, включающих титаносодержащее, магний-кальциевое, алюмосиликатное и железорудное сырье различных действующих и перспективных месторождений региона. Общая характеристика минеральных концентратов – потенциального сырья для сварочных материалов – приведена в литературном обзоре.

Таблица 2.1 – Минеральные концентраты, использованные в работе

№ п/п	Концентрат	Состав основного минерала	Месторождение	Предприятие
1	Сфеновый	$\text{CaTiSiO}_4(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$	Хибинские	ОАО «Апатит»
2	Титаномагнетитовый	$\text{FeFe}_2\text{O}_4 \times \text{FeTiO}_3$ ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$)		
3	Нефелиновый	$\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$		
4	Мелилитовый	$(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7]$	Ковдорское	Ковдорский ГОК
5	Магнетитовый	FeFe_2O_4		
6	Флогопитовый	$\text{KMg}_3[(\text{OH}, \text{F})_2](\text{AlSi}_2\text{O}_{10})$		Ковдорслюда
7	Мусковитовый	$\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	Чупинское	—
8	Оливинитовый	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$	Хабозерское	—
9	Сунгулитовый	$\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
10	Лизардитовый	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$		
11	Антигоритовый	$\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$		
12	Ильменитовый	FeTiO_2	Гремяха-Вырмес	—
13	Кианитовый	Al_2SiO_5	Хизоварское	—

Основные использованные реагенты были квалификации технические и реактивной чистоты (см. таблицу 2.2), последние применяли на стадии проведения исследований по изучению физико-химических закономерностей процессов, а технические продукты – на стадии проведения испытаний.

Таблица 2.2 – Характеристика применяемых реагентов

№ п/п	Название реагента	Химическая формула	ГОСТ или ТУ	Квалификация
1	Соляная кислота	HCl	ГОСТ 3118-77	хч
2	Алюминий металлический	Al	ТУ 6-09-02-529-02	чда
3	Оксид лантана	La ₂ O ₃	ТУ 48-4-523-90	хч
4	Сульфат кобальта	CoSO ₄ ·7H ₂ O	ГОСТ 4462-78	ч
5	Сульфат никеля	NiSO ₄ ·7H ₂ O	ГОСТ 4465-74	чда
6	Сульфат меди	CuSO ₄ ·5H ₂ O	ГОСТ 4165-78	ч
7	Сульфат цинка	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	ГОСТ 4147-77	чда
8	Сульфат цезия	Cs ₂ SO ₄	ТУ 6-09-439-84	хч
9	Сульфат марганца	MnSO ₄ ·5H ₂ O	ГОСТ 435-77	чда
10	Сульфат хрома	Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O	ГОСТ 4472-78	ч
11	Сульфат алюминия	Al ₂ (SO ₄) ₃	ТУ 6-09-718-76	хч
12	Хлорид стронция	SrCl ₂ ·6H ₂ O	ГОСТ 4140-74	ч
13	Хлорид лантана	LaCl ₃	ТУ 6-09-04-240-83	ч
14	Хлорид хрома	CrCl ₃ ·6H ₂ O	ГОСТ 4473-78	ч
15	Хлорид церия	CeCl ₃	ТУ 6-09-4762-84	ч
16	Хлорид марганца	MnCl ₂ ·4H ₂ O	ГОСТ 612-75	ч
17	Нитрат алюминия	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	ГОСТ 3757-75	ч
18	Нитрат церия	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	ТУ 6-09-4081-84	чда
19	Нитрат стронция	Sr(NO ₃) ₂	ГОСТ 5429-74	ч
20	Нитрат лантана	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	ТУ 6-09-4676-83	чда
21	Нитрат марганца	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	ТУ 6-09-4011-75	ч
22	Нитрат хрома	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	ГОСТ 4471-78	ч
23	Карбонат стронция	SrCO ₃	ТУ 6-09-4165-76	ч

В данной работе в качестве простых компонентов при получении мишалов использовали мрамор, кварц, глинозем, плавиковый шпат, рутиловый, сфеновый и нефелиновый концентраты, поташ, периклаз. Характеристика исходных компонентов сварочных материалов приведена в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Простые компоненты сварочных материалов, использованные в работе

Компонент	Состав основного минерала	ГОСТ или ТУ
Мрамор	$(Ca,Mg)CO_3$	4416-84
Песок кварцевый	SiO_2	4417-75
Глинозем технический	Al_2O_3	30558–98
Концентрат плавленого-шпатовый (ФКС-92)	CaF_2	4422-73
Концентрат рутиловый	TiO_2	22938-78
Концентрат сфеновый	$CaTiSiO_4(O,OH,F)$	ТУ 1715-081-00203938-2008
Концентрат нефелиновый	$KNa_3(AlSiO_4)_4$	ТУ 2111-082-202938-2008
Периклаз	MgO	844-79
Поташ	K_2CO_3	10690-73

2.2. Методы анализа и исследований

Определение возможности использования различных продуктов технологии в составе покрытия сварочных электродов или флюсов для сварки основывается на использовании аналитического контроля по многим компонентам, а также на основе результатов испытаний опытных партий покрытых электродов, изготовленных по новым рецептурам с использованием предлагаемых компонентов сварочных материалов.

При выполнении диссертационной работы широко использовались современные методы исследования и анализа: химико-аналитические, электронной микроскопии, рентгенофазовый, термогравиметрический, минералогического анализа, ИКС. Упомянутые методы являются традиционными для химико-технологических исследований, позволяют получать достоверную аналитическую информацию, необходимую для выбора условий технологических переделов.

2.2.1. Аналитические методики

Для определения фосфора в сырье и компонентах сварочных материалов использовали колориметрический метод, сущность которого состоит в следующем: соли фосфорной кислоты образуют с молибдатом аммония, в сернокислой среде, растворимый комплекс, при восстановлении молибдена, входящего в комплекс, тиомочевинной, раствор окрашивается в синий цвет. Интенсивность окраски раствора измеряют на

спектрофотометре или колориметре. Метод позволяет определить до 0,003% P_2O_5 . Относительная ошибка – 8% [125].

Серу определяли йодометрическим методом. Навеску сжигали в токе кислорода с последующим поглощением SO_2 водой, окисляли получившуюся при этом сернистую кислоту титрованным раствором йода и рассчитывали содержание серы в пробе. Метод позволяет определить до 0,007 % серы. Относительная ошибка – 10% [125].

Углерод определяли с помощью экспресс-анализаторов АН-7529 и АН-7560, предназначенных для определения массовой доли углерода методом автоматического кулонометрического титрования. Метод позволяет определить до $0,005 \pm 0,0002\%$ углерода [125].

Определение основных компонентов в исходном сырье и потенциальных компонентах сварочных материалов проводили по стандартным аналитическим методикам [125-127].

Для рентгенографических исследований применяли дифрактометр ДРОН-2 с использованием $Cu-K\alpha$ -излучения (монохроматор – графит). При расшифровке дифрактограмм пользовались базой данных [128].

Термический анализ выполняли в кварцевом сосуде на приборе НТР-70 в комплекте с ПРТ-1000 и Pt-PtRh-термопарой и потенциометром ПП-63 в комплекте с торсионными весами ВТ-1000 при скорости нагревания $10 \text{ град} \times \text{мин}^{-1}$ и навесках $\sim 0,2\text{г}$. Эталон – прокаленный Al_2O_3 .

ИК-спектры снимали на многофункциональном инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet 6700.

Для характеристики поверхностных свойств полученных образцов использовали анализатор поверхности Flowsorb. Удельную поверхность определяли БЭТ методом по изотермам адсорбции-десорбции азота. Предварительно все образцы дегазировались при температуре 150°C в течение 3 часов.

Характер изменения морфологии зерен минералов и синтетических продуктов исследовали методом сканирующей цифровой электронной микроскопии с помощью микроскопа (с программным обеспечением Германии) SEM LEO 420, с разрешающей способностью 75 \AA и интервалом увеличения 60–30000. А также для исследования структуры образцов минеральных концентратов до и после сорбции легирующих ионов применяли сканирующий электронный микроскоп LEO 1450 с энергодисперсионным рентгеноспектрографом ROENTEC.

2.2.2. Методики проведения экспериментов

Решение стоящих перед нами задач усложнялось из-за отсутствия стандартной аппаратуры для некоторых операций, что потребовало создания отдельных аппаратов и целой установки для отработки и оптимизации выбранных режимов технологических операций. Ниже приводится краткое описание некоторых аппаратов для лабораторных опытов и модельных испытаний и комплексной установки, использовавшихся в работе. Дополнительные сведения об аппаратуре приведены в экспериментальных главах.

Для лазерной обработки порошков компонентов фракций крупностью менее 315 мкм использовали CO₂-лазер «Комета-2» (рисунок 2.1) с длиной волны излучения 10,6 мкм, мощностью от 1,0 до 1,3 кВт. Энергия импульса составляла 12 Дж при частоте следования 50 Гц. Было выбрано несколько режимов обработки со скоростями 9, 18 и 36 мм/с. Обработку материалов производили на полированных алюминиевых пластинах с высоким (выше 0,6) коэффициентом отражения. Толщина слоя порошков составляла от 0,5 до 3 мм.

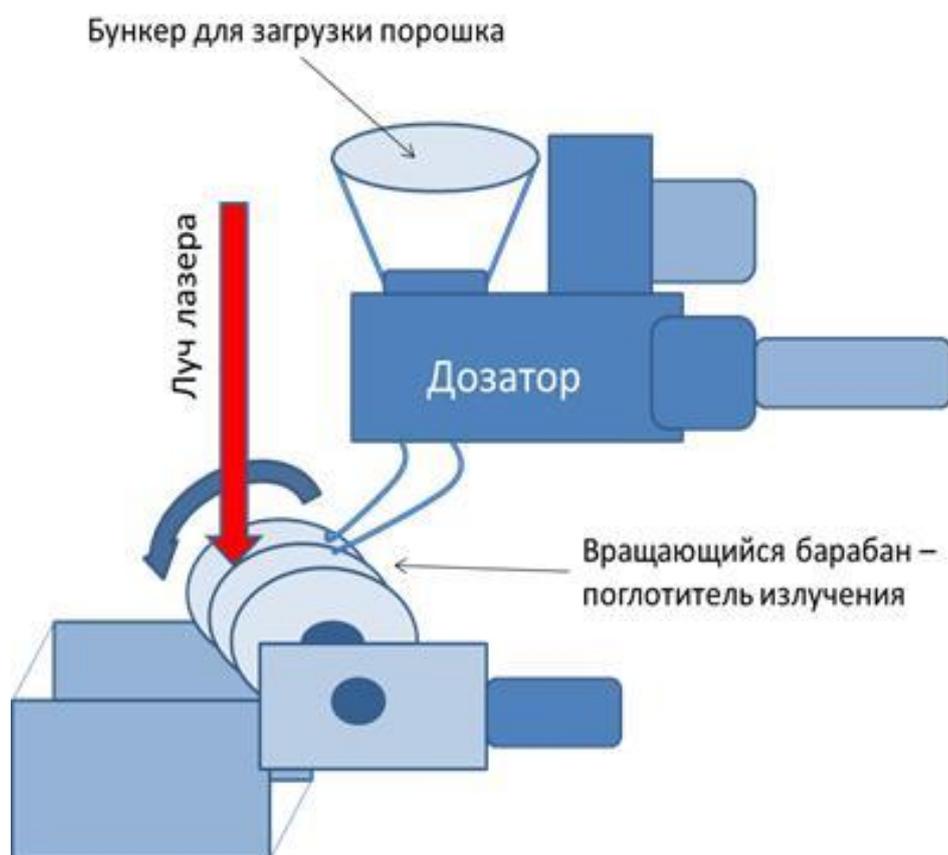


Рисунок 2.1 – Установка для лазерной обработки порошковых материалов

При выплавке мишалов с использованием простых компонентов, в том числе подвергнутых нами дополнительной очистке, расчёт рецептур был выполнен в ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» с использованием разработанной там же компьютерной программы: «Расчёт состава сварочных шлаков, электродных покрытий и флюсов» [104].

Плавление смесей компонентов осуществляли в свободной насыпке в промышленных дуговых печах на установке ОАО «ПО «Севмаш», оборудованной флюсоплавильными печами, установкой для грануляции флюсов, камерными печами для просушки флюсов. После выдержки мишала в расплавленном состоянии в течение 1 часа плав сливали в воду для получения мелкозернистого продукта. Для сравнения пробы плавов охлаждали на воздухе, что увеличивало время кристаллизации фаз в мишале.

Методика проведения опытов по получению прекурсоров компонентов сварочных материалов заключалась в совместном осаждении гидроксидов и оксигидроксидов аммиаком при интенсификации процесса механическим перемешиванием и воздухом. Схема лабораторной установки представлена на рисунках 2.2 и 2.3.

Рисунок 2.2 – Схема установки для получения оксигидроксидов прямым методом с механическим перемешиванием: 1 – механическая мешалка; 2 – делительная воронка; 3 – стакан

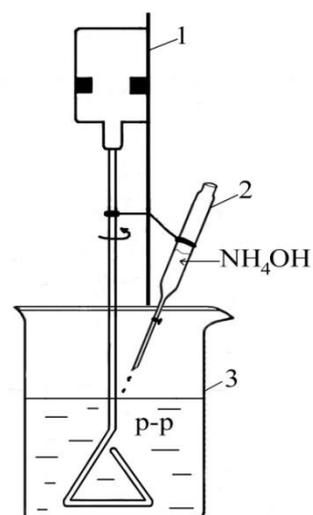
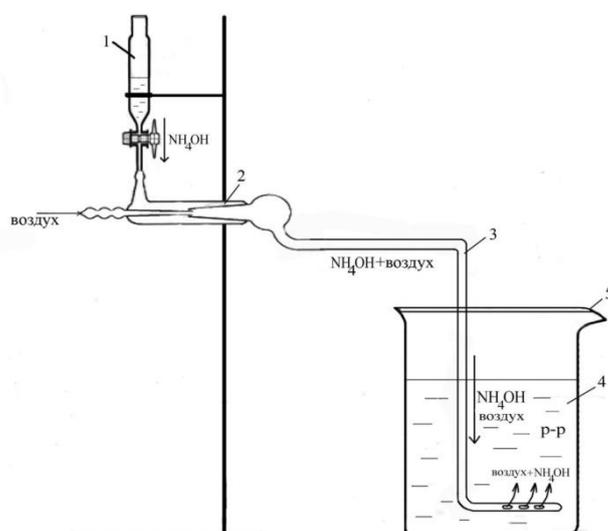


Рисунок 2.3 – Схема установки для получения оксигидроксидов прямым методом с аэрлифтным перемешиванием:

- 1 – делительная воронка;
- 2 – водоструйный насос; 3 – стеклянная трубка; 4 – стакан; 5 – крышка



Изучение сорбционной способности концентратов, оксигидроксидов титана проводилось по следующей методике. Навеску порошка массой 1 г помещали в стакан, затем добавляли 50 мл раствора соли сорбируемого иона металла. Для активации процесса проводили перемешивание в течение 4 часов на магнитной мешалке, а затем оставляли выстаиваться на сутки. Фильтрат анализировали на содержание сорбируемого иона и по разнице концентраций определяли количество сорбируемого иона на 1 г сорбента.

Выбранные отдельные аппараты, комплексные установки, отработанные аналитические методики определения отдельных элементов в сырье и продуктах переработки позволили выполнить комплексные исследования по отработке и проверке отдельных операций и технологической схемы в целом.

Глава 3. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Задача повышения качества сварочных материалов является ключевой для решения возрастающих требований к свариваемым конструкциям, трубопроводам и др. Она решается путем устранения выявленных недостатков, описанных в главе 1.

При производстве компонентов сварочных материалов необходимо строго контролировать содержание в них примесных элементов, концентрации которых лимитируются. Отрицательное влияние примесей на качество сварочных материалов рассмотрено в литературном обзоре. В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработаны и в ОАО «Апатит» внедрены методы очистки некоторых концентратов от лимитируемых примесей кислотными и термическими методами [95,96,109,112,113,118]. Однако данные методы не всегда обеспечивают очистку до допустимого содержания. Улучшение характеристик металла шва может быть достигнуто также введением в них легирующих элементов. Обычно используемое прямое введение малых количеств легирующих элементов не обеспечивает равномерности их распределения в составе покрытия, а, следовательно, и постоянства свойств металла шва. Важным приемом повышения качества сварочных материалов является использование плавящихся комплексных компонентов, обеспечивающих высокую однородность покрытия электродов и низкую реакционную способность по отношению к связующему [88,89,107,108]. Однако данные о фазовом составе при получении комплексных плавящихся компонентов остаются малоизученными.

В данной главе приведены результаты наших исследований по улучшению качества сварочных материалов. Так для очистки компонентов применили новый метод лазерной обработки. Для введения малых количеств легирующих элементов был использован метод сорбции. Изучение фазового состава при получении плавящихся комплексных компонентов, выполненное с использованием метода РФА, имеет значение как для понимания химии высокотемпературных процессов взаимодействия простых компонентов, так и для практического выбора составов шлаковых фаз, обеспечивающих требуемые сварочно-технологические характеристики (свойства).

3.1. Очистка компонентов от лимитируемых примесей при лазерной обработке

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 [129,130]. При кажущихся сложности и относительно высокой стоимости данного метода он заслуживает внимания и дополнительного изучения. Согласно оценкам, при производительности лазерной установки ~100 кг/час, увеличение стоимости сварочного компонента составляет от 2 до 4 руб/кг [131]. Лазерная обработка компонентов может сопровождаться не только уменьшением содержания примесей, но и изменением их состава и структуры [129-132], 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 сырье для производства компонентов сварочных материалов, могут быть отнесены сфеновый, титаномагнетитовый и нефелиновый (сиенитовый) (ОАО «Апатит»), оливинитовый (ОАО «Кольская ГМК»), магнетитовый (Оленегорский ГОК), флогопитовый и мусковитовый (ООО «Ковдорслюда»), кианитовый (Хизоварское месторождение), сунгулитовый, ильменитовый, шунгитовый, мелилитовый. Лазерную очистку от лимитируемых примесей образцов выше перечисленных концентратов изучали в ходе проведения исследований.

В результате обработки порошков лазерным излучением на их поверхности образовывались капли оплавленного материала, размер которых зависел от режимов и от толщины насыпанного слоя.

3.1.1. Кондиционирование сфенового концентрата

Сфеновый концентрат относится к нетрадиционным видам сырья и требует дополнительных усилий по отработке технологии его получения и использования в производстве [133]. Для очистки сфенового концентрата от примесей фосфора, серы и углерода применялась лазерная обработка [134,135]. Облучению подвергали пробы концентрата с различным содержанием основных компонентов (мас. %):

проба №1 – TiO_2 – 31,6; SiO_2 – 33,6; Al_2O_3 – 3,38; P_2O_5 – 1,25;

проба №2 – TiO_2 – 36,1; SiO_2 – 31,6; Al_2O_3 – 0,62; P_2O_5 – 0,16;

проба №3 – TiO_2 – 36,7; SiO_2 – 30,9; Al_2O_3 – 0,54; P_2O_5 – 0,17.

Пробы 2 и 3 предварительно были обработаны разбавленной соляной кислотой, что позволило снизить в них содержание апатита и нефелина (и соответственно фосфора и алюминия).

Гранулометрический состав проб до и после облучения представлен в таблице 3.1. Максимальный размер частиц в результате обработки увеличился на порядок. Продукт

после обработки представляет собой шарообразные гранулы черного цвета, покрытые налетом серого цвета. При растирании получается светлый продукт по цвету похожий на измельченный сфен. Изменение цвета связано, прежде всего, с размернозависимыми оптическими эффектами. Следует отметить, что при более высоком содержании нефелина в концентрате облученный продукт растирается легче.

Таблица 3.1 – Гранулометрическая характеристика сфенового концентрата до и после обработки.

№ пробы	Крупность фракции, мм / содержание мас. % (до обработки)							
	+0,200	+0,160	+0,125	+0,100	+0,090	+0,080	+0,071	-0,071
1	0,80	1,2	15,9	32,8	2,8	11,8	10,4	24,3
2	0,04	0,40	5,0	17,0	13,0	21,0	11,0	32,5
3	0,05	0,40	5,0	16,8	13,2	21,3	10,5	32,7
Продукт* обработанный	Крупность фракции, мм / содержание, мас. % (после обработки)							
	-5 +2,5	-2,5+2,0	-2,0+1,6	-1,6+1,25	-1,25+1,0	-1,0		
1	38,3	27,3	12,3	4,2	-	17,9		
2	24,5	29,6	25,3	10,1	4,5	6,1		
3	17,5	23,2	28,8	16,9	2,9	10,7		

* Скорость обработки продукта выбрана 10 см/сек

По данным РФА различий в дифрактограммах исходного и облученного продуктов не отмечено. Содержание основных лимитируемых примесей до и после обработки приведено в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Изменение содержания примесей в сфеновом концентрате при лазерном облучении

Продукт*	Содержание до обработки, мас. %			Содержание после обработки, мас. %		
	S	P ₂ O ₅	C	S	P ₂ O ₅	C
1/10	0,036	1,25	0,037	0,008	1,09	0,011
1/30	0,036	1,25	0,037	0,012	1,14	0,024
2/10	0,092	0,16	0,020	0,016	0,11	0,014
3/10	0,088	0,17	0,019	0,012	0,14	0,013

* Через деление дана скорость обработки продукта в см/сек

С увеличением скорости обработки концентрата степень очистки от примесей снижается. По-видимому, эффективность очистки можно регулировать также энергией

импульса. Более высокая степень очистки достигается по сере и углероду, которые удаляются в виде оксидов. Очистка от фосфора при высоком его содержании в исходном сфеновом концентрате (P_2O_5 – 1,25 мас.%) оказалась малоэффективной и составила 9-13%, тогда как при более низком содержании P_2O_5 0,16-0,17 мас.% в сфеновом концентрате степень очистки увеличивалась до 17-31%.

Микрофотографии изображений SEM сфена до и после обработки приведены на рисунке 3.1. Из них видно, что в результате обработки происходит оплавление частиц, при этом поверхность не измельченных частиц ровная округлая.

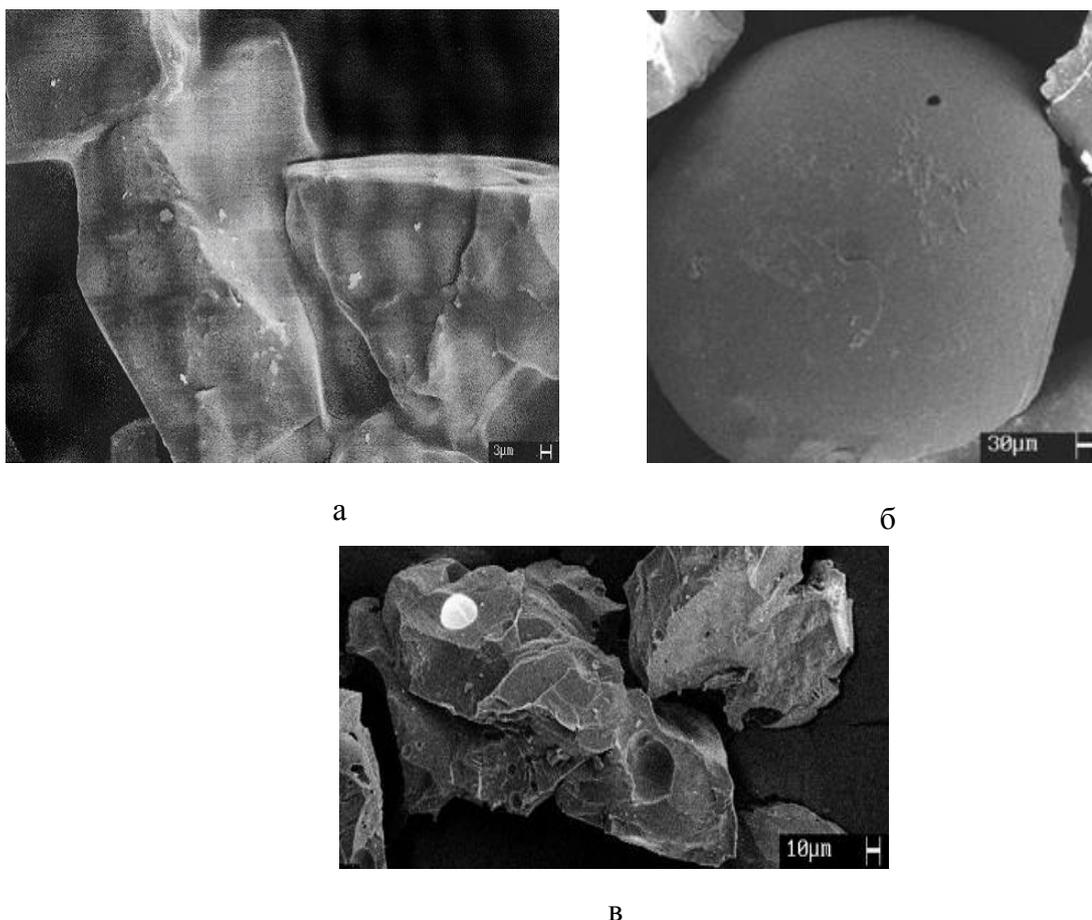


Рисунок 3.1 – Микрофотографии мономинеральных частиц сфена (фракция -71 + 63мкм) до обработки лазером (а), после обработки (б), после обработки и дополнительного измельчения (в)

3.1.2. Дегидроксилирование минералов со структурными гидроксильными группами

Присутствие гидроксидов и оксигидроксидов в составе сварочных материалов нежелательно, т.к. приводит к ухудшению характеристик металла шва. Для проверки

эффективности кондиционирования сырья при лазерной обработке были использованы мусковит, флогопит и сунгулит как содержащие гидроксильные группы.

Потери при прокаливании при 950°C составляют для мусковитового, флогопитового и сунгулитового концентратов (мас.%) 3,8; 2,8 и 18,0 соответственно, что исключает использование сунгулитового концентрата и ограничивает использование больших количеств гидрослюд в рецептурах покрытий электродов. Использование лазерного облучения для разрушения гидроксильных групп должно оказаться эффективным [134,135].

Гранулометрический состав проб до облучения представлен в табл. 3.3, а после обработки – на рисунке 3.2. Сунгулитовый концентрат до обработки имел размер частиц менее 0,05 мм, слюды содержали от 20 до 35 % частиц размером более 0,05 мм.

Таблица 3.3 – Гранулометрический состав концентратов до облучения лазером

Концентрат	Крупность фракции, мм/ содержание мас. %						
	+0.100	+0.09	+0.08	+0.071	+0.063	+0.05	-0.05
Мусковитовый	0.18	0.37	1.95	3.10	3.12	27.8	63.5
Флогопитовый	0.88	0.58	2.54	3.06	4.1	9.2	72.9
Сунгулитовый	-	-	-	-	-	-	100

В отличие от лазерной обработки сфена, не содержащего гидроксильных групп, после обработки слюд образуются крупные полые шарообразные гранулы. Их образование объясняется вспучиванием многослойных частиц мусковита и флогопита при очень быстром удалении паров воды, образующейся при разложении гидроксильных групп.

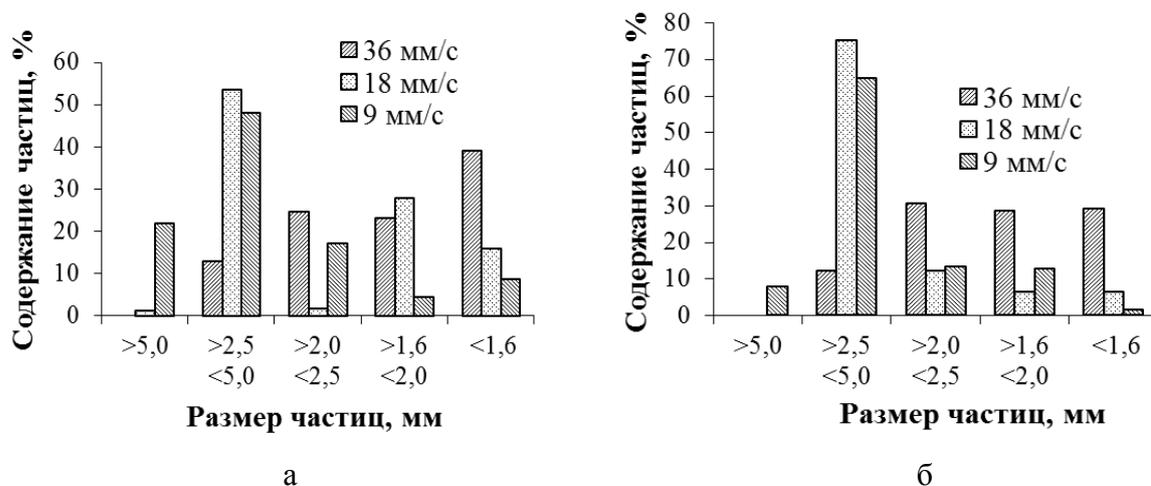


Рисунок 3.2 – Зависимость гранулометрического состава продуктов от скорости лазерной обработки а – флогопит, б – мусковит

Из данных рисунка 3.2 можно заметить также, что с увеличением продолжительности облучения происходит увеличение гранул слюд. Обработанный флогопит более темного цвета, чем мусковит. Это объясняется бóльшим содержанием во флогопите Fe(II) и его окислением до Fe(III) при лазерной обработке.

SEM-графические изображения внешней поверхности гранул флогопита и мусковита приведены на рисунке 3.3. На них ясно видно, что гранулы имеют отверстия, через которые выходили пары воды. При обычной прокалке слюд до 950°C образования сфер не наблюдается.

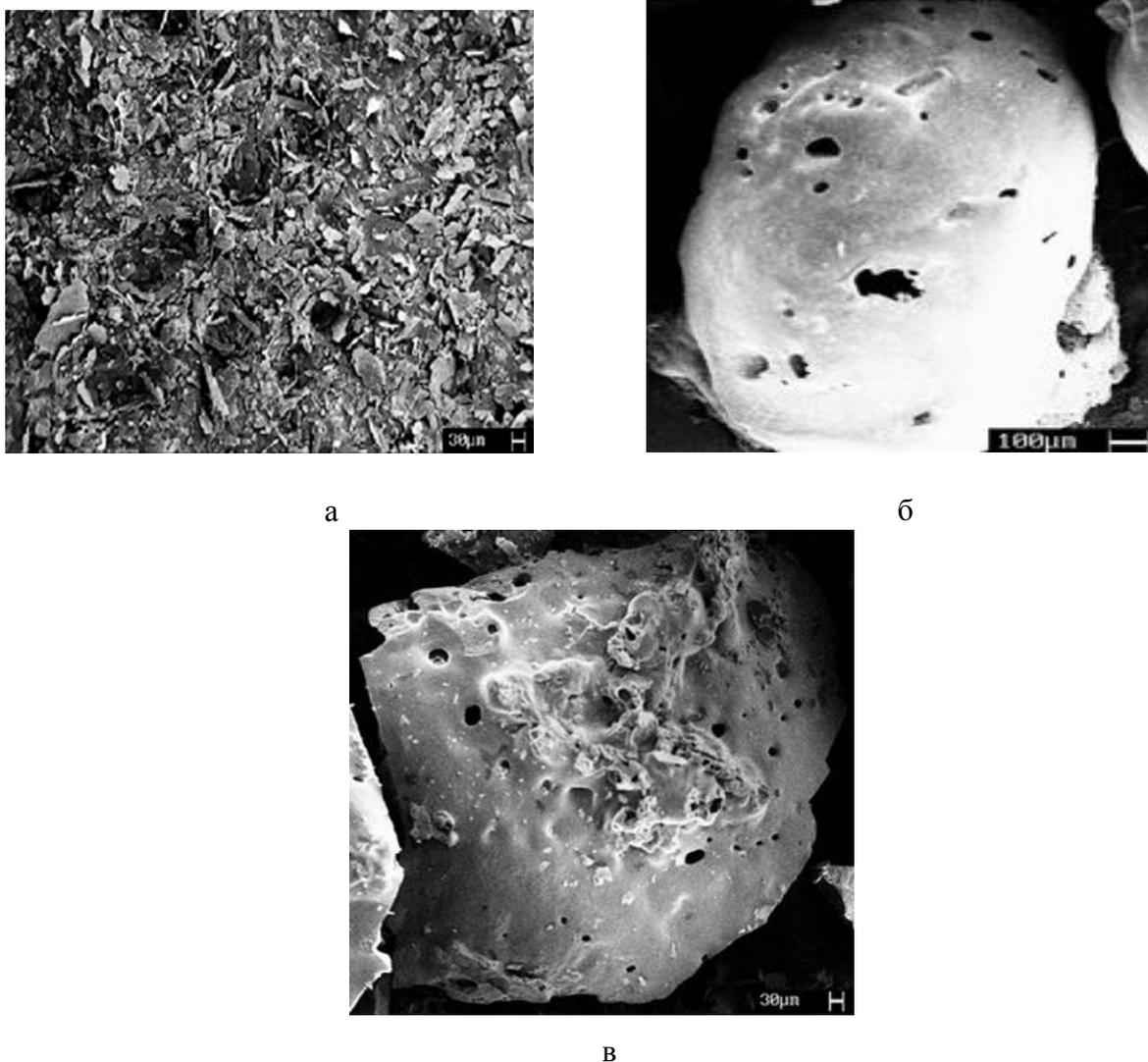


Рисунок 3.3 – SEM-графические изображения частиц исходного флогопита (а) и обработанных гранул флогопита (б) и мусковита (в)

В исходном сунгулите присутствуют прозрачные слудобразные частицы и белые матовые агломерированные частицы, которые при нажатии рассыпаются. После

облучения сунгулита крупные круглые гранулы не образовывались, вероятно, из-за заметно меньших размеров частиц исходного продукта, по сравнению со слюдами. Размер матовых частиц увеличивается до 50 - 70 мкм.

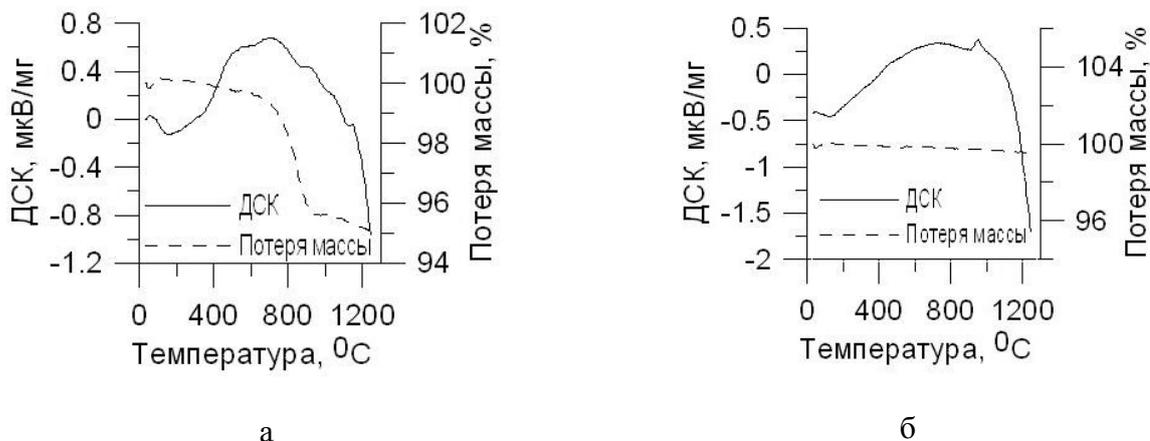
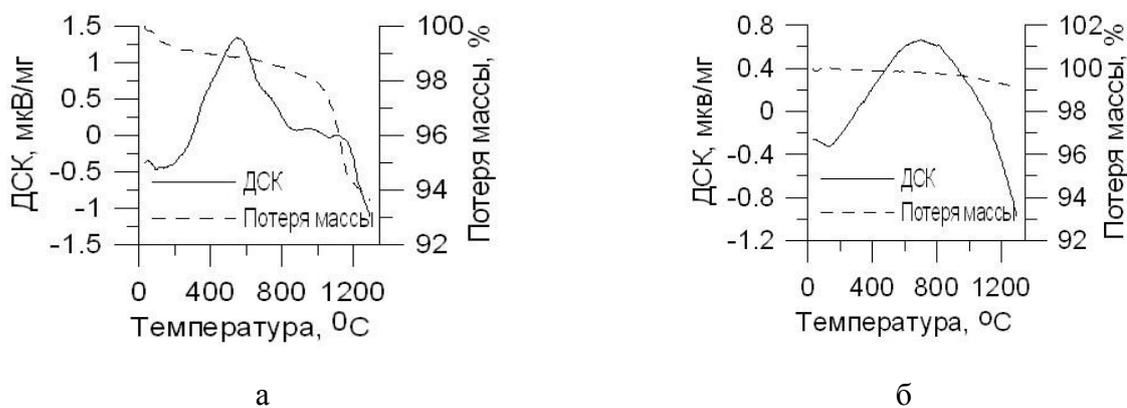


Рисунок 3.4 – Термограмма а) исходного и б) обработанного лазером флогопита

Термограммы слюд после обработки лазером показывают, что потерь веса при дополнительном прокаливании практически нет (рисунки 3.4, 3.5). Это свидетельствует о том, что при облучении произошло разрушение ОН-групп. Поэтому можно ожидать, что обработанные лазером слюды не будут иметь ограничений по использованию из-за присутствия в них гидроксильных групп.



Рисунки 3.5 – Термограмма исходного (а) и обработанного (б) лазером мусковита.

По данным РФА (рисунки 3.6, 3.7) лазерная обработка флогопита и мусковита сопровождается частичной их аморфизацией. Рентгенограмма гранул обработанного флогопита свидетельствует об образовании фостерита, состав рентгеноаморфной фазы требует дополнительного изучения. Предположительно можно представить разложение флогопита уравнением:



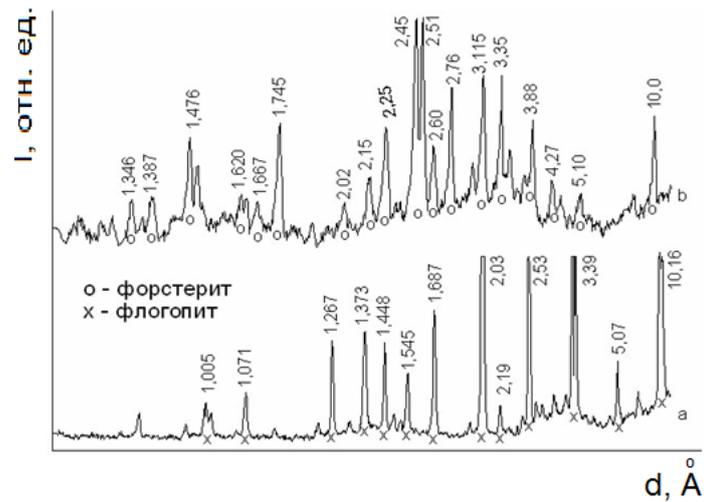


Рисунок 3.6 – Рентгенограмма флогопита: исходный образец (а); образец, обработанный лазером со скоростью 18 мм/с (b)

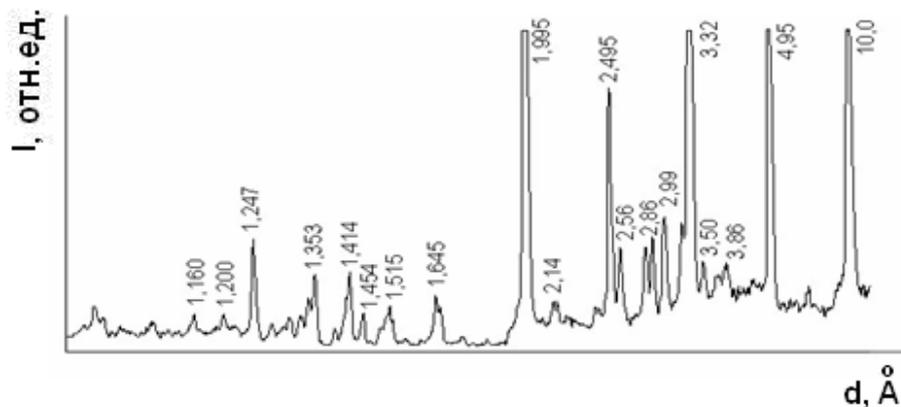


Рисунок 3.7 – Рентгенограмма исходного мусковита

Таким образом, в результате лазерной обработки слюд образуются крупные полые шарообразные гранулы. Это объясняется вспучиванием многослойных частиц мусковита и флогопита при очень быстром удалении паров воды, образующейся при разложении гидроксидов. При обычной прокалке до 950°C образования сфер не наблюдается.

3.1.3. Поведение лимитируемых примесей при лазерной обработке.

Лазерная обработка подобно традиционной термической может сопровождаться не только уменьшением содержания примесей, но и изменением фазового состава компонентов, например разложением мрамора, магнезита и т.п. При этом возможно расширение ассортимента природных и техногенных продуктов для использования в составе электродных покрытий.

Обработке подвергали различные концентраты, имеющие ограничения по использованию в качестве компонентов сварочных материалов по отдельным примесям. Результаты представлены в таблице 3.4.

В целом полученные результаты свидетельствуют о возможности снижения содержания лимитируемых элементов, но в ряде случаев оно даже после облучения превышает допустимое для использования обработанных компонентов (титаномагнетитовый, ильменитовый, кианитовый и шунгитовый концентраты) в составе покрытий электродов [134,135]. Близкое содержание углерода в шунгите и кианите до и после облучения позволяет заключить, что применение лазерного метода для сжигания углерода в данных продуктах не эффективно. По-видимому, требуется оптимизация режимов их очистки (например, увеличение продолжительности облучения) или сочетание нескольких методов. Следует также учитывать, что при содержаниях примесей менее 0,01% точность их определения использованными методами снижается.

Таблица 3.4 – Изменение содержания примесей в минеральных концентратах до и после лазерной обработки при скорости 10 мм/сек

Концентрат (Месторождение)	Формула минерала	Содержание примесей до обработки, мас. %			Содержание примесей после обработки, мас. %		
		S	P ₂ O ₅	C	S	P ₂ O ₅	C
Мусковитовый (Ковдорское)	K,Al ₂ [(OH,F) ₂ Al Si ₃ O ₁₀]	0,014	<0,001	-	0,011	<0,001	-
Флогопитовый (Ковдорское)	K,Mg ₃ [(OH,F) ₂] [AlSi ₃ O ₁₀]	0,018	0,050	-	0,016	0,043	-
Сунгулитовый (Хабозерское)	Mg ₆ [(OH) ₈ Si ₄ O ₁₀]	0,011	<0,001	-	0,011	<0,001	-
Нефелиновый (Хибинские)	Na ₃ ,K(AlSiO ₄) ₄	0,013	0,0316	0,010	0,004	0,019	0,003
Сфеновый (Хибинские)	CaTiO ₅	0,028	0,052	0,021	0,017	0,037	0,014
Титаномагнетитовый (Хибинские)	Fe ₃ O ₄	0,069	<0,001	-	0,036	<0,001	-
Ильменитовый (Гремяха- вырмесское)	FeTiO ₃	0,349	<0,001	-	0,237	<0,001	-
Ильменитовый (Хибинские)	FeTiO ₃	0,091	<0,001	0,063	0,055	<0,001	0,031
Кианитовый (Хизоварское)	Al ₂ SiO ₅	0,349	0,16	0,37	0,252	0,12	0,37
Шунгитовый (Карелия)	[CSi(Al,Fe) ₂ Ca,Mg]O ₁₀	1,10	0,11	34,25	0,808	0,014	34,0
Оливинитовый (Хабозерское)	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	0,022	<0,001	-	0,018	<0,001	-
Мелилитовый (Ковдорское)	(Ca,Na) ₂ (Al,Mg) (Si,Al) ₂ O ₇	0,022	0,017	-	0,016	<0,001	-

* - прочерк означает, что анализ не проводили

3.2. Введение легирующих элементов в компоненты сварочных материалов

Метод сорбции позволяет повысить равномерность распределения малых количеств легирующих элементов в компонентах сварочных материалов. В качестве сорбентов нами были использованы минеральные концентраты (сунгулитовый, лизардитовый, антигоритовый, оливинитовый и нефелиновый) [136,137,138], и синтетические продукты (гидрогель железа и оксигидроксида титана) [138,139].

3.2.1. Сорбция лизардитовым и антигоритовым концентратами

Методика эксперимента отличалась от приведенной в главе 2 и заключалась в следующем. Навеску концентрата массой 1г и 200 мл разбавленного раствора (концентрация составляла 20 мг/л) перемешивали на механическом встряхивателе в течение четырех часов при комнатной температуре, после чего отфильтровывали водную фазу. В ходе исследований измеряли pH раствора, конечную концентрацию металлов с помощью ICP-Perkin-Elmer «Плазма 400» и рассчитывали степень извлечения металла минеральным концентратом.

Для сравнения использовали титано-фосфатно-силикатный сорбент и оливинитовый концентрат [140]. Расчет степени извлечения производили следующим образом:

$$R (\%) = 100\% - ((C_{исх}/ C_{кон}) * 100\%), \text{ где}$$

$C_{исх}$ – концентрация металла в исходном растворе;

$C_{кон}$ – концентрация металла в растворе после сорбции.

Ниже в таблицах 3.5-3.7 приведены полученные данные.

Наибольшая степень извлечения металлов (97,5-98,5%) из растворов достигнута при использовании прокаленного лизардитового концентрата (далее ЛК), при этом pH растворов после сорбции сдвигается в нейтральную и слабощелочную область. Извлечение непрокаленными лизардитовым и антигоритовым (далее АК) концентратами также высоки и составляют для различных металлов от 12 до 99,5%. При этом pH фильтратов составляет 5,1-10,4; тогда как при применении титано-фосфатно-силикатного сорбента pH растворов после сорбции составил 2,6-2,8 Щелочная среда растворов может свидетельствовать о более сложном механизме протекания взаимодействия концентратов с растворами солей металлов, включающем не только сорбцию ионов данных металлов, но и их осаждение на поверхности концентратов. Полученные значения «сорбционной емкости» концентратов подтверждаются литературными данными [141].

Таблица 3.5 – Сорбция металлов ЛК и прокаленным ЛК

Металл	ЛК				Прокаленный ЛК			
	рН раствора		Степень извлечения R, %	Кол-во сорбированного металла, мг-экв/г сорбента	рН раствора		Степень извлечения R, %	Кол-во сорбированного металла, мг-экв/г сорбента
	исходный раствор	после сорбции			исходный раствор	после сорбции		
Вода*	6,72	7,32	-	-	6,72	7,32	-	-
Cu (II)	5,60	6,68	89,6	1,79	5,60	7,59	99,5	1,99
Ni (II)	5,91	6,80	62,7	1,25	5,91	7,61	99,5	1,99
Co (II)	3,58	7,06	58,3	1,17	3,58	7,15	98,5	1,97
Al (III)	4,41	6,64	68,0	0,91	4,41	6,55	97,5	1,30
Sr (II)	6,98	7,35	67,8	1,36	6,98	7,79	32,2	0,64
Cs (I)	6,35	10,03	11,8	0,47	6,35	10,36	76,7	3,07

Таблица 3.6 – Сорбция металлов антигортитовым и оливинитовым концентратами

Металл	АК				Оливинитовый концентрат			
	рН раствора		Степень извлечения R, %	Сод-ние металла в сорбенте, мг-экв/г сорбента	рН раствора		Степень извлечения R, %	Сод-ние металла в сорбенте, мг-экв/г сорбента
	исходный раствор	после сорбции			исходный раствор	после сорбции		
Вода*	6,72	7,56	-	-	6,72	7,70	-	-
Cu (II)	5,60	6,74	99,0	1,98	5,70	5,90	64,9	1,30
Ni (II)	5,91	7,26	80,5	1,61	6,18	6,59	46,4	0,93
Co (II)	3,58	7,16	76,7	1,53	3,58	6,36	34,2	0,17
Al (III)	4,41	5,08	93,0	1,24	4,41	4,31	46,5	0,62
Sr (II)	6,98	7,40	80,6	1,61	-	-	-	-
Cs (I)	6,35	7,21	53,5	2,14	-	-	-	-

Таблица 3.7 – Сорбция металлов титано-фосфатно-силикатным сорбентом

* холостой опыт

Металл	рН раствора		Степень извлечения R, %	Содержание металла в сорбенте, мг-экв/г сорбента
	исходный раствор	после сорбции		
Вода*	6,72	2,77	-	-
Cu (II)	5,60	2,73	35,6	0,71
Ni (II)	5,91	2,79	6,4	0,13
Al (III)	4,41	2,63	59,5	0,79

Были выполнены исследования, направленные на определение сорбционной емкости ЛК и АК. Содержание металла в сорбенте X (%) рассчитывали по формуле:

$$X(\%) = \frac{R \cdot C_{\text{исх}} \cdot V_a}{M_{\text{нав}}} \cdot 100\%, \text{ где}$$

R – степень извлечения металла из раствора, в долях единицы;

$C_{\text{исх}}$ – концентрация металла в исходном растворе;

V_a – объем аликвоты исходного раствора, взятый на опыт;

$M_{\text{нав}}$ – масса навески сорбента, взятого на опыт.

Расчет сорбционной емкости (в мг-экв металла на г сорбента):

$$S = \frac{X}{M \cdot W}, \text{ где}$$

X – содержание металла в сорбенте;

M – молярная масса металла;

W – валентность металла.

Полученные данные представлены в таблицах 3.8-3.14.

* холостой опыт

Таблица 3.8 – Сорбционная емкость ЛК по Cu (II)

Исходная концентрация, мг/л	рН раствора		Степень извлечения, R (%)	Содержание Cu, X (%)	Сорбционная емкость, S (мг-экв Cu/ г сорбента)
	исходный раствор	после сорбции			
20,2	5,60	6,68	89,6	0,36	1,8
202	5,27	6,40	20,8	0,82	4,1
404	5,10	6,32	12,1	0,85	4,3
605	4,97	6,25	7,4	0,86	4,3
808	4,89	6,16	7,2	1,00	5,0
1010	4,78	6,06	5,0	1,00	5,0

Т

Таблица 3.9 – Сорбционная емкость ЛК по Ni (II)

Исходная концентрация, мг/л	рН раствора		Степень извлечения, R (%)	Содержание Ni, X (%)	Сорбционная емкость, S (мг-экв Ni / г сорбента)
	исходный раствор	после сорбции			
22	5,91	6,80	62,7	0,28	1,4
220	6,25	6,90	15,9	0,5	2,5
440	6,27	7,01	13,6	0,6	3,0
659	6,29	7,13	10,5	0,8	4,0
880	6,34	7,18	9,1	0,8	4,0
1100	6,38	7,25	3,6	0,8	4,0

Таблица 3.10 – Сорбционная емкость прокаленного АК по Cu (II)

Исходная концентрация, мг/л	рН раствора		Степень извлечения, R (%)	Содержание Cu, X (%)	Сорбционная емкость, S (мг-экв Cu / г сорбента)
	исходный раствор	после сорбции			
60,6	5,56	5,67	33,7	0,406	2,03
80,8	5,48	5,56	30,7	0,460	2,3
101,0	5,43	5,25	23,3	0,465	2,33
121,2	5,37	4,94	21,8	0,488	2,44
151,4	5,32	4,90	15,8	0,512	2,56

Таблица 3.11 – Сорбционная емкость прокаленного АК по Ni (II)

Исходная концентрация, мг/л	рН раствора		Степень извлечения, R (%)	Содержание Ni, X (%)	Сорбционная емкость, S (мг-экв Ni / г сорбента)
	исходный раствор	после сорбции			
66	5,70	6,75	32,7	0,43	2,1
88	5,82	6,68	47,3	0,41	2,1
110	5,94	6,62	18,2	0,4	2,0
132	6,13	6,54	20,0	0,53	2,6
165	6,20	6,48	20,1	0,66	3,3

Таблица 3.12 – Сорбционная емкость ЛК по Се (III)

Исходная концентрация, мг/л	рН раствора		Степень извлечения, R (%)	Содержание Се, X (%)	Сорбционная емкость, S (мг-экв Се / г сорбента)
	исходный раствор	после сорбции			
42,9	5,77	6,62	82,2	0,68	2,3
85,5	5,80	6,36	44,3	0,71	2,4
171,6	5,83	6,15	29,8	0,76	2,5
260,0	5,88	5,95	13,8	1,02	3,4
343,2	6,08	5,76	26,1	1,84	6,1

Таблица 3.13 – Сорбционная емкость прокаленного ЛК по Се (III)

Исходная концентрация, мг/л	рН раствора		Степень извлечения, R (%)	Содержание Се, X (%)	Сорбционная емкость, S (мг-экв Се / г сорбента)
	исходный раствор	после сорбции			
42,9	5,77	7,60	98,1	0,85	2,8
85,5	5,80	6,76	97,5	1,67	5,6
171,6	5,83	6,11	58,3	1,84	6,1
260,0	5,88	6,04	36,3	1,88	6,3
343,2	6,08	5,85	26,1	2,01	6,7

Таблица 3.14 – Сорбционная емкость прокаленного АК по Се (III)

Исходная концентрация, мг/л	рН раствора		Степень извлечения, R (%)	Содержание Се, X (%)	Сорбционная емкость, S (мг-экв Се / г сорбента)
	исходный раствор	после сорбции			
42,9	5,77	6,26	81,1	0,64	2,1
85,5	5,80	6,11	43,7	0,68	2,3
171,6	5,83	6,02	25,8	0,70	2,3
260,0	5,88	5,70	13,8	0,75	2,5
343,2	6,08	5,78	9,09	0,89	3,0

Из приведенных данных следует, что концентраты обладают высокой сорбционной емкостью по сравнению с другими природными минеральными сорбентами. Например, для диатомита это значение составляет 0,45-0,85 мг-экв/г сорбента [142]. Также повышается рН раствора, что благоприятно при очистке сточных вод.

Полученные результаты показали, что данные концентраты можно легировать необходимыми элементами в заданных количествах. Это позволяет их рассматривать как перспективные компоненты сварочных материалы.

3.2.2. Сорбция сунгулитовым концентратом

Изучение сорбционной способности сунгулитового концентрата проводили с использованием фракции от 0,10 до 0,16 мм и растворов с переменной концентрацией лантана. Для достижения максимальной концентрации лантана в сорбате растворы содержали большой его избыток. Количество сорбированного лантана определяли расчетным методом по разнице содержания ионов лантана в исходном растворе и фильтрате после сорбции. Максимальная концентрация лантана в сорбате достигнута 64,2 мг-экв на 1г сорбата за одну ступень процесса или 7,8% в пересчете на прокаленный продукт [136,137]. Результаты приведены в табл. 3.15. С увеличением содержания лантана в исходном растворе рН уменьшался с 3,61 до 1,13, однако рН элюента во всех опытах находился на одном уровне. Уменьшение значения рН в исходных растворах хлорида лантана с увеличением его концентрации объясняется гидролитическим равновесием в растворе данной соли. Близкие значения рН в фильтратах достигаются в процессе сорбции за счет ионного обмена ионов Mg^{2+} на ионы $LaCl^{2+}$ (что установлено дальнейшими опытами). В растворе снижается не только концентрация самого лантана, но и

концентрация ионов хлора, а также увеличивается концентрация ионов магния, что способствует снижению степени гидролиза хлорида лантана.

Таблица 3.15 – Сорбция ионов лантана сунгулитом

Исходная концентрация La, г/л	рН исходных растворов, отн. ед.	рН фильтратов после сорбции, отн. ед.	Количество сорбированного La (на ион LaCl^{2+}), мг-экв/г
2,07	3,61	5,08	1,72
4,14	3,30	5,80	2,58
42,17	1,78	5,32	4,87
102,74	1,13	5,26	11,47

Фотографии частиц непромытого и промытого водой сорбента, полученная под электронным микроскопом, представлена на рисунке 3.8. Светлые участки на фото связаны с присутствием лантана. После промывки сорбата отмечается заметное уменьшение светлых пятен, что связано с отмыжкой части лантана из сунгулитового концентрата.

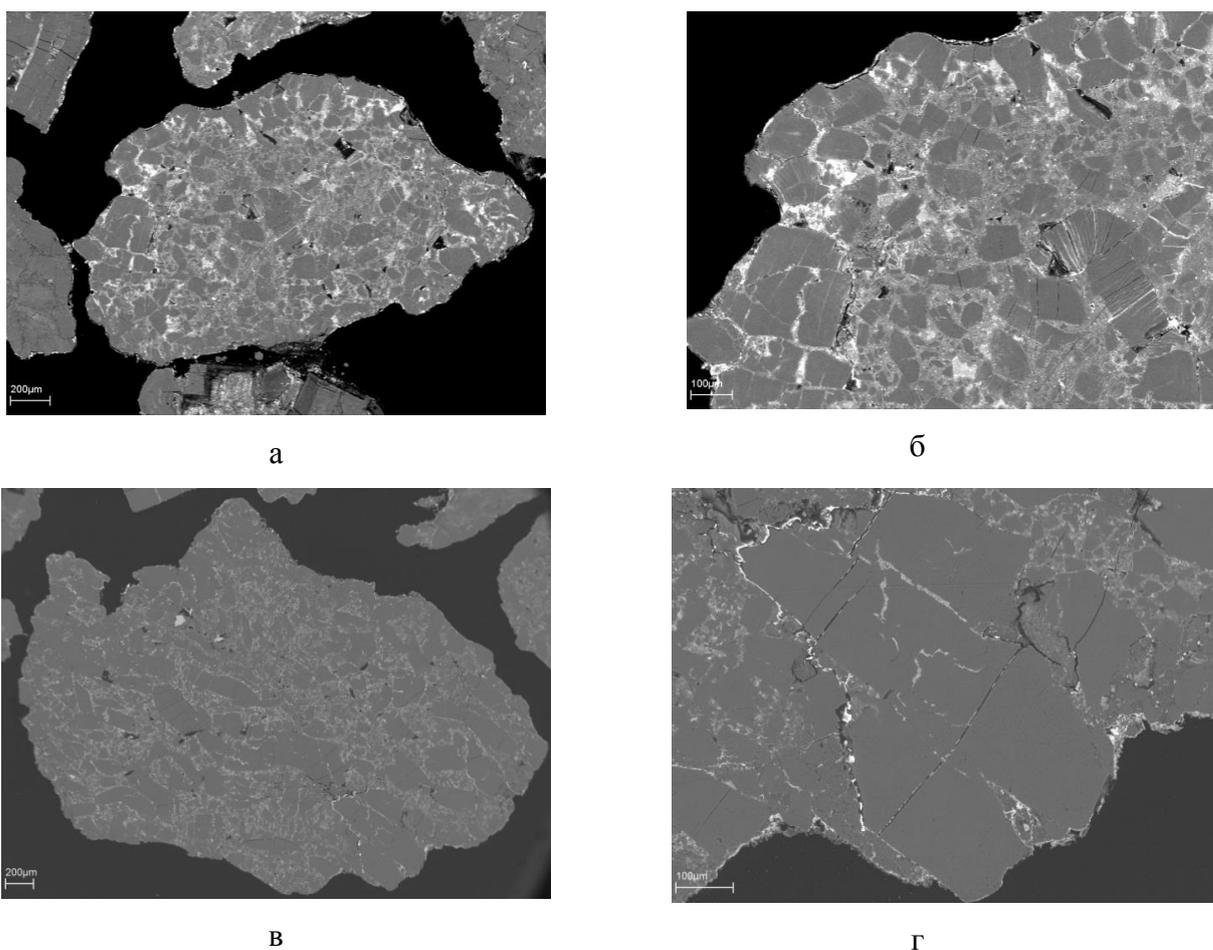


Рисунок 3.8 – Микрофотографии сунгулитового концентрата (фракция $5,0 < \text{СК} > 0,63$ мм) легированного ионами лантана: а, б – без промывки; в, г – после промывки

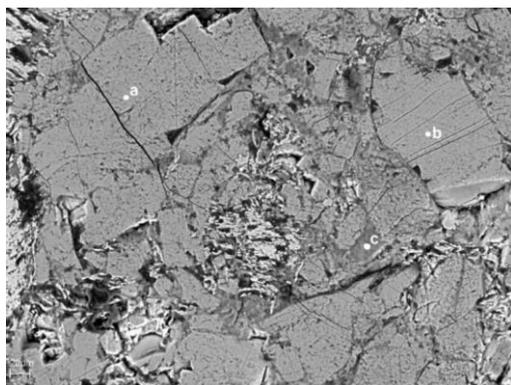
Для изучения процесса сорбции лантана СК исследовали составы отдельных минеральных фаз, входящих в его состав. Поскольку применение рентгеноспектрального метода более эффективно на крупных фракциях, то были использованы фракции >5 мм. Результаты представлены в таблице 3.16 и на рисунке 3.9

Исходный сунгулитовый концентрат в основном представляет собой минерал лизардит $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ (таблица 3.16 и рисунок 3.9 а фазы а,б) с примесью талька $Mg_2Si_4O_{10}(OH)_2$ (таблица 3.16 и рисунок 3.9 а фаза с). Ионы лантана эффективней сорбируются на границах зерен, а также в трещинах и порах минералов (на рисунке 3.9 светлые участки). В фазах, содержащих наибольшее количество ионов лантана, также присутствует ион хлора. Однако мольное соотношение La:Cl близко к 1 как без отмывки, 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.

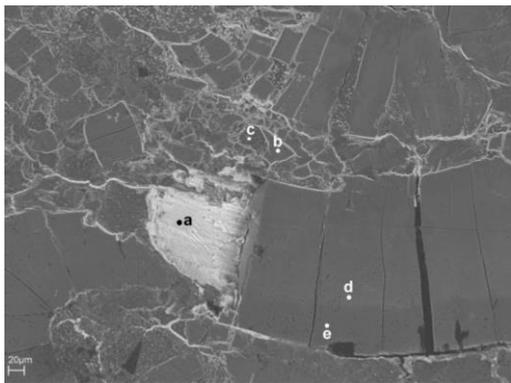
Таблица 3.16 – Составы фаз исходного сорбента и сорбатов до и после промывки

№ п/п	Продукт	Фаза*	Содержание элемента, масс. %				
			Mg	Al	Si	Cl	La
1.	Исходный СК	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 без отмывки	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 отмывки	a	20,13	1,04	26,99	0,51	1,80
		b	8,48	0,16	26,42	1,84	8,17

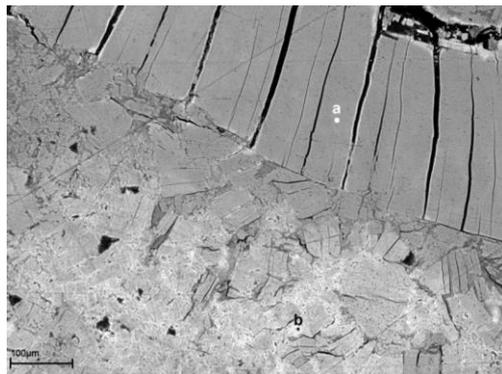
* - микрофотографии с выделенными фазами представлены на рисунке 3.9



a



б



в

Рисунок 3.9 – Микрофотографии СК (>5,0 мм) исходного (а) и легированный ионами лантана: б – без отмывки, в – после отмывки

В фильтратах после проведения сорбции с отмывкой и без отмывки проводили химический анализ на содержание ионов кальция, магния, натрия и лантана. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Содержание катионов элементов в исходном растворе и элюентах

№ п/п	Раствор	Содержание элементов, ммоль/л		
		La	Ca	Mg
1	Исходный раствор	$3,61 \cdot 10^3$	0,42	0,05
2	После сорбции без отмывки	$3,58 \cdot 10^3$	3,0	23,4
3	После сорбции с отмывкой	$3,56 \cdot 10^3$	2,8	26,1
4	Промывные воды 1 порция	19,6	0,25	1,7
5	Промывные воды 2 порция	3,1	0,025	0,47

Как видно из таблицы 3.17 содержание ионов лантана снижается в элюентах по сравнению с исходным раствором, тогда как содержание ионов кальция и магния увеличивается. Так, содержание суммы ионов кальция и магния достигло в элюенте 28,9 ммоль/л. Приведенные данные свидетельствуют о переходе ионов магния и кальция из СК в ходе проведения сорбции в раствор. На основании этого 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 (таблица 3.15). Исходя из предположения, что ионы магния и кальция замещаются ионами LaCl^{+2} (поскольку в сорбате отношение $\text{La}:\text{Cl}\sim 1$), рассчитали количество сорбированного лантана (113,0 мг в первом и во втором опытах). Эти значения коррелируют со значениями, полученными из расчета по остаточному содержанию ионов La в растворе до и после сорбции (130,8 мг в первом опыте и 119,0 мг), т.е. служат косвенным подтверждением предположения о замещении ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} ионами LaCl^{+2} .

В целом полученные данные по сорбции лантана сунгулитовым концентратом позволяют оценить возможный механизм процесса как замещение ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} ионами 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. При этом распределение лантана в сварочном материале будет более равномерной, что приведет к заметному повышению сварочно-технологических характеристик обмазочных масс. Подобным образом можно вводить в сварочные материалы и другие легирующие компоненты.

3.2.3. Сорбция на оксигидроксидах титана

Для получения оксигидроксида титана, легированного соединениями лантана, сорбцию последнего проводили из его хлоридных растворов (рисунок 3.10) [104,138]. Оксигидроксид титана выделен методом осаждения [143] из раствора от сернокислотного разложения сфенового концентрата (более подробно данный процесс описан в следующей главе) [144]. Концентрацию La_2O_3 в продукте определяли по изменению концентрации лантана в растворе до и после сорбции. Значение pH растворов в ходе сорбции незначительно смещалось в кислую область от 5,2-6,0 до 3,9-4,5.

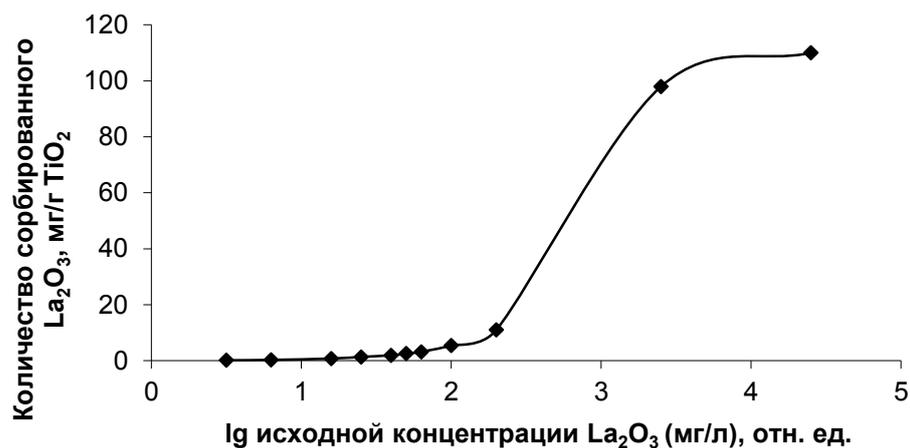


Рисунок 3.10 – Сорбция лантана оксигидроксидом титана

Термограмма оксигидроксида титана до и после сорбции лантана приведена на рисунке 3.11 а, в. Мольное отношение после сорбции в прокаленном продукте $TiO_2:La_2O_3 = 300:1$. Экзоэффект при $120-160^{\circ}C$ соответствует отделению связанной с диоксидом титана воды. Эффекты в интервале температур $650-700^{\circ}C$ соответствуют разложению примесных сульфатных соединений титана в оксигидроксида, а при $800-900^{\circ}C$ происходит переход анатазной модификации диоксида титана в рутильную.

Для сравнения приведена термограмма оксигидроксидного Ti-La-продукта (рисунок 3.11б), полученного при совместном осаждении аммиаком гидроксидов титана и лантана из раствора. В этом случае мольное отношение в прокаленном продукте составляло $TiO_2:La_2O_3 = 8:1$. Метод совместного осаждения позволяет получать любые соотношения между гидроксидами в осадке (что подробно описано в главе 4), но при этом остаются вопросы равномерности распределения элементов в осадках. Полное осаждение гидроксида титана происходит при $pH \geq 2$, а лантана – при $\sim 7,8$ [145], т.е. по сравнению с сорбцией необходим увеличенный расход осадителя.

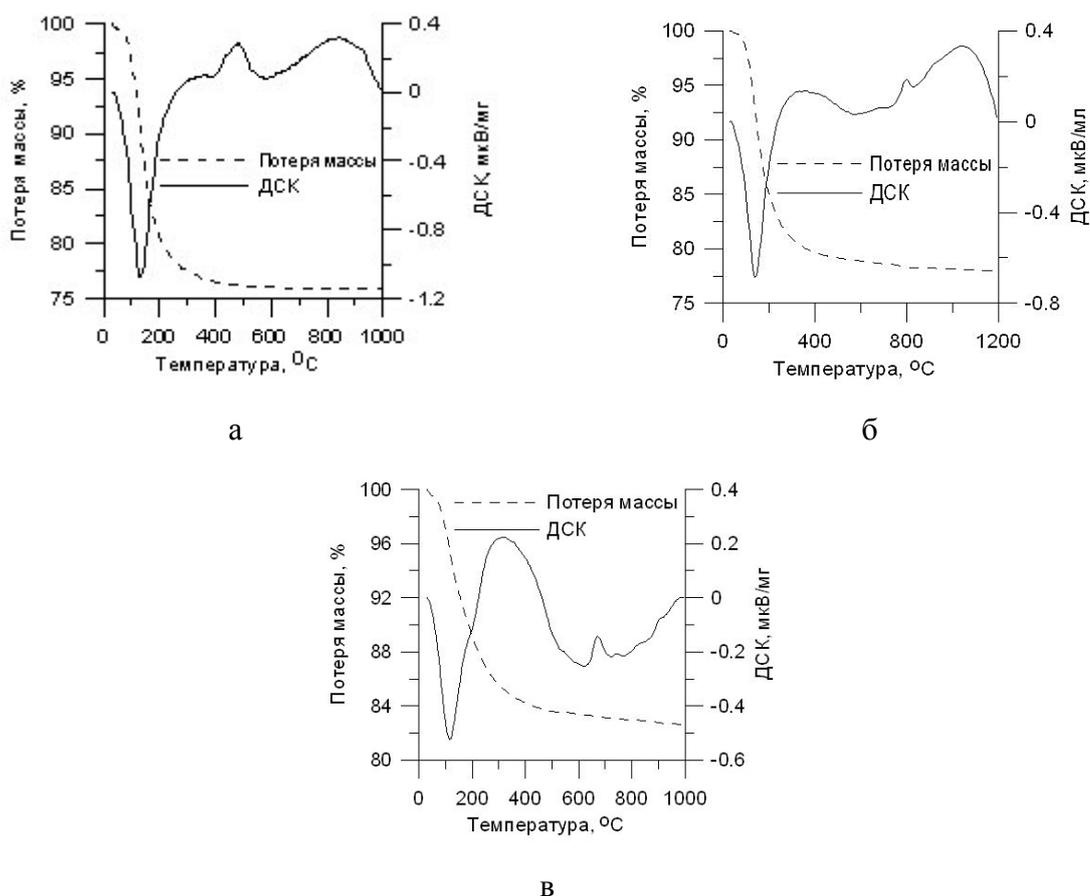


Рисунок 3.11 – Термограммы: оксигидроксида титана (а); Ti-La-продуктов, полученных при совместном осаждении гидроксидов титана и лантана из совместного раствора (б); после сорбции лантана оксигидроксидом титана (в)

Учитывая различия в рН осаждения гидроксидов титана и лантана, процесс их выделения из объединенного раствора при низком рН сопровождается сорбцией лантана на гидроксиде титана, а с повышением рН гидроксид лантана начинает осаждаться самостоятельно. Рентгенограммы титано-лантановых продуктов, полученных сорбцией лантана оксигидроксидом титана и совместным осаждением гидроксидов титана и лантана с последующим прокаливанием при температуре 900-950°C высушенных продуктов, приведены на рисунке 3.12. Они однозначно свидетельствует, что при прокаливании образуются титанаты лантана со структурой перовскита. Поскольку мольная концентрация титана в осадках была выше, чем лантана, то в прокаленном осадке также присутствовала фаза диоксида титана рутильной модификации.

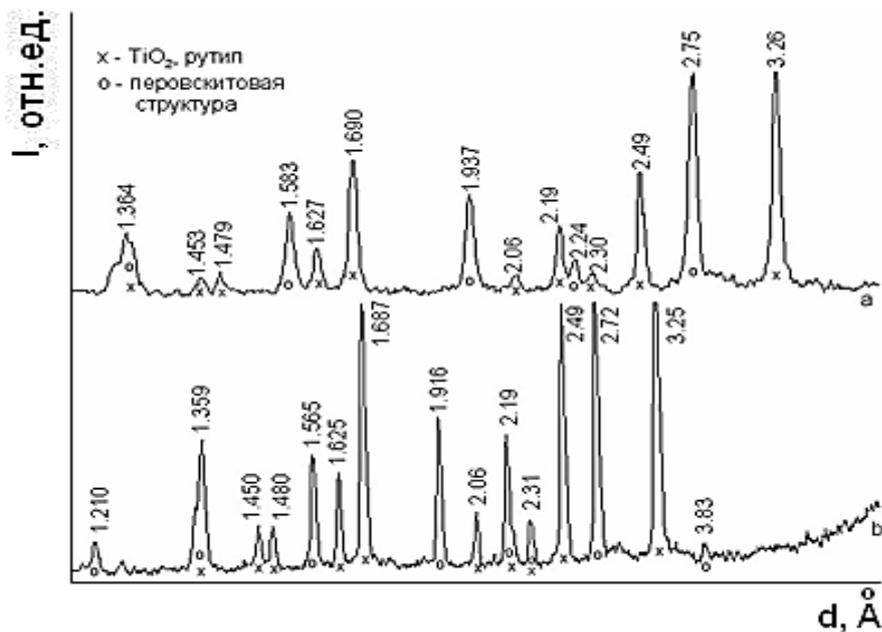


Рисунок 3.12 – Рентгенограммы прокаленных Ti-La-продуктов: а) полученного при осаждении гидроксидов титана и лантана из совместного раствора; б) полученного после сорбции лантана оксигидроксидом титана

3.3. Применение сорбции для легирования сварочных материалов

Проведенные исследования по изучению сорбционной способности некоторых компонентов сварочных материалов (таких как сунгулитовый концентрат, оксигидроксиды титана и др.) позволяют рассматривать данный способ легирования как перспективный. Сорбция, как указывалось выше, позволяет распределить легирующий компонент в сорбенте достаточно равномерно, что впоследствии улучшает технологические параметры сварных швов. В связи с этим был разработан метод введения легирующих элементов в состав покрытия сварочных электродов, на который получен патент [146].

Смысл предлагаемого нами метода сводится к использованию сорбционных свойств компонентов сварочных материалов по отношению к извлечению цветных и редких металлов из растворов, т.е. в повышении качества покрытых электродов или сварочных флюсов за счет обеспечения химического взаимодействия основных и легирующих компонентов покрытия на стадии выдержки суспензии. Введение таким образом необходимых количеств одного или нескольких легирующих элементов в состав сварочных материалов обеспечивает требуемое повышение сварочно-технологических характеристик. Целью данного метода является получение равномерного распределения легирующих компонентов по всему объёму легированной шихты. Механическое

смешение малых количеств легирующих компонентов с минеральными продуктами не могут обеспечить такой равномерности их распределения, а, следовательно, и стабильности свойств сварного металла.

Использование в качестве основных компонентов покрытия для легирования одного или более компонентов, выбранных из группы, включающей флогопит, мусковит, прокалённый сунгулит, рутиловый концентрат, железорудный концентрат, полевошпатовый концентрат, обусловлено тем, что это сырьё, характерное для Кольского полуострова, включает основные функциональные компоненты покрытия: шлакообразующие (рутиловый концентрат, железорудный концентрат, полевошпатовый концентрат, флогопит, мусковит), газообразующие (рутиловый концентрат, полевошпатовый концентрат, прокалённый сунгулит), пластификаторы (флогопит, мусковит) и стабилизаторы (флогопит, мусковит). Кроме того, данные компоненты являются относительно доступными и дешёвыми, и могут содержаться в отходах обогащения руд.

Для получения легированных компонентов использовали растворы солей, содержащие легирующие металлы, с концентрацией в пересчете на металл 2-50 г/л, которые смешивали с измельченными синтетическими или минеральными компонентами при Т:Ж=1:5-1:10 с образованием суспензии. Данные условия позволяют обеспечить полноту перехода и равномерность распределения легирующих элементов по всему объёму компонента. В качестве солей использовали хлориды, нитраты или сульфаты хрома, марганца, стронция и РЗЭ. В качестве РЗЭ предпочтительно использовать отдельные элементы, такие как церий, лантан и др. или их смесь, которая может быть получена при переработке Кольского редкометалльного сырья, апатитового и эвдиалитового концентратов.

Введение жидкого стекла в состав шихты производилось в две стадии. В процессе выдержки суспензии добавляли жидкое стекло в количестве 1-5 мас.% для интенсификации образования комплексных соединений, а также контроля рН реакционной среды. Выдержку суспензии производили при перемешивании и температуре 15-90°C в течение 1-5 часов. Введение жидкого стекла в суспензию способствует повышению рН среды, что интенсифицирует переход легирующих компонентов. Легированной таким образом осадок промывали водой при Т:Ж=1:2-1:4 и сушили при температуре 95-105°C до остаточной влажности менее 1%. Промывка водой отделенного осадка легированных компонентов позволяет удалить нежелательные кислотные остатки. Высушивание уменьшает вредное влияние воды на процесс сварки. После чего высушенную легированную шихту вводили в остальное количество жидкого

стекла (95-99 мас.%), что обеспечило эффективное связывание химически нейтральных к нему компонентов легированной шихты.

Таблица 3.18 – Примеры составов легированных компонентов сварочных материалов

№ примера	Основной компонент шихты	Легировующий компонент шихты			Концентрация легировующего элемента в высушенной шихте, масс.%
		Легировующий элемент	Раствор соли	Концентрация легировующего элемента в растворе соли, г/л	
1	Мусковит	Cr	CrCl ₃	30	6,6
2	Сунгулит, прокаленный при 900°C	Sr	Sr(NO ₃) ₂	15	6,2
3	Флогопит	Mn	MnSO ₄	2	0,72
4	Рутиловый концентрат	Ce	Ce(NO ₃) ₃	10	1,8
		La	La(NO ₃) ₃	10	1,6
5	Железорудный концентрат	La	La(NO ₃) ₃	50	4,1
6	Полевошпатовый концентрат	Cr	Cr ₂ (SO ₄) ₃	40	3,3
7	Сунгулит*	Cr	Cr(NO ₃) ₃	30	3,2
		Sr	SrCl ₂	20	5,5
8**	Мусковит, железорудовый концентрат	La	LaCl ₃	40	9,5
9**	Сунгулит*, рутиловый концентрат	Ce	CeCl ₃	20	6,6
		Cr	CrCl ₃	15	2,9
10**	Сунгулит*, мусковит	Ce	Ce(NO ₃) ₃	35	5,7
		Sr	Sr(NO ₃) ₂	10	1,8
11**	Флогопит, железорудный, рутиловый концентраты	Sr	SrCl ₂	5	4,5
		Mn	Mn(NO ₃) ₂	40	1,8
12**	Сунгулит*, флогопит, рутиловый концентрат	Sr	Sr(NO ₃) ₂	25	8,0
		Mn	MnCl ₂	20	6,0

* - сунгулит прокален при 1000 °C;

** - смеси основных компонентов взяты в соотношениях 1:1 или 1:1:1

Более полное удаление воды и гидроксильных групп из покрытых электродов или флюсов должно быть обеспечено прокаливанием при температуре 280-400°C на финишной операции их изготовления, которая является обязательной в производстве

электродной продукции. Примеры составов исследуемых образцов обмазочной массы для покрытия электродов представлены в таблице 3.18. Результаты испытаний наработанных образцов более подробно обсуждаются в главе 5.

Новые компоненты можно вводить в различные рецептуры сварочных материалов не меняя обычного технологического процесса, т.е. связывая легированные и нелегированные компоненты в необходимом соотношении с помощью жидкого стекла (схема легирования компонентов представлена в Приложении 1). Количество жидкого стекла на стадии приготовления легированных компонентов не превышает 5% от общего количества, используемого в производстве сварочных материалов – электродов и флюсов.

3.4. Фазообразование при получении плавеных комплексных компонентов сварочных материалов

Проблема создания сварочных материалов, обеспечивающих возрастающие требования к качеству сварных изделий, приобретает приоритетное значение при создании новых типов высокопрочных низколегированных сталей, в том числе с особо низким содержанием углерода, теплоустойчивых сталей, сталей для конструкций, работающих при низких климатических температурах, сталей для криогенной техники, высоколегированных сталей различного назначения [39]. При этом повышаются требования не только к металлу электрода, но и к неметаллическим компонентам электродов, представляющим собой рудные продукты, минеральные концентраты и продукты их переработки [10]. Соотношение между компонентами в покрытии электродов должно обеспечивать заданный состав и структуру шлаков в соответствии с фазовыми диаграммами состояния шлаков и необходимые состав и структуру металла шва (содержание легирующих элементов, крупность зерна и др.). Широкий разброс прочностных характеристик наплавленного металла, в частности его хладостойкости, в заметной степени связан с локальными отклонениями в содержании компонентов и в том числе легирующих элементов в покрытии электродов, т.е. с неоднородностью состава покрытия. Наибольшая неоднородность состава отмечается для покрытий, представляющих собой механическую смесь простых компонентов на связке из жидкого стекла.

Сложный минеральный состав покрытия электродов является причиной взаимодействия его компонентов, приводящей к образованию новых соединений. Некоторые из них способны ухудшать сварочно-технологические характеристики процесса. Химические реакции между компонентами покрытия возможны как на стадии формирования оболочки электродов при комнатной температуре, так и при высушивании

и прокаливания (до 400°C) электродов [108]. Кроме того, экспериментальные работы, выполненные при отработке промышленных технологий производства сварочных электродов с использованием в покрытиях новых видов сырья, подтвердили образование гидроксидов и оксигидроксидов при взаимодействии жидкого стекла с компонентами электродных покрытий в условиях нормальных и повышенных температур, а также их значимость для обеспечения технологичности процесса производства электродов, их сварочно-технологических и потребительских свойств, и в конечном итоге – эксплуатационных характеристик металла сварных швов [108, 147]. Гидроксидные соединения в шлаковых расплавах повышают адгезионные свойства последних, оказывая непосредственное влияние на характер отделения шлаковой корочки, а также на количество и распределение неметаллических включений в металле шва, образуя в пределе наиболее опасные включения пленочного типа [108,147].

Исключение условий, способствующих взаимодействию компонентов электродных покрытий и керамических флюсов с жидким стеклом на всех технологических переделах производства сварочных материалов, является актуальной задачей [108, 147].

3.4.1. Введение легирующих элементов в комплексные компоненты

В последнее время заметный интерес проявился к комплексным неметаллическим компонентам – минеральным сплавам, так называемым миналам, получаемым плавлением простых компонентов [107-108]. Переход от смеси простых компонентов сварочных материалов к комплексным плавленым компонентам является фактором повышения стабильности и эффективности новых составов, прежде всего за счет повышения однородности расплава и устранения вредного действия гидроксильных групп, присутствующих в простых компонентах или образующихся при их взаимодействии с жидким стеклом [108]. Например, нефелиновый и сфеновый концентраты из Хибинских месторождений являются природнолегированными материалами, содержащими редкие тугоплавкие и щелочные элементы. Прямое использование сфена и нефелина в составе покрытий электродов в количестве более 10 мас.% приводит к повышенной пористости металла шва, в отличие от использования их в миналах, содержащих до 50 мас.% сфена и нефелина [108, 148]. Отсутствие взаимодействия сфен-нефелиновых миналов с натриевым жидким стеклом доказано с использованием метода рентгенофазового анализа [107-108,148]. Технология изготовления плавленых миналов, в том числе с использованием сфенового и нефелинового концентратов, поставляемых ОАО «Апатит», отработана в промышленном масштабе на ОАО «ПО «Севмаш» (Приложения № 2, 3). Технические

условия на сфеновый и нефелиновый концентраты для сварочных материалов разработаны в 2008 г. и согласованы с ОАО «ПО «Севмаш»:

Концентрат нефелиновый обесфосфоренный. ТУ 2111-202082-938-2008.

Концентрат сфеновый для производства сварочных материалов. ТУ 1715-081-00203938-2008. Технические условия приведены в приложении (Приложения № 4, 5 соответственно).

Введение легирующих элементов методом сорбции на отдельных простых компонентах рассмотрено выше в разделе 3.3. Получаемые при этом продукты более однородны, чем полученные при механическом смешении, но требуют термической обработки для удаления гидроксильных групп и воды. Недостатком также является образование в процессе сорбции водных растворов, которые необходимо утилизировать.

Наиболее однородными продуктами по распределению элементов, включая легирующие, являются расплавленные комплексные компоненты. Для введения в состав миналов соединений РЗЭ и ниобия, повышающих прочностные характеристики и хладостойкость металла шва, нами рекомендуется использование оксидов ниобия и РЗЭ и карбонатов РЗЭ. Данные соединения производят в промышленном масштабе на ОАО «Соликамский магниевый завод» из лопаритового концентрата ООО «Ловозерский ГОК». Для этой цели в 2008 г. были специально разработаны технические условия, согласованные с ОАО «ПО «Севмаш», и предполагается использование данных продуктов в качестве компонентов сварочных материалов:

Оксиды редкоземельных металлов. ТУ 1767-035-00545484-2008 (см. Приложение 6).

Карбонаты редкоземельных металлов. ТУ 1767-004-00545484-2008 (см. Приложение 7).

Оксид ниобия является продуктом реактивной чистоты, а соединения РЗЭ представляют собой смесь суммы РЗЭ, обогащенной легкими РЗЭ цериевой группы. Технические условия приведены в приложении (Приложения 6, 7).

Добавка соединений ниобия и РЗЭ при выплавке миналов на ОАО «ПО «Севмаш» в виде вышеуказанных соединений и сфенового концентрата составляла 0,3-1,5% к массе покрытия, что не позволило нам по данным РФА определить фазы в составе миналов, в которых находятся соединения редких металлов.

3.4.2. Фазообразование при гранулировании расплавов миналов в воду и охлаждении на воздухе

Наиболее интенсивно реакции взаимодействия компонентов протекают при высоких температурах, например, в сварочной дуге в расплавленной массе. Плавление простых компонентов сварочных материалов при производстве миналов сопровождается образованием новых фаз, что требует проведения дополнительных исследований по изучению их составов. Фазовый состав, получаемых при плавке, зависит от соотношения компонентов в смеси. Гранулометрия компонентов, отдельные их характеристики (твердость, наличие сопутствующих элементов и др.) влияют также и на скорость взаимодействия компонентов смесей. В связи с этим, при переходе к использованию компонентов из сырья разных месторождений, в том числе новых, чрезвычайно важно знать особенности взаимодействия компонентов при получении композитных плавленых материалов (миналов).

Из литературных данных известно, что минеральные компоненты, введенные в плавленые миналы, например, глинозем, сфен, диоксид титана, оксиды редких элементов, не проявляют видимой активности к жидкому стеклу [108]. В таблице 3.19 представлено содержание отдельных элементов в смеси при получении миналов, а также химический состав миналов (содержание оксидов элементов в миналах). Опытные и опытно-промышленные партии миналов изготовлены на «ПО «Севмаш» с введением в них компонентов из сырья Кольского полуострова. Рецептуры их разработаны во ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей». Данные продукты были использованы для отработки промышленных технологий производства миналов и сварочных электродов. Представленные опытные серии миналов ориентированы на использование минеральных концентратов нефелина и сфена с целью последующего ввода в составы покрытий сварочных электродов и предотвращения их взаимодействия с жидким стеклом. Ограничение содержания нефелина и сфена в составах миналов определялось соотношением соединений в избранной композиции по фазовым диаграммам неметаллических систем.

Опытные серии миналов, составные части которых были подготовлены согласно требованиям ТУ на базе ИХТРЭМС, прошли лабораторные и промышленные испытания на ОАО «ПО «Севмаш» (Приложения № 2, 8-12 – акты 2, 12, 16, 17, 18, 20) в составе опытных электродных покрытий для оценки их влияния на сварочно-технологические свойства электродов при сварке.

Таблица 3.19 – Содержание отдельных компонентов в смеси и химический состав миналов*

№ минала	Содержание простых компонентов при выплавке минала, мас. %					
	155	156	158-1	245	162	161
Мрамор	37,40	32,00	17,70	16,20	25,0	19,5
Кварц	7,50	-	3,10	0,50	-	-
Глинозем	-	10,50	4,90	2,30	1,9	4,1
Пл.шпат	18,70	11,50	16,30	16,00	10,4	11,0
Рутил	-	-	0,80	5,90	6,5	1,7
Сфен	-	-	40,00	50,0	15,0	30,0
Нефелин	36,40	46,0	10,00	9,00	28,6	20,6
Периклаз	-	-	-	-	12,5	13,2
Поташ	-	-	7,20	-	-	-
	Химический состав миналов, мас. %					
SiO ₂	30,1	24,9	22,7	22,2	22,1	20,9
CaO	25,1	21,4	23,4	24,8	21,1	21,4
CaF ₂	22,3	13,4	18,1	17,2	11,8	12,0
Al ₂ O ₃	12,8	28,2	9,2	5,8	11,1	11,1
K ₂ O	3,3	4,2	6,4	1,0	2,4	2,70
Na ₂ O	5,1	6,3	1,9	2,0	3,2	4,20
Fe ₂ O ₃	1,2	1,5	1,0	1,2	1,1	1,1
TiO ₂	-	-	17,2	25,9	14,6	13,7
MgO	-	-	-	-	12,5	12,90

* Композиции: кальций-алюмосиликатные (155, 156) кальций(магний)-титан-алюмосиликатные (158, 161, 162)

Нами проведено сравнение фазового состава плавленых композиционных сварочных компонентов (химический состав приведен в таблице 3.19) с литературными данными фазовых диаграмм состояния расплавов простых неметаллических систем [148]. Все миналы являются сложными системами (более 8 компонентов в каждом), и для каждого минала 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.%. В качестве иллюстрации выбраны 4

* Диаграммы состояния: 1. Al₂O₃-SiO₂-TiO₂, 2. CaO-SiO₂-TiO₂, 3. CaO-Al₂O₃-SiO₂, 4. CaO-SiO₂-Al₂O₃, 5. CaO-MgO-SiO₂, 6. MgO-SiO₂-TiO₂, 7. MgO-Al₂O₃-SiO₂, 8. Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ (15% Al₂O₃), 9. Al₂O₃-CaO-SiO₂-TiO₂ (10% Al₂O₃), 10. Al₂O₃-Na₂O-SiO₂, 11. Al₂O₃-K₂O-SiO₂.

диаграммы [107,108] с долей основных оксидов в исследованных миналах для каждой диаграммы более 60% (рисунок 3.13). Они позволяют определить ожидаемые соединения в каждом минале.

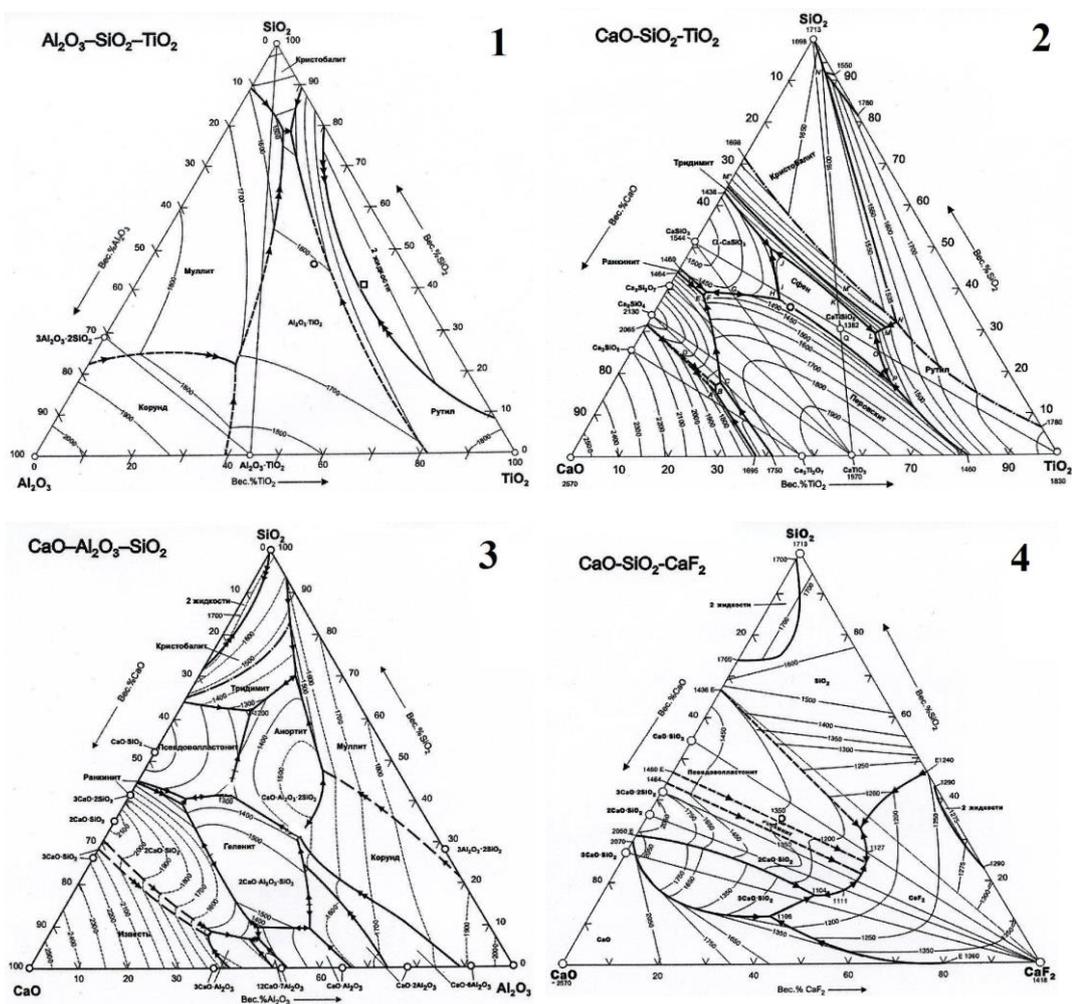


Рисунок 3.13 – Расположение фигуративных точек состава миналов на фазовых диаграммах равновесия в простых системах.

- 1. ○ - минал 158-1
- 2. ○ - минал 158-1, □ - минал 245
- 3. □ - минал 156, ▼ - минал 155
- 4. ○ - минал 158-1, □ - минал 245

Используя компьютерную программу «Расчёт состава сварочных шлаков, электродных покрытий и флюсов», разработанную в ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» [143], можно не только значительно сократить время для расчёта новой композиции, но и наглядно увидеть расположение выборочных точек шлака на различных диаграммах фазовых равновесий. По данным 11 диаграмм состояния были определены ожидаемые соединения для исследуемых миналов (таблица 3.20).

Таблица 3.20 – Ожидаемые соединения в миналах (по диаграммам состояния)

Соединение	№ минала					
	155	156	158-1	245	162	161
1. Сапфирин $4\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$					+	+
2. $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2$			+		+	+
3. Форстерит Mg_2SiO_4					+	+
4. $\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$					+	+
5. Геленит $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$		+			+	+
6. Анортит $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$		+		:	+	+
7. Сфен CaTiSiO_5					+	+
8. Перовскит CaTiO_3					+	
9. Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	+	+	+			
10. Корунд Al_2O_3	+	+	+	+	+	+
11. Монтичеллит $\text{Ca}\cdot \text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$					+	+
12. Окерманит $\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$					+	+
13. Шпинель MgAl_2O_4					+	+
14. Лейцит KAlSi_2O_6			+			
15. Волластонит CaSiO_3	+					
16. Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$			+	+		

Методика получения миналов приведена в разделе 2. Как уже упоминалось, для снижения времени кристаллизации, а также уменьшения размеров образующихся частиц, расплавы принято сливать в воду. Однако, было решено исследовать образцы миналов, охлажденных как в обычном режиме (при сливе в воду), так и на воздухе. Фактически найденные соединения в миналах по данным РФА приведены в таблице 3.21 и на рисунках 3.14, 3.15.

Таблица 3.21 – Соединения в миналах, слитых в воду (и охлажденных на воздухе), определенные по данным РФА

Соединение	№№ минала*					
	155 (155-A2)	156 (156-A2)	158-1 (158-A2) ((158-5A2))	245	162	161
Куспидин	+ (+)	+	+	+	+	+
Перовскит			+ (+) ((+))	+	+	+
Сфен				+	+	+
Флюорит	(+)		+	+		
Ca ₂ SiO ₄			((+))			
Нефелин	+	+				
Ca ₂ Ti ₅ O ₁₂				+		
Рентгеноаморфный		(+)				

* - В скобках данные для миналов, охлажденных на воздухе

Нефелин и плавиковый шпат присутствуют только в миналах, в которых было максимальное содержание этих компонентов в смесях перед плавлением. Можно предположить, что данные минералы, использованные для получения минала, частично остались в первоначальном состоянии. Это же заключение кажется логичным и для присутствия сфена в минале 245. По данным диаграмм простых систем перовскит должен был присутствовать только в минале 162, а фактически он обнаруживается, по данным РФА, в большинстве изученных нами миналах 158-1, 158-A2, 158-5A2, 245, 162, 161.

Данные РФА миналов, гранулированных в воде, позволяют предполагать наличие в них больше аморфной фазы, чем в миналах, охлажденных на воздухе. На примере миналов 155 и 158 легко проследить повышение кристалличности при переходе к образцу минала, охлажденному на воздухе, т.е. при заметно большем времени кристаллизации (рисунок 3.13).

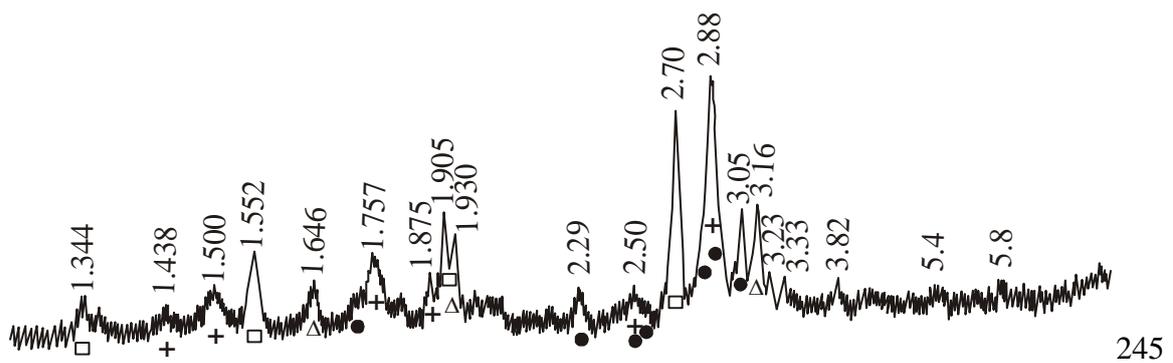
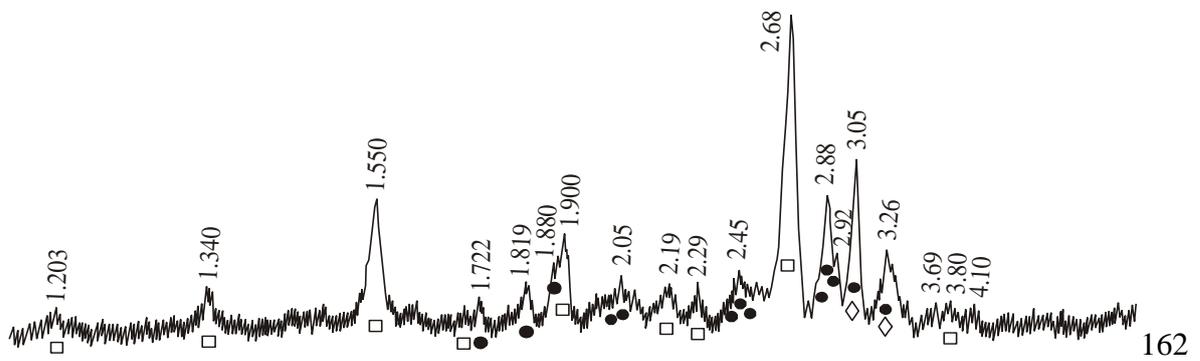
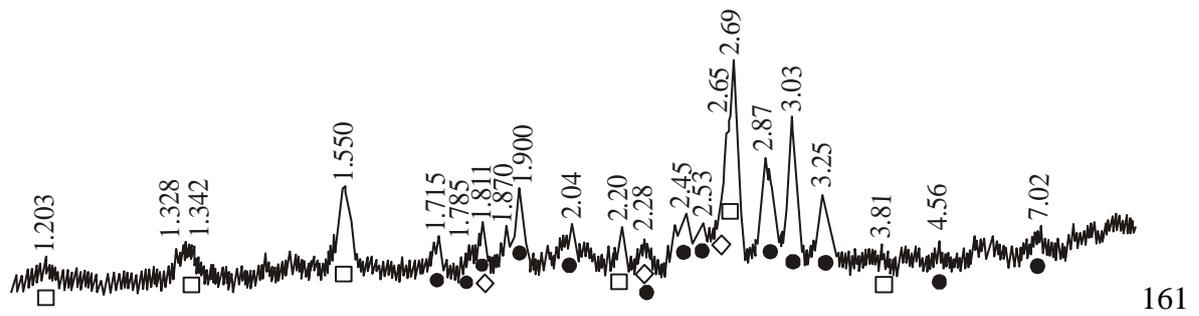
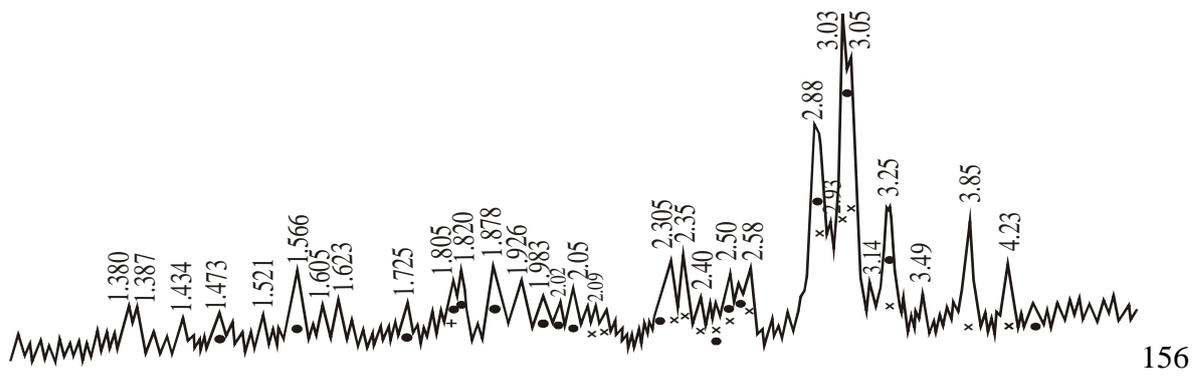


Рисунок 3.14 – Дифрактограммы миалов, гранулированных в воде.

156 ● - куспидин; × - нефелин

161 ● - куспидин; □ - перовскит, ◇ - сфен

162 ● - куспидин; □ - перовскит

245 ● - куспидин; □ - перовскит, + - $\text{Ca}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Δ - флюорит

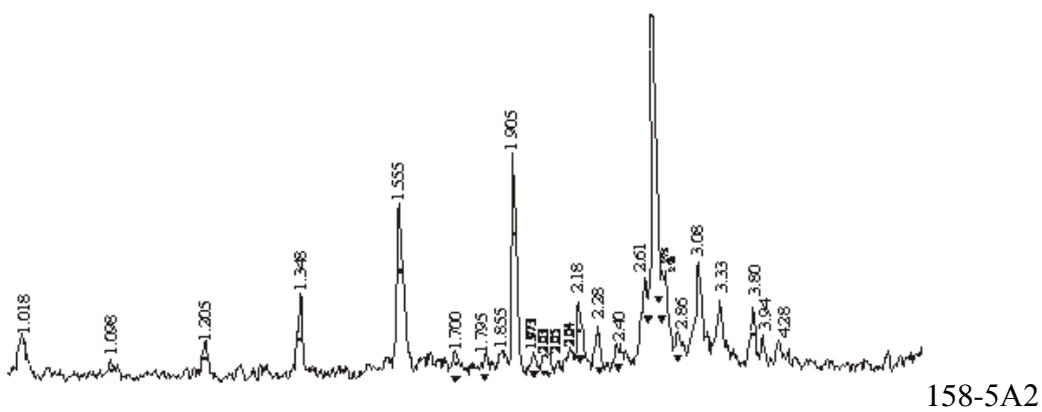
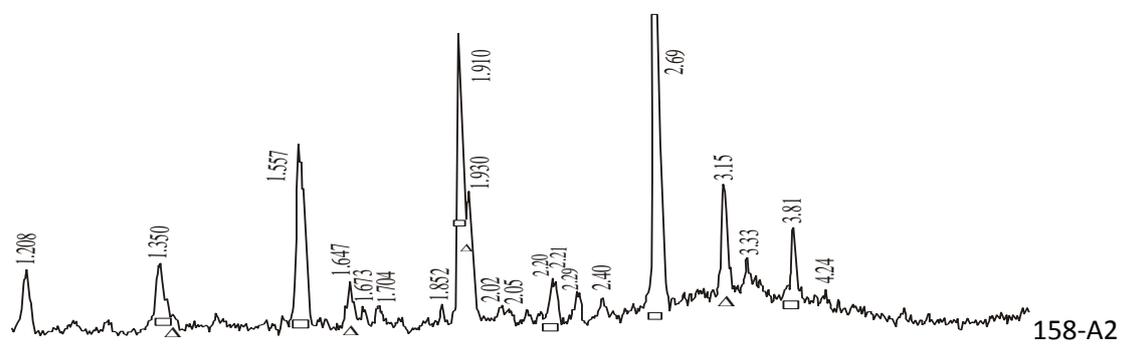
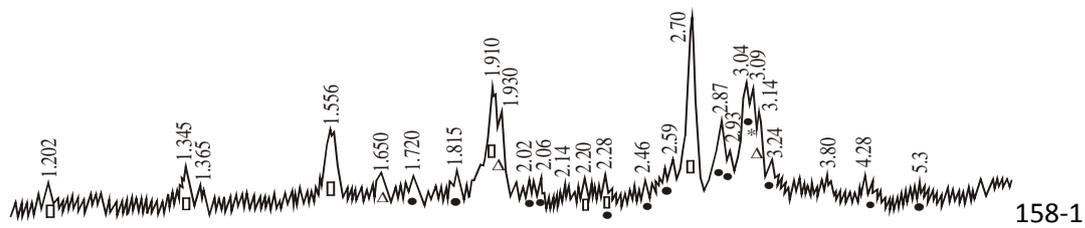
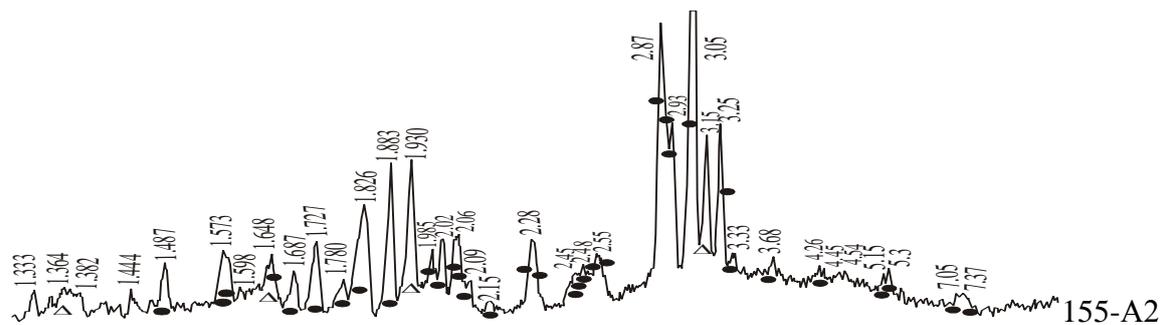
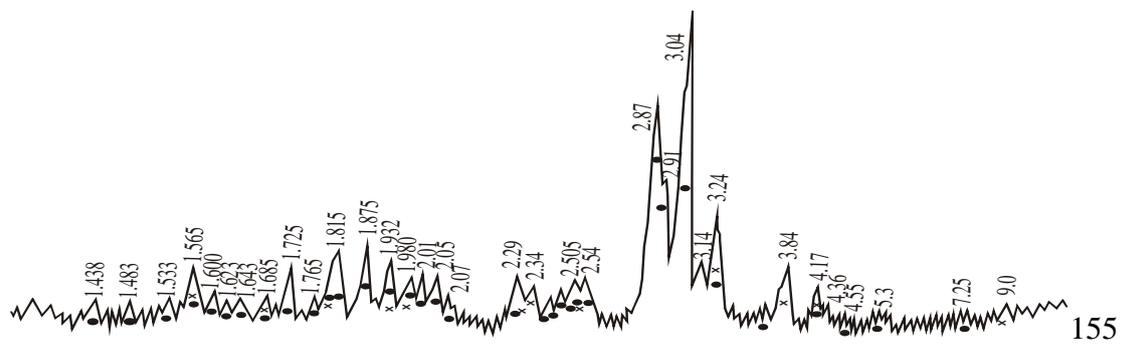


Рисунок 3.15 – Дифрактограммы миалов, расплав которых гранулирован в воде (155 и 158-1) или охлажден на воздухе (155-A2; 158-A2 и 158-5A2)

• - куспидин; × - нефелин, Δ - флюорит, □ - перовскит, ▼ - Ca_2SiO_4

Заключение

Исследовано поведение компонентов сварочных материалов на основе сырья Кольского полуострова при их лазерной обработке и достигнуто снижение содержания лимитируемых в продуктах соединений примесных элементов фосфора, серы и углерода. 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, удается от них 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 применение химической очистки из-за высокой реакционной способности компонентов к кислотам. Также применение лазерной обработки для минеральных концентратов позволяет снизить их активность к жидкому стеклу.

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, и стабильность качества сварочных материалов. По нашим данным более простым способом равномерного введения добавок легирующих элементов является применение природно-легированных или синтетических компонентов сварочных материалов, а также гидро- и ксерогелей оксигидроксидов элементов и минеральных концентратов, обладающих сорбционными свойствами, после введения в них РЗЭ или других легирующих элементов. Используя сорбционные свойства сунгулитового, антигоритового концентратов из руд Хабозерского месторождения, гидроксидов и ксерогелей титана, получены прекурсоры новых компонентов сварочных материалов, модифицированные равномерно распределенными легирующими соединениями цветных и редких металлов. А также предложен способ легирования обмазочной массы для покрытия электродов, на который получен патент [146].

Применительно к комплексным плавеным компонентам сварочных материалов (миналам), которые характеризуются высокой однородностью и стабильностью свойств, а также практически отсутствием в них гидроксидных соединений, способных приводить к

ухудшению сварочно-технологических характеристик (снижение хладостойкости и повышение пористости металла шва), исследовано фазообразование при их синтезе. Количественное соотношение фаз зависит от природы (химического состава) и от массовой доли простых компонентов. Использование минеральных сплавов в качестве комплексных компонентов электродных покрытий значительно расширяет возможности широкого практического применения различных минеральных концентратов и продуктов их переработки.

Установлено, что реальный фазовый состав миналов, определенный по результатам 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, содержание которой увеличивается при грануляции расплава в воде, по сравнению с охлаждением расплава на воздухе. Полученные данные по фазообразованию в процессе получения миналов позволят в дальнейшем корректировать состав компонентов и их соотношение в исходных смесях.

Глава 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Использование ультрадисперсных компонентов в составе сварочных материалов может способствовать формированию оптимальных структур электродных покрытий, которые обеспечат более эффективное использование компонентов сварочных материалов. Оптимальный температурный режим при изготовлении электродов и флюсов с использованием наноматериалов позволит регулировать содержание воды и гидроксильных групп в составе сварочных материалов, влияющих на содержание водорода в металле шва и прочностные эксплуатационные характеристики сварных изделий и пористость металла шва [149]. Наличие гидроксильных групп в прекурсорах наноразмерных компонентов на основе природных и синтетических зольей, гидрогелей и оксигидроксидов позволяет надеяться на возможность их использование в качестве новых связующих в производстве электродов и сварочных флюсов.

4.1. Оксидные материалы

При проведении работы необходимо было сравнить различные способы осаждения гидроксидных осадков из растворов солей и выбрать тот способ, который дает возможность получить осадки с необходимым комплексом свойств, таких как развитая поверхность, минимальное содержание примесей и др.

Осаждение гидроксидов проводили прямым (введение осаждающего реагента на зеркало нейтрализуемого раствора) и обратным способом (введение нейтрализуемого раствора на зеркало осаждающего реагента) [150]. Концентрацию исходных растворов варьировали. Так, концентрация раствора $Al_2(SO_4)_3$ составила 79 г/л и 7,9 г/л по Al_2O_3 , а концентрация раствора $TiOSO_4$ 130 г/л и 13 г/л по TiO_2 . Активацию процесса нейтрализации проводили с помощью механического перемешивания и перемешивания воздухом (аэролифтный метод). Схемы установок приведены в главе 2 на рисунках 2.1 и 2.2.

В качестве осаждающего реагента использовали раствор аммиака. Нейтрализацию проводили до $pH = 8 - 9$. После осаждения осадки отмывали от ионов SO_4^{2-} сначала декантацией, а затем их фильтровали и промывали на фильтре до максимального удаления ионов SO_4^{2-} . Полного удаления сульфат-ионов не добились, вероятно, вследствие частичного образования в ходе гидролиза основных солей в осадках. Причем для алюминия степень образования основных солей была выше, чем для титана. Частично это можно объяснить колебанием в ту или иную сторону количества введенного

нейтрализующего реагента от стехиометрически необходимого. Известно, что алюминий проявляет амфотерные свойства и при недостатке аммиака способен образовывать основные соли состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10Al(OH)_3$. При добавлении избытка аммиака снижается скорость отмытки от маточника и увеличивается объем промывной жидкости. Содержание сульфат-иона в гидроокиси титана, вероятно, объясняется адсорбцией поверхностью осадка.

По данным РФА (рисунок 4.1а) почти все осадки, высушенные на воздухе, являются рентгеноаморфными, кроме гидроксидов титана, полученных прямым способом при механическом перемешивании из разбавленного и концентрированного растворов оксосульфата титана. Как видно из дифрактограмм, представленных на рисунке 4.1а, они имеют несколько рефлексов, характерных для структуры анатаза.

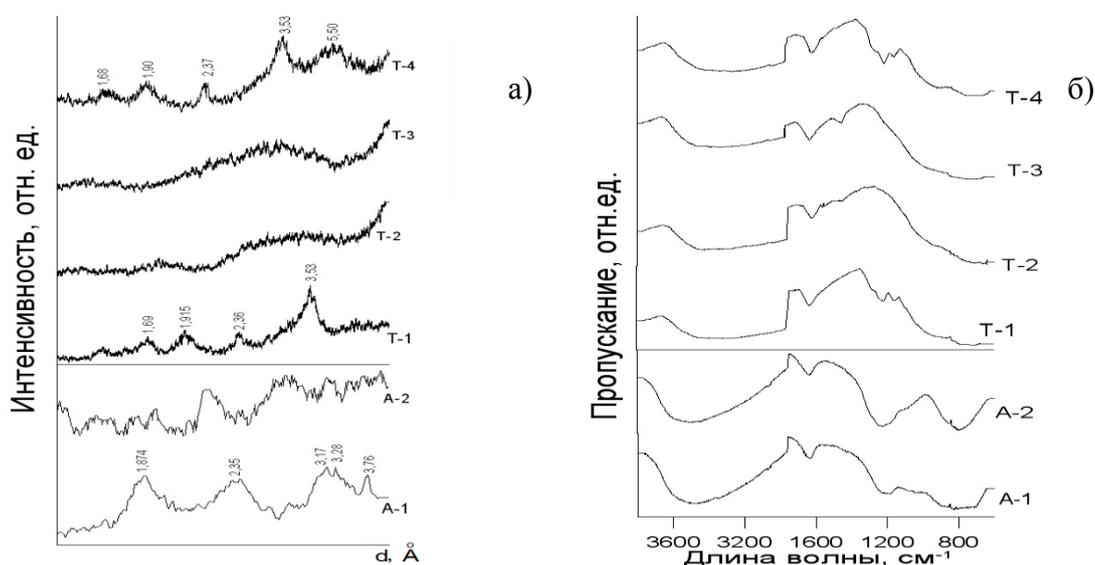


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы (а) и ИК-спектры(б) полученных продуктов.

Обозначения см. в таблице 4.1

По данным ИК-спектров (рисунок 4.1б) во всех полученных осадках, кроме гидроксидов титана, полученных прямым способом при перемешивании воздухом, отмечается присутствие сульфат-иона (полосы поглощения в $900-1100\text{ см}^{-1}$). Наличие воды и гидроксильных групп подтверждается полосами поглощения от деформационных и валентных колебаний соответственно в области 1740 см^{-1} и $3600-3700\text{ см}^{-1}$.

На термограммах (рисунок 4.2) гидроксидов титана присутствуют 3 основных эффекта: около 130 , 450 и 840°C . Первый из них свидетельствует о потере воды, а последующие об экзотермических эффектах, соответствующих кристаллизации осадков. Образцы гидроокисей титана и гидроокисей алюминия содержат сульфат-ионы, на что

указывают экзоэффекты в интервале температур 530-540 °С, соответствующие кристаллизации сульфатов титана и алюминия. На их основе можно сделать вывод о присутствии в основном осадке примеси основного сульфата титана, т.к., вероятно, происходит хемосорбция сульфат-иона поверхностью гидроксидов.

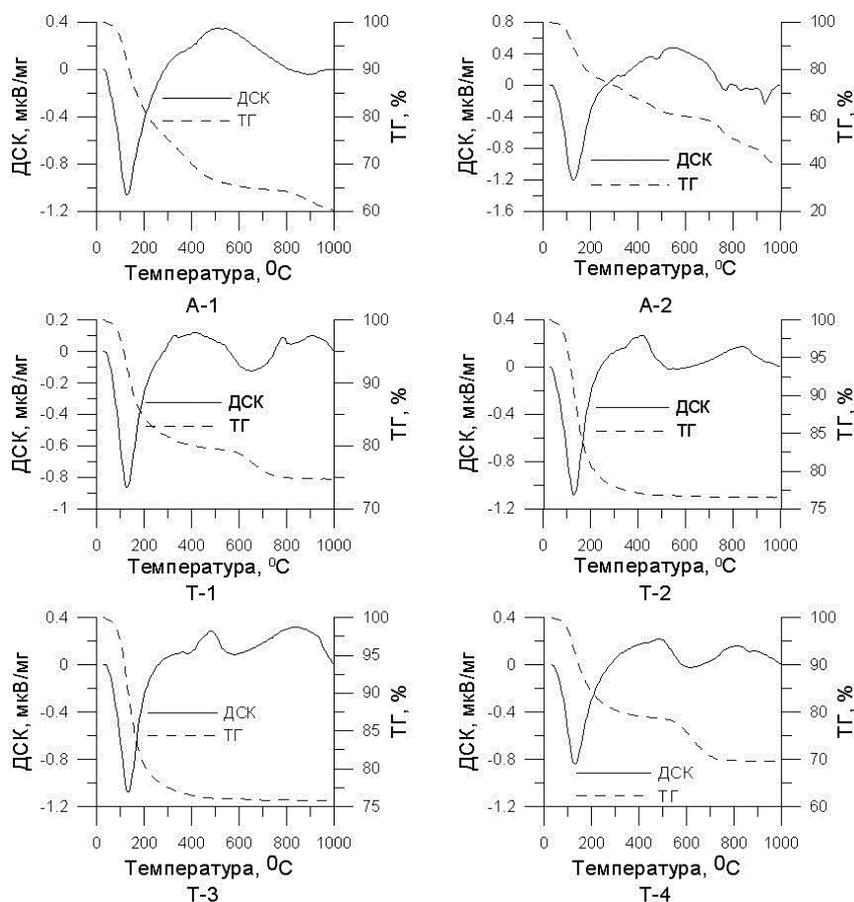


Рисунок 4.2 – Кривые ДСК и ТГ полученных продуктов. Обозначения см. в таблице 4.1

На рисунках 4.1 и 4.2 показаны типичные рентгено-, термограммы и ИК-спектры только некоторых продуктов, т.к. у остальных продуктов они аналогичны представленным.

Результаты, полученные методами ИК-спектроскопии, РФА, ДТГ и ТГ, свидетельствующие о наличии в образцах сульфат-иона, подтверждены аналитически. Данные о содержании сульфат-иона в пересчете на S представлены в таблице 4.1.

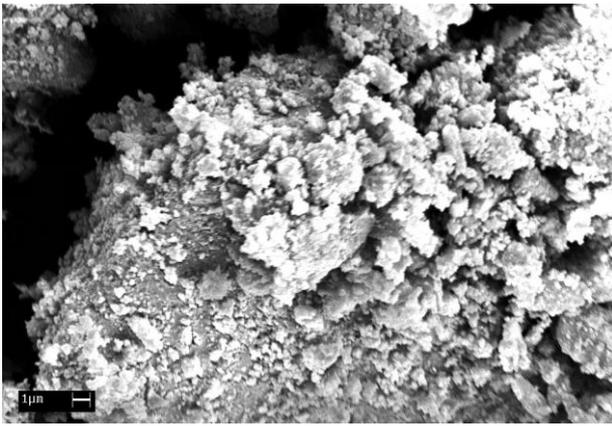
Для гидроксидов алюминия, полученных различными методами, содержание сульфат-ионов значительно выше, чем для гидроксидов титана. Как видно из таблицы 4.1, гидроксиды титана, полученные прямым способом с применением активации процесса синтеза воздухом, имеют допустимые значения по содержанию сульфат-ионов в пересчете на серу 0,015% (см раздел 1.1.2). Это позволяет надеяться, что данные продукты найдут применение в составе компонентов сварочных материалов. Однако для дальнейших

исследований было решено использовать хлоридные растворы солей, для исключения загрязнения продуктов сульфат-ионами.

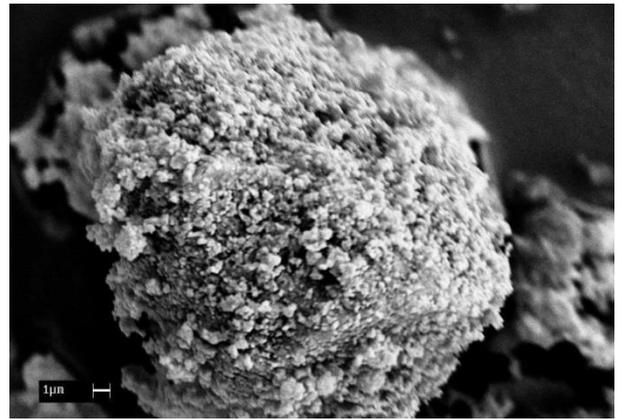
Таблица 4.1 – Данные о полученных гидроксидах алюминия и титана

Обозначение продукта	Способ введения осаждающего реагента	Концентрация исходных растворов, г/л	Активация процесса (перемешивание)	Удельная поверхность, м ² /г	Содержание Al ₂ O ₃ , %	Содержание S, %
А-1	прямой	7,9	воздухом	236,14	54,15	2,21
А-2	прямой	79	механическое	2,23	34,32	8,12
А-3	обратный	79	механическое	—	47,44	3,80
А-4	обратный	7,9	воздухом	—	45,74	4,80
А-5	прямой	7,9	механическое	—	57,65	2,66
А-6	обратный	7,9	механическое	—	49,52	3,80
А-7	прямой	79	воздухом	—	40,26	5,31
А-8	обратный	79	воздухом	—	37,23	6,75
					Содержание TiO ₂ , %	
Т-1	прямой	130	механическое	262,86	67,45	1,64
Т-2	прямой	13	воздухом	375,95	65,83	0,014
Т-3	прямой	130	воздухом	319,70	71,73	0,016
Т-4	прямой	13	механическое	38,40	65,97	3,15
Т-5	обратный	13	механическое	—	35,27	1,49
Т-6	обратный	130	механическое	—	74,89	1,84
Т-7	обратный	130	воздухом	—	70,81	1,67
Т-8	обратный	13	воздухом	—	72,43	1,50

Данные сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что полученные продукты кристаллизуются в сферической форме и объединяются в большие агломераты. На рисунке 4.3 показаны микрофотографии гидроксида алюминия, полученного из разбавленного раствора сульфата алюминия прямым методом при перемешивании воздухом, и гидроксида титана, полученного из разбавленного раствора TiOSO₄ прямым методом при перемешивании воздухом.



а)



б)

Рисунок 4.3 – SEM-графическое представление: а) гидроксида алюминия, полученного из разбавленного раствора сульфата алюминия прямым методом при перемешивании воздухом; б) гидроксида титана, полученного прямым методом при перемешивании воздухом из разбавленного раствора TiOSO_4

У высушенных на воздухе продуктов определяли удельную поверхность. Из полученных результатов можно сделать вывод, что наиболее развитой поверхностью обладают гидроксиды титана и алюминия, полученные прямым способом при перемешивании воздухом (около $300 \text{ м}^2/\text{г}$ для титановых продуктов и около $200 \text{ м}^2/\text{г}$ для алюминиевого). Данные об удельной поверхности представлены в таблице 4.2.

Проведенными исследованиями показано, что метод осаждения может быть успешно применен для получения гидроксидов алюминия и титана, имеющих высокую удельную поверхность (около $200 \text{ м}^2/\text{г}$ для алюминиевого и более $300 \text{ м}^2/\text{г}$ для титановых продуктов). Более высокие значения удельной поверхности при наименьшем содержании серы (удовлетворяющим требованиям ТУ) имеют осадки, полученные при барботаже воздухом.

Это обусловлено тем, что при механическом перемешивании в начале нейтрализации имеет место ламинарный поток жидкости. Он сохраняется и при образовании осадка, поверхности частиц которого легко взаимодействуют друг с другом с укрупнением. При барботаже воздухом потоки жидкой фазы сразу приобретают турбулентный характер, который сохраняется и при барботаже суспензии. При этом имеет место абсорбция поверхностью составляющих воздуха, в частности кислорода, которая препятствует укрупнению частиц.

Не удалось достичь полной отмывки осадков от сульфат-иона, что можно объяснить двумя причинами – образованием основных сульфатов и адсорбцией сульфат-иона поверхностью. В связи с этим для дальнейшей работы были использованы хлоридные растворы.

На данном этапе работы определили оптимальный способ получения гидроксидов: нейтрализация разбавленных растворов аммиаком при постоянном перемешивании воздухом. Характеристики продуктов, полученных обратным способом, несущественно отличается от продуктов, полученных прямым способом. Дальнейшие исследования проводили при использовании прямого способа введения нейтрализующего агента.

4.2. Смеси оксидов и продукты с перовскитоподобной структурой

При одновременном осаждении нескольких гидроксидов и получении продуктов методом спекания использовали следующие массовые соотношения элементов, пересчитанные на оксиды: $TiO_2:Al_2O_3 = 1:1$, $TiO_2:SrO = 1:1$, $TiO_2:La_2O_3 = 1:2$. Выбор массовых соотношений элементов был связан с требуемым составом комплексного компонента сварочного материала [151-153]. После синтеза продуктов методом совместного осаждения их прокалили при температуре $950^\circ C$ для выявления кристаллической структуры.

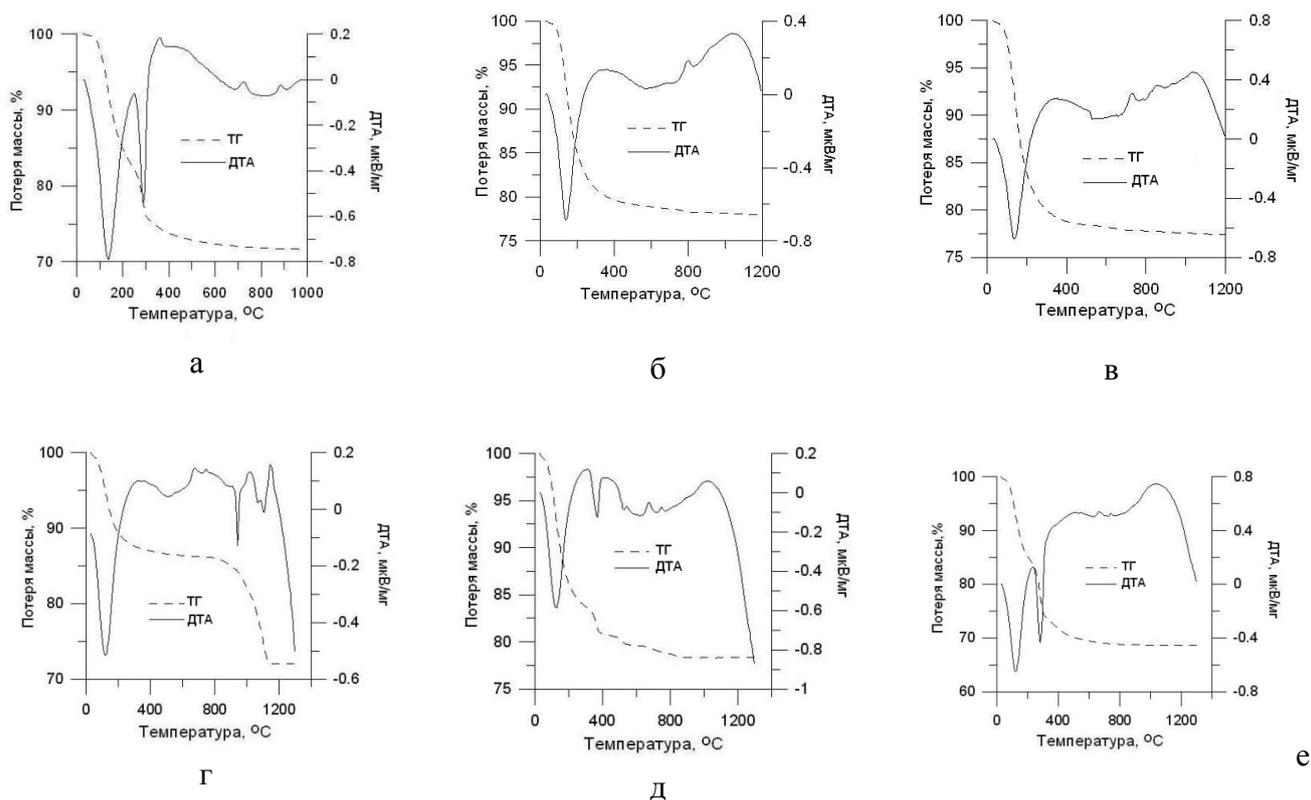


Рисунок 4.4 – Термограммы продуктов, полученных совместным осаждением гидроксидов: а) титана и стронция; б) титана и лантана; в) титана и алюминия; и методом твердофазного синтеза: г) из оксигидроксида титана и карбоната стронция д) оксигидроксида титана и оксида лантана; е) прокаливанием отдельно осажденных оксигидроксида титана и гидроксида алюминия

По данным ДТА, представленным на рисунке 4.4, все воздушносухие образцы продуктов теряют молекулярную воду в интервале температур 140–280°C, разрушение основной части гидроксидов происходит до 400°C. Во всех продуктах анатазная модификация TiO_2 переходит в рутильную в области 700–900°C.

Наличие на термограммах продуктов в системах оксидов Ti-La и Ti-Sr (рисунок 4.4 б, в) одного эндоэффекта при температурах 130-140°C свидетельствует об удалении адсорбированной воды. Дальнейшая термическая обработка, по-видимому, приводит к перегруппировке атомов и образованию двух кристаллических фаз: перовскитоподобной (экзоэффекты при 800–900°C) и рутильной (экзоэффект при 700–900°C). Тогда как на термограмме продукта, полученного в системе оксидов Ti-Al (рисунок 4.4 а) присутствие двух эндоэффектов (140 и 300°C) может свидетельствовать об осаждении двух индивидуальных гидроксидов, которые при дальнейшей термической обработке взаимодействуют с образованием сложного оксида (экзотермический эффект 884°C).

На термограммах оксидных продуктов, полученных методом твердофазного синтеза, в системах Ti-La, Ti-Sr и Ti-Al присутствуют экзоэффекты кристаллизации общей фазы (комплексного оксида) при температурах выше 900°C, эндоэффект в области температур 150-200°C соответствует удалению воды из оксигидроксида титана и гидроксида алюминия (рисунок 4.4 г, д, е).

По данным РФА осадки, полученные методом совместного осаждения и высушенные при 120°C, являются рентгеноаморфными, что не позволяет установить структуру образующихся продуктов. Осадки, прокаленные при температуре 950°C (рисунок 4.5 а, б, в), имеют одну общую фазу – модификацию TiO_2 типа рутила. Вследствие того, что рН начала осаждения гидроксида титана равно 2, что значительно ниже рН начала осаждения гидроксидов других использованных элементов, гидроксид титана начинает выпадать в осадок в первую очередь. Таким образом, происходит формирование геля гидроксида титана. Обладая высокой сорбционной способностью, гидроксид титана способен адсорбировать на своей поверхности ионы второго компонента (Al, Sr, La). При достижении значений рН равных началу осаждения гидроксида второго компонента происходит образование предструктуры сложного гидроксидного продукта на поверхности полученного в начале синтеза гидроксида титана. Конечный рН осаждения составлял 8-9. При этом осаждение второго компонента было неполным, из-за чего реальные массовые соотношения между оксидами отличались от заданных избыточным содержанием титана. При увеличении значений рН осаждения конечный продукт сложнее отмывается от маточника, что увеличивает объем промывных

вод. При термической обработке образовавшихся гидроксидных осадков кристаллизуется две фазы: сложного оксида и диоксида титана модификации типа рутила.

В комплексном оксидном продукте в системе оксидов титан-лантан присутствует фаза аналогичная структуре перовскита. Такая же фаза есть и в продукте системы оксидов титан-стронций, где на месте ионов кальция находятся ионы стронция. Так же в этом продукте обнаружена третья фаза, установить которую пока не удалось. В продукте системы оксидов титан-алюминий существует фаза сложного оксида титана и алюминия. Образование данной фазы происходит при термической обработке полученного в ходе совместного осаждения продукта.

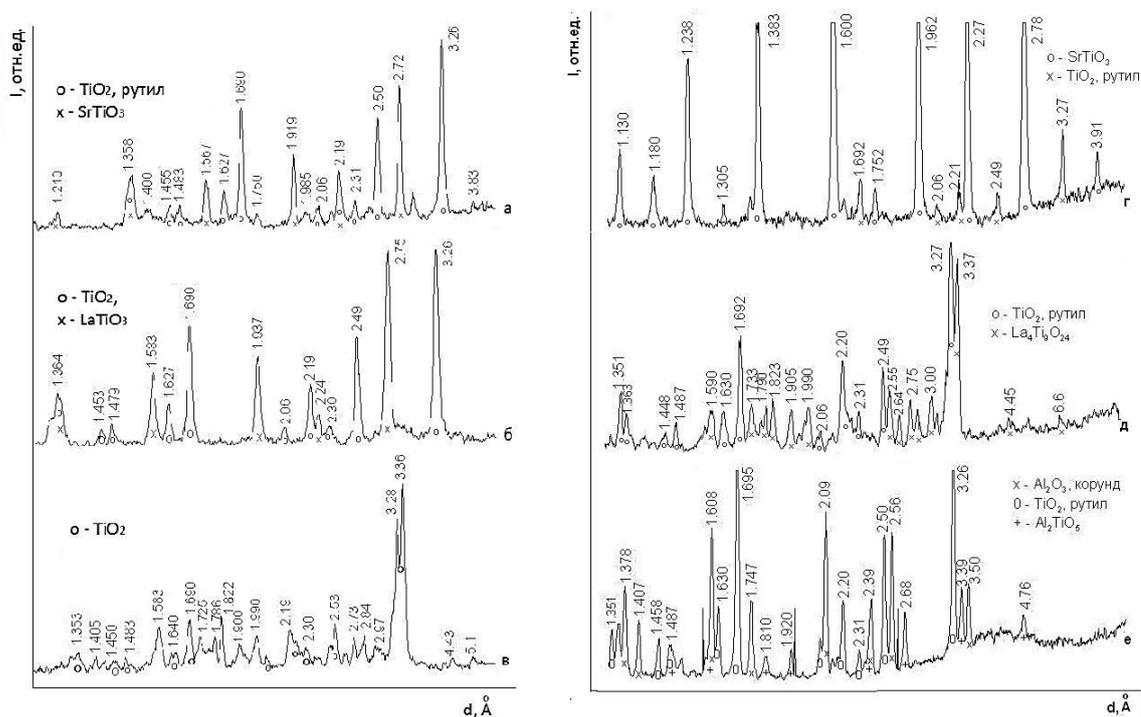


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы продуктов, полученных при совместном осаждении гидроксидов: а) титана и стронция; б) титана и лантана; в) титана и алюминия; и методом твердофазного синтеза: г) из оксигидроксида титана и карбоната стронция; д) оксигидроксида титана и оксида лантана; е) прокаливанием отдельно осажденных оксигидроксида титана и гидроксида алюминия

В продукте, полученном твердофазным синтезом из оксигидроксида титана и карбоната стронция (рисунок 4.5 е) присутствуют те же фазы, что и в продукте, полученном методом совместного осаждения. Так как атомные радиусы ионов стронция близки с атомными радиусами ионов кальция, эти ионы при взаимодействии с ионами титана образуют кристаллическую структуру перовскита. Вследствие этого конечные продукты титано-стронциевого взаимодействия при получении методами соосаждения и

твердофазного синтеза имеют одинаковую структуру, но различную морфологию. Последнее подтверждается данными по удельной поверхности образцов (таблица 4.2) и микрофотографиями, представленными на рисунке 4.6.

В продуктах систем оксидов титан-алюминий и титан-лантан, полученных твердофазным методом, по данным РФА присутствуют более сложные соединения составов Al_2TiO_5 и $La_4Ti_9O_{24}$ соответственно (рисунок 4.5 г, д). По литературным данным метатитанат лантана $La_{2/3}TiO_3$, имеющий структуру перовскита, может быть получен в области температур 400-800°C в виде продуктов взаимодействия совместно осажденных гидроксидов. По керамической технологии метатитанат лантана может быть получен в окислительной атмосфере в узком интервале температур 1450-1500°C [154]. В нашем случае титанат лантана, изоструктурный перовскиту, кристаллизуется в продукте, полученном методом осаждения, после его термической обработки уже при 750-850°C, в продукте, полученном методом твердофазного синтеза, по данным РФА присутствует более сложное соединение состава $La_4Ti_9O_{24}$ (рисунок 4.5 д).

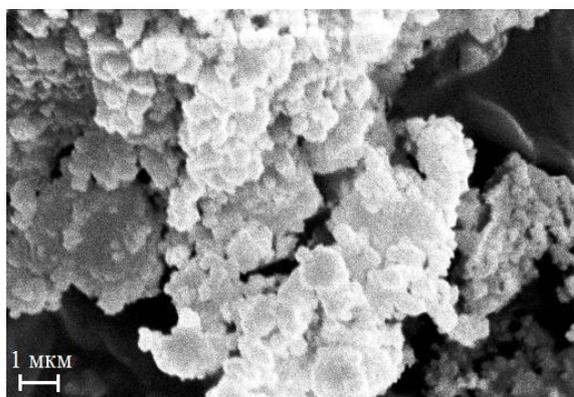
У высушенных при температуре 150°C образцов, выделенных из коллективного раствора методом осаждения, и образцов, полученных твердофазным синтезом из смесей продуктов при 1300°C, была определена удельная поверхность. Данные представлены в таблице 4.2. Результаты позволяют отметить существенно более развитую поверхность у образцов, полученных методом совместного осаждения, а, следовательно, и их более высокую реакционную способность. После термической обработки гидроксидных продуктов при 950°C наблюдали уменьшение удельной поверхности. При этом она продолжает превышать удельную поверхность образцов, полученных спеканием. Образцы из продуктов осаждения могут быть рекомендованы для использования не только в составе покрытий сварочных электродов, но и в качестве носителей катализаторов.

Таблица 4.2 – Удельная поверхность синтезированных образцов

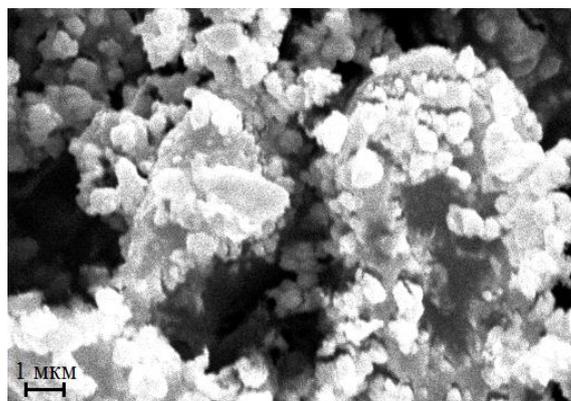
Оксидная система	Удельная поверхность, м ² /г	
	Метод совместного осаждения	Метод спекания
Титан-алюминий	160,3	0,74
Титан-лантан	195,7	0,26
Титан-стронций	191,7	0,33

Данные по удельной поверхности образцов (таблица 4.2) указывают на различия в морфологии полученных продуктов.

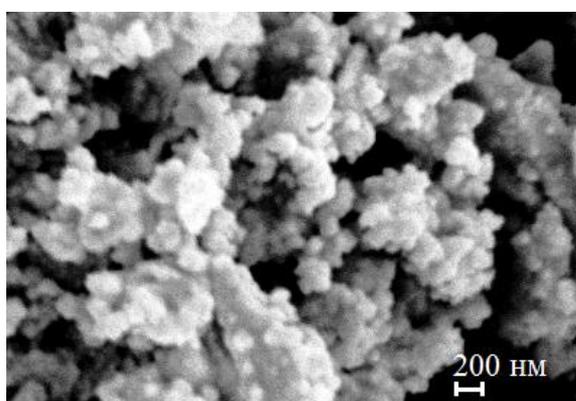
Для более детального анализа морфологии полученных продуктов провели SEM-графическое исследование их поверхности. На рисунке 4.6 представлены микрофотографии образцов.



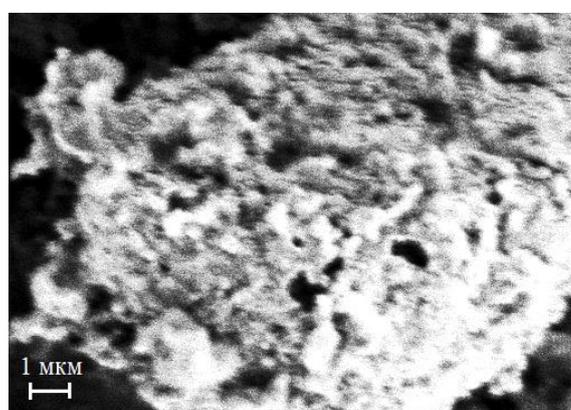
а



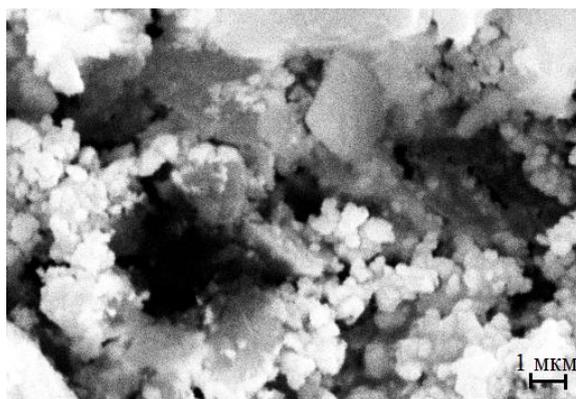
б



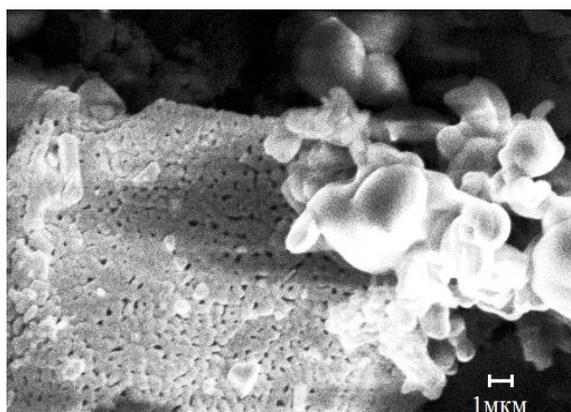
в



г



д



е

Рисунок 4.6 – SEM-графическое изображение продуктов, полученных в системе соединений титан-стронций а) методом осаждения, б) твердофазным синтезом; в системе соединений титан-лантан в) методом осаждения, г) твердофазным синтезом; в системе соединений титан-алюминий д) методом осаждения, е) прокаливанием отдельно осажденных оксигидроксида титана и гидроксида алюминия

Для образцов, полученных во всех системах методом совместного осаждения (рисунок 4.6 а, в, д), наблюдается образование сферических частиц в виде устойчивых конгломератов. Также в данных образцах наблюдается присутствие стекловидной фазы, которая является связующим между сферическими частицами продукта. Из-за возникающего в процессе исследования заряда на поверхности образцов невозможно было точно определить размеры образующихся в продуктах сфер, однако они укладываются в диапазон 200-400 нм. На SEM-графических изображениях данных продуктов также четко просматривается вторая фаза, кристаллизующаяся в виде пластинок (рисунок 4.6 а, в, д), наличие второй фазы подтверждается и данными рентгенофазового анализа (рисунок 4.5 а, б, в.)

В процессе твердофазного синтеза в системе соединений титан-стронций образуется слоистая структура из частиц, имеющих форму пластинок (рисунок 4.6 б), а на поверхности «пластинок» наблюдаются сферические частицы. Эти данные также подтверждаются данными рентгенофазового анализа (рисунок 4.5 г). Для продуктов, полученных твердофазным синтезом в системе оксидов титан-лантан (рисунок 4.6 г) и при прокаливании отдельно осажденных оксигидроксида титана и гидроксида алюминия (рисунок 4.6 е), на поверхности частиц наблюдаются поры. Их образование, по-видимому, связано с выделением в процессе прокаливания газовой фазы.

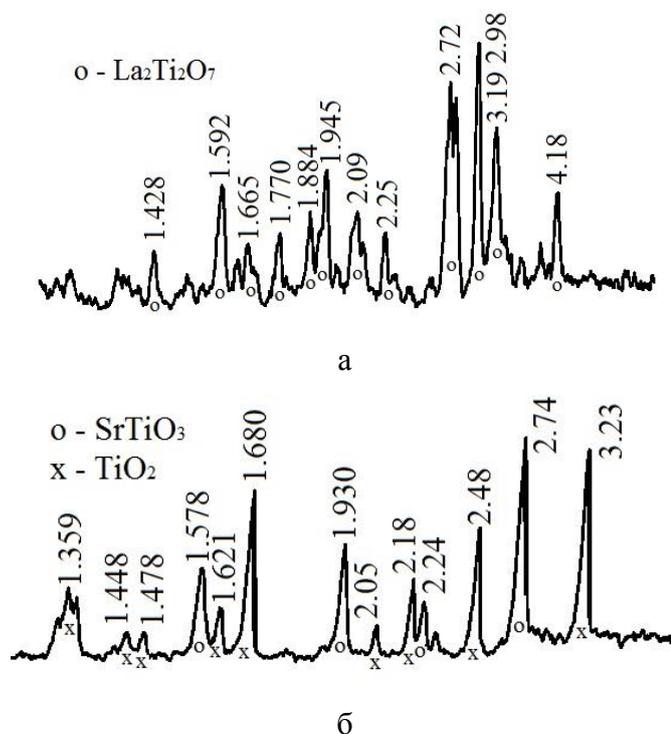


Рисунок 4.7 – Рентгенограммы продуктов, полученных совместным осаждением в системах оксидов а) титан-лантан; б) титан-стронций

Для получения однофазных продуктов нами были проведены дополнительные опыты по синтезу продуктов для систем оксидов титан-лантан и титан-стронций при мольном соотношении оксидов $\text{TiO}_2:\text{La}_2\text{O}_3 = 2:1$ и $\text{TiO}_2:\text{SrO} = 1:1$. По расчетным данным в ходе синтеза методом осаждения из растворов хлоридов лантана, стронция и оксихлорида титана должны образоваться монофазные продукты составов: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и SrTiO_3 соответственно. Однако по данным рентгенофазового анализа только в системе оксидов титана-лантана образовался монофазный продукт (рисунок 4.7а). Составы продуктов в обеих системах соответствуют расчетным.

Чтобы проследить изменения удельной поверхности для продуктов высушенных на воздухе и прокаленных при 900°C (для полного удаления гидроксил-ионов) провели исследования поверхности монофазных образцов $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и SrTiO_3 . Данные представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Удельная поверхность образцов $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и SrTiO_3 , высушенных на воздухе и прокаленных при 900°C

Оксидная система	Температура сушки, $^\circ\text{C}$	Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$
титан-лантан $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	20	108,9
	400	154,3
	900	3,8
титан-стронций SrTiO_3	20	224,7
	900	2,0

Как видно, при прокаливании при 900°C удельная поверхность значительно падает (на 2 порядка), однако она на порядок превышает удельную поверхность продуктов, полученных твердофазным синтезом (таблица 4.2). Для удаления гидроксильных групп требуется температура около 400°C . Удельная поверхность образца метатитаната лантана продуктов, прокаленного при этой температуре, не уступает удельной поверхности образца, высушенного на воздухе, при этом имеет монопористую структуру. Полученные данные позволяют рассматривать данный продукт как перспективный не только для применения в качестве компонента сварочных материалов, но и для использования в других отраслях промышленности.

Полученные методом совместного осаждения сложные оксиды являются однородными, ультрадисперсными и применимы как прекурсоры новых сварочных материалов. Преимуществом таких материалов перед близкими по составу природными минеральными компонентами и их смесями является возможность регулирования

количества легирующих добавок в составе покрытия. Данный аспект очень важен, так как содержание легирующих добавок в составе покрытий электродов обычно лежит в строгих пределах, что диктуется получением сварного шва с необходимыми (заданными) свойствами [39].

4.3. Взаимодействие сложных оксидов с жидким стеклом

Для изучения взаимодействия сложных оксидов с жидким стеклом использовали натрий-калиевое жидкое стекло плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$. В ходе работы изучали бинарные смеси каждого комплексного оксида, полученного методом совместного осаждения, с жидким стеклом и общей смеси всех компонентов с жидким стеклом. Продукты смешивали до состояния пластичности, затем прокаливали в муфельной печи.

По данным РФА, смеси гидроксида титана с жидким стеклом и гидроксида алюминия с жидким стеклом, прокаленные при 400°C , оказались рентгеноаморфными, поэтому остальные смеси было решено прокалить при 900°C .

По данным ТА, характер всех кривых указывает на взаимодействие продуктов с жидким стеклом в широком диапазоне температур, но полностью кристаллизация фаз не произошла. Вероятно, для этого необходима температура более 1000°C . На термограммах всех смесей, представленных на рисунках 4.8 и 4.9, присутствует заметный эндоэффект 130°C , свидетельствующий о потере воды. На термограммах смесей гидроксида титана с жидким стеклом и гидроксида алюминия с жидким стеклом (рисунок 4.8) присутствует эндоэффект, указывающий на плавление хлорида натрия. Кривые на этих термограммах имеют восходящий характер, что указывает на возможное продолжение кристаллизации при температуре более 1000°C .

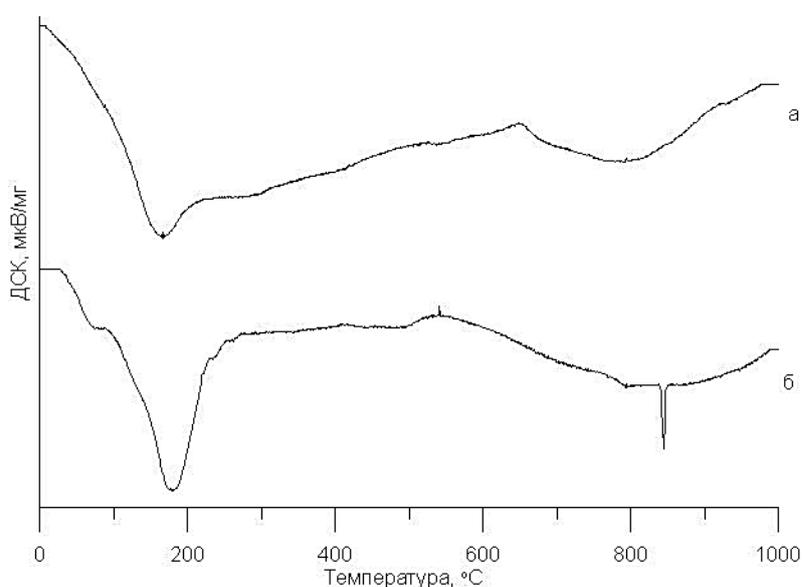


Рисунок 4.8 – Термограммы смесей с жидким стеклом: а) $\text{TiO}(\text{OH})_2$; б) $\text{Al}(\text{OH})_3$

На термограмме смеси комплексного оксидной системы Ti-Al, с жидким стеклом (рисунок 4.8 а) присутствует экзоэффект 954°С, соответствующий кристаллизации фазы нефелина.

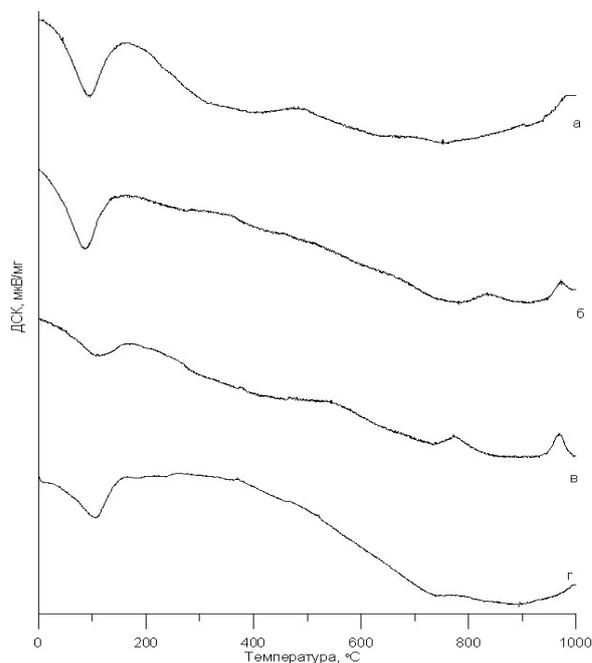
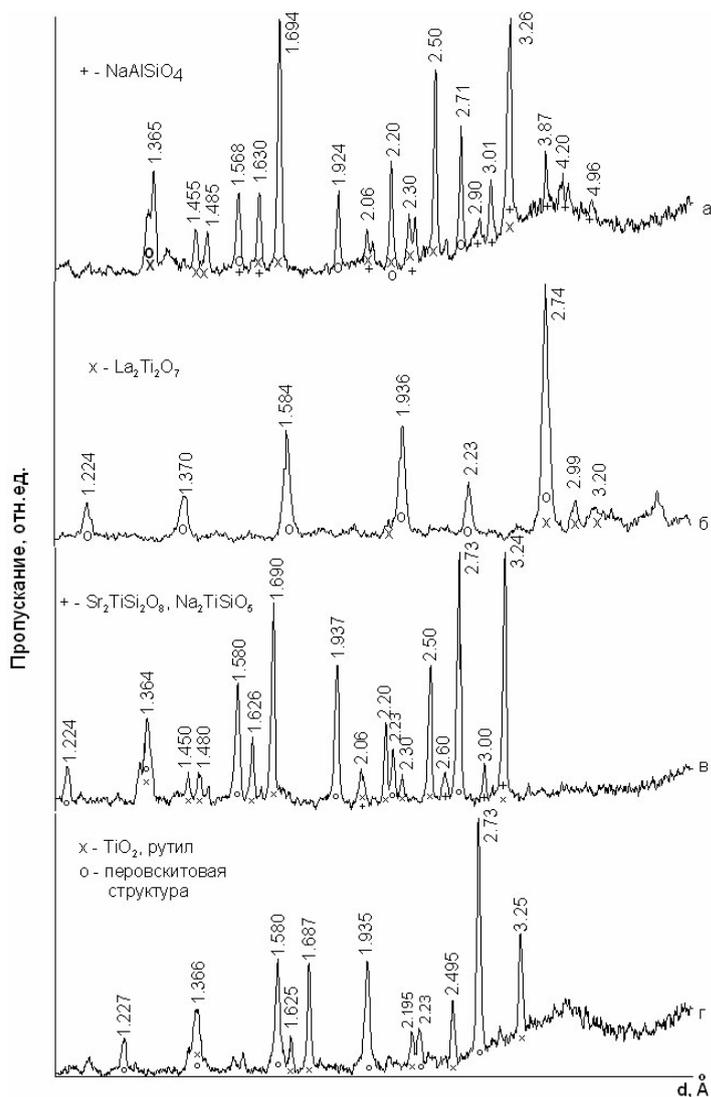


Рисунок 4.9 – Термограммы смесей жидкого стекла с продуктами систем:

а) Ti-Sr; б) Ti-La; в) Ti-Al;

г) общей смеси компонентов

Подобный эффект на термограмме смеси продукта системы оксидов Ti-La с жидким стеклом (рисунок 4.8б) может свидетельствовать о взаимодействии с кремнеземом, но вероятно из-за аморфности этой фазы она не обнаружена в спектре РФА.



По данным РФА, в смеси продукта оксидной системы Ti-Al, с жидким стеклом (рисунок 4.10а), прокаленной при 900°С, присутствует рутильная, перовскитовая фазы, а также небольшое количество фазы со структурой нефелина NaAlSiO₄, которая подтверждает, что в смеси произошло взаимодействие данного продукта с жидким стеклом. Небольшое количество NaAlSiO₄ объясняется, вероятно, тем, что для получения пластичной массы потребовалось мало жидкого стекла.

Рисунок 4.10 – Рентгенограммы смесей с жидким стеклом:

а) Ti-Al-продукта; б) Ti-La-продукта;

в) Ti-Sr-продукта;

г) общей смеси компонентов

На рентгенограмме прокаленной смеси продукта оксидной системы Ti-La после взаимодействия с жидким стеклом (рисунок 4.10б) присутствуют две фазы: перовскитовая и полиморфная форма титаната лантана $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, в которую перешла перовскитовая фаза вследствие перегруппировки атомов в присутствии жидкого стекла. Заметного взаимодействия продукта системы Ti-La с жидким стеклом не обнаружено, это может быть связано с малым количеством жидкого стекла в смеси. В смеси продукта оксидной системы Ti-Sr, с жидким стеклом (рисунок 4.10в) при 900°C произошло их взаимодействие с образованием фаз $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ и $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$. Однако основной фазой является рутил и присутствует фаза изоструктурная перовскиту. В прокаленной смеси всех продуктов с жидким стеклом (рисунок 4.10г) обнаружено две фазы: рутильная и перовскитовая. Примесь рентгеноаморфной фазы, присутствующая во всех смесях, говорит о том, что взаимодействие с жидким стеклом произошло не до конца.

Полученные данные являются предварительными для определения основных закономерностей взаимодействия компонентов покрытия электрода друг с другом и с металлом шва в процессе сварки, а также для выявления роли жидкого стекла в этих процессах.

Заключение

Равномерного распределения легирующих элементов в структуре компонентов сварочных материалов можно добиться, применяя метод совместного осаждения для получения их прекурсоров. Так, получая оксигидроксидные продукты методом совместного осаждения, можно варьировать содержание легирующих элементов, при этом образуются комплексные соединения заданного состава. После термической обработки при 400°C гидроксиды теряют адсорбированную воду, а после прокаливания при 950°C кристаллизуется перовскитоподобная структура.

Из полученных результатов следует, что состав и морфология синтезированных оксидных продуктов зависит от способа получения. При этом образование сложных оксидов из коллективных гидроксидных продуктов, полученных при их совместном осаждении, происходит при более низких температурах прокаливания, чем из смеси индивидуальных солей, оксидов и оксигидроксидов на $150\text{-}200^\circ\text{C}$. Присутствие гидроксильных групп в продуктах осаждения может быть препятствием для непосредственного использования их в составе покрытий сварочных электродов и др. областях. Однако композитные материалы на основе гидроксидов после прокаливания до 400°C содержат минимум гидроксильных групп, имеют равномерное распределение микрокомпонентов, т.е. они соответствуют требованиям к новым перспективным

сварочным материалам. Образцы, полученные методом совместного осаждения, обладают высокоразвитой поверхностью, и относятся к ультрадисперсным. Удельная поверхность их выше, чем у образцов, полученных методом спекания. Это позволяет рекомендовать такие продукты для использования, например, в качестве носителей катализаторов.

В ходе проведенных исследований было изучено взаимодействие продуктов, полученных совместным осаждением из растворов, с жидким стеклом. Выявили новые фазы, указывающие на ход протекания взаимодействия компонентов с жидким стеклом. Полученные данные помогут в дальнейшем корректировать состав и соотношение компонентов в шихте для получения обмазочной массы покрытий электродов.

Глава 5. НОВЫЕ ВАРИАНТЫ СХЕМ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. Очистка сфенового концентрата от перовскита

Как показано в 1 и 3 главах сфеновый концентрат представляет большой интерес для применения в составе покрытий сварочных электродов, благодаря присутствию в нем соединений титана, ниобия, редкоземельных металлов. Однако сдерживающим фактором его использования является повышенное содержание примесей соединений фосфора и серы. Другой проблемой безопасного использования концентрата является присутствие радионуклидов за счет минеральной примеси перовскита в составе сфенового концентрата. По величине эффективной радиоактивности концентрат относится к материалам II – III класса [155]. Безопасным считается применение материалов I класса ($A_{эфф.}$ до 370 Бк/кг), с ограничениями допускается применение материалов II класса ($A_{эфф.}$ до 740 Бк/кг).

Условия химической очистки концентрата от серы и фосфора с использованием разбавленных растворов серной кислоты изложены в главе 1. При этом очистки концентрата от радионуклидов не происходит. В работе Плешакова с соавторами [109] очистку сфенового концентрата проводили по схеме, представленной на рисунке 5.1.

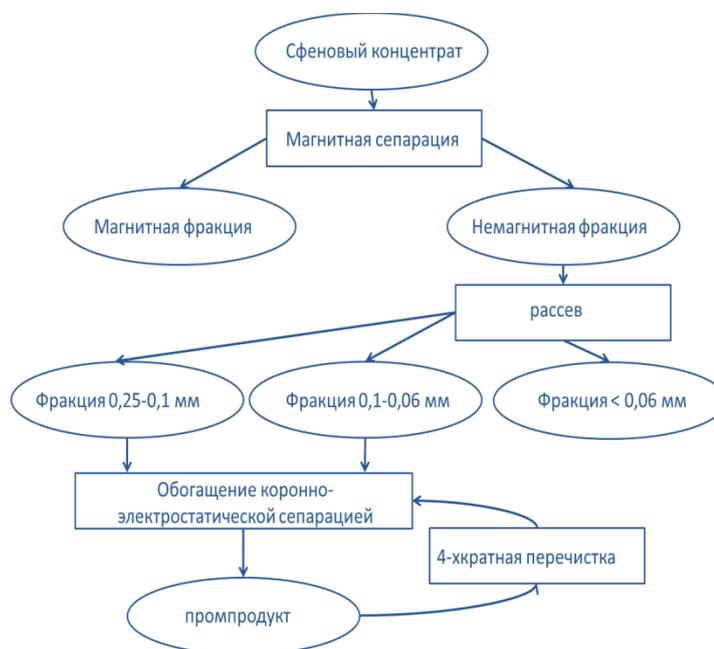


Рисунок 5.1 – Схема радиационной очистки сфенового концентрата

Удовлетворительная очистка от радионуклидов достигалась при использовании многооперационной схемы магнитной и электростатической сепарации. При этом потери концентрата составляли до 50%. Для реализации данной схемы требуется два

электромагнитных сепаратора для сухого обогащения слабомагнитных руд и не менее 2-3-х коронно-электростатических барабанных сепараторов.

В данной работе решали задачу снижения потерь сфенового концентрата на стадии очистки от перовскита с использованием серийного отечественного оборудования. В приведенную схему (рисунок 5.1.) ввели дополнительную операцию по нагреву концентрата, что позволило добиться обнадеживающих результатов. Для проведения исследований использовали фракции сфенового концентрата, радиационная характеристика которых приведена в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Удельная радиоактивность фракций сфенового концентрата

Наименование пробы, размер фракции, мм	Активность радионуклидов, Бк/кг			A _{эфф.} , Бк/кг	Класс по НРБ-99
	K-40	Ra-226	Th-232		
Исходный концентрат	190	140	440	740 ± 80	III
+ 0,1 (48%)	275	105	270	480 ± 50	II
+ 0,1 (51%)	180	220	695	1140 ± 125	III
- 0,1 + 0,09	< 1300	< 380	595	930 ± 380	III
- 0,09 + 0,08	620	130	495	830 ± 175	III
- 0,08 + 0,07	< 660	250	565	1010 ± 210	III
- 0,07	705	285	960	1580 ± 235	IV
Сфен*	< 90	95	170	315 ± 80	I
Перовскит*	< 400	2270	3770	7170 ± 980	> IV

* - Мономинеральные фракции продуктов

Мощность дозы γ -излучения на поверхности проб составляла 0,16 мкЗв/ч ± 4% отн. (фон – 0,11 мкЗв/ч).

С целью отделения эгирина и других темноцветных минеральных компонентов сфенового концентрата была проведена сухая электромагнитная сепарация при индукции магнитного поля в рабочей зоне сепаратора около 1,16 Тл. Затем немагнитная фракция подвергали коронной электрической сепарации при нагреве материала до 180-200 °С и напряжении на высоковольтных электродах 18 кВ. При комнатной температуре разделение минералов практически не происходило. Режимы сепарации были подобраны экспериментально – на основании минерального состава пробы – и визуально – по цвету продуктов. Схема радиационной очистки приведена на рисунке 5.2.



Рисунок 5.2 – Усовершенствованная схема радиационной очистки сфенового концентрата

В ходе магнитной и электростатической сепарации были получены следующие фракции: магнитная, проводящая, непроводящая и промпродукт. Результаты определения радионуклидного состава, удельной радиоактивности продуктов обогащения представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Радиационно-гигиенические характеристики продуктов сепарации

Показатели	Удельная радиоактивность, Бк/кг				
	Исходный концентрат	Магнитная фракция	Проводящая фракция	Промпродукт	Непроводящая фракция
Tl – 208	69 ± 20	137 ± 34	147 ± 50	63 ± 27	99 ± 24
Pb – 212	126 ± 32	26,5 ± 6,6	51 ± 15	147 ± 44	не обнаружен
Pb – 214	67 ± 17	57 ± 15	269 ± 66	149 ± 36	12,7 ± 2,5
Ra – 226	146 ± 16	208 ± 26	201 ± 26	110 ± 18	143 ± 18
Ac – 228	51,4 ± 12,8	274 ± 76	70 ± 18	20,2 ± 6,1	52 ± 19
Th – 232	373 ± 54	460 ± 70	630 ± 85	392 ± 46	367 ± 44
K – 40	104 ± 25	54 ± 14	180 ± 45	110 ± 26	39 ± 10
A _{эфф.}	740 ± 80	811 ± 96	1020 ± 125	624 ± 75	

Как показано в таблице 5.2 максимальные значения эффективной удельной радиоактивности продуктов обогащения имеют проводящая (1020±125 Бк/кг) и магнитная (811±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 применении 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%. Достигнутые результаты являются перспективными и послужат основой для оптимизации режимов операций и последующей реализации технологии в промышленном масштабе с использованием серийного отечественного оборудования, выпускаемого в НПК «Механобр-техника».

5.2. Нарботка образцов для получения шихты покрытий сварочных электродов

Потенциальные суммарные потребности в новых компонентах сварочных материалах, к которым мы относим изучаемые в настоящей работе минеральные концентраты после дополнительной специальной обработки и/или очистки (сфеновый, нефелиновый, мусковитовый, оливиновый, форстеритовый, флогопитовый, сунгулитовый, титаномагнетитовый и др.), синтетические продукты переработки концентратов (феррогель, оксигидроксид титана, сложнооксидные ультрадисперсные продукты, в том числе легированные редкими и цветными металлами), и кроме того миналы – плавленные композитные смеси на основе новых компонентов, оцениваются приблизительно на уровне 50 тыс.т/год. Дополнительное повышение качества компонентов было достигнуто за счет изменения режимов их очистки на операциях кислотной обработки и промывки в гидроциклонах. Кондиционируемые по результатам выполненных в данной работе исследований минеральные концентраты (сфеновый, нефелиновый, титаномагнетитовый и др.), и продукты их переработки соответствуют специально подготовленным и утвержденным техническим условиям на продукты для сварочных материалов. Данные ТУ, включающие химический состав продуктов, как новых сварочных материалов, приведены в приложениях №4-7:

- Оксиды редкоземельных металлов. Технические условия ТУ 1767-035-00545484-2008.
- Карбонаты редкоземельных металлов. Технические условия ТУ 1767-004-00545484-2008.
- Концентрат нефелиновый обесфосфоренный. Технические условия ТУ 2111-082-202938-2008.
- Концентрат сфеновый для производства сварочных материалов. Технические условия ТУ 1715-081-00203938-2008.

На минеральные продукты из сырья Кольского полуострова для нужд сварочного производства ранее были разработаны и утверждены следующие ТУ (Приложения 13-14):

- Концентрат титаномагнетитовый химически очищенный. Технические условия ТУ 1715-053-00203938-98.
- Концентрат минеральный для сварочных материалов ГТУ на ОП. Технические условия ТУ 1715-053-00203938-98.

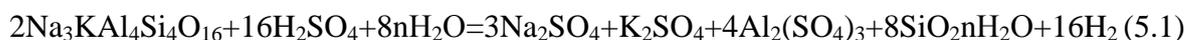
Последние ТУ содержат требования к опытным партиям широкого круга минеральных продуктов для производства сварочных материалов.

В приложениях № 6, 7 приведены ТУ, подготовленные на ОАО «СМЗ», на оксиды и карбонаты редкоземельных металлов из лопаритового концентрата, с учтенными нашими рекомендациями по снижению удельной радиоактивности до значений менее 740 Бк/кг (Технические условия ТУ 1767-035-00545484-2008 и ТУ 1767-004-00545484-2008). Эти продукты использовали для приготовления растворов для легирования компонентов сварочных материалов соединениями РЗМ по патенту [146].

Условия очистки компонентов обработкой кислотами детально описаны в работах [95,109,112,113,117], а условия очистки с помощью лазерной обработки - в данной работе (раздел 3.1). Схема кислотной очистки сфенового концентрата, реализованная на опытно-промышленной установке ОАО «Апатит» Центральной лаборатории ОАО «Апатит», и схема цепи аппаратов приведены в приложениях №15, 16. Эту установку мощностью 150 т/месяц или отдельные ее аппараты использовали в настоящей работе для наработки опытных партий различных концентратов (см. Приложение №17, продукты №3,4).

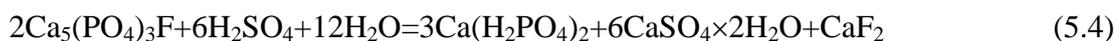
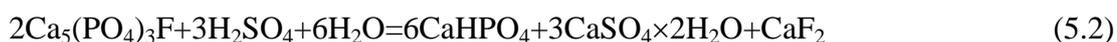
Химическую очистку от нефелина и апатита осуществляли разбавленной серной кислотой в две стадии:

1. Разложение нефелина при стехиометрическом расходе серной кислоты, который рассчитывали по реакции 5.1:



Очистку от нефелина проводили в реакторе с мешалкой раствором серной кислоты 50-100 г/л. Температура – 30-40°C. Время взаимодействия – 40-50 минут, Т:Ж=1:3-3.5. Твердую фазу после разложения нефелина промывали в восходящем потоке воды в конусе и сгущали в гидроциклоне ГЦ-150.

2. Разложение апатита проводили серной кислотой 60-100г/л при $\text{pH} \leq 0,3$, в аппаратах с мешалкой в течение 4 часов, при температуре 45-55°C и Т:Ж=1:3-4. При взаимодействии апатита с серной кислотой происходит образование фосфорной кислоты или растворимых фосфатов кальция по реакциям:



Твердую фазу после разложения апатита промывали в восходящем потоке воды в конусе до pH=6-7; отмытый продукт фильтровали на барабанном вакуум-фильтре с внутренней фильтрующей поверхностью, площадь фильтрации $F=3\text{м}^2$; сушили в электропечи ПЭВ-270, снабженной трубчатыми электронагревателями; далее проводили сухую электромагнитную сепарацию в сильном поле на ЭВС-28/9 (1350 кА/м) для окончательного разделения магнитных и немагнитных минералов с получением химически очищенных сфенового и эгиринового концентратов.

Получаемый сфеновый концентрат содержит, мас. %: $\text{P}_2\text{O}_5 \leq 0,08$; $\text{TiO}_2 \geq 35,0$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,7-2,0$; $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 2,5$; $\text{S} \leq 0,1$. Попутно получаемый эгириновый концентрат содержит, мас. %: $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,10-0,20$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,5-1,0$; $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{общ}) - 15,0-25,0$; $\text{SiO}_2 - 43,0-48,0$; $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O} - 5,0-7,0$.

Содержание основных лимитируемых примесей фосфора и серы в других очищенных концентратах приведено в таблице (см. Приложение №17, продукты №5-9).

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

При высоком исходном содержании в минеральных компонентах примеси фосфора ($>0,2\%$ масс.) их кондиционирование проводили в две ступени: на первой ступени концентраты подвергались обработке разбавленными растворами минеральных кислот, а на второй – путем лазерной обработки (схема очистки приведена на рисунке 5.3.). Поскольку, как было показано в главе 3.1, нефелиновый концентрат при обработке кислотами разлагается, то дополнительную его очистку от фосфора и серы проводили только методом лазерной обработки.

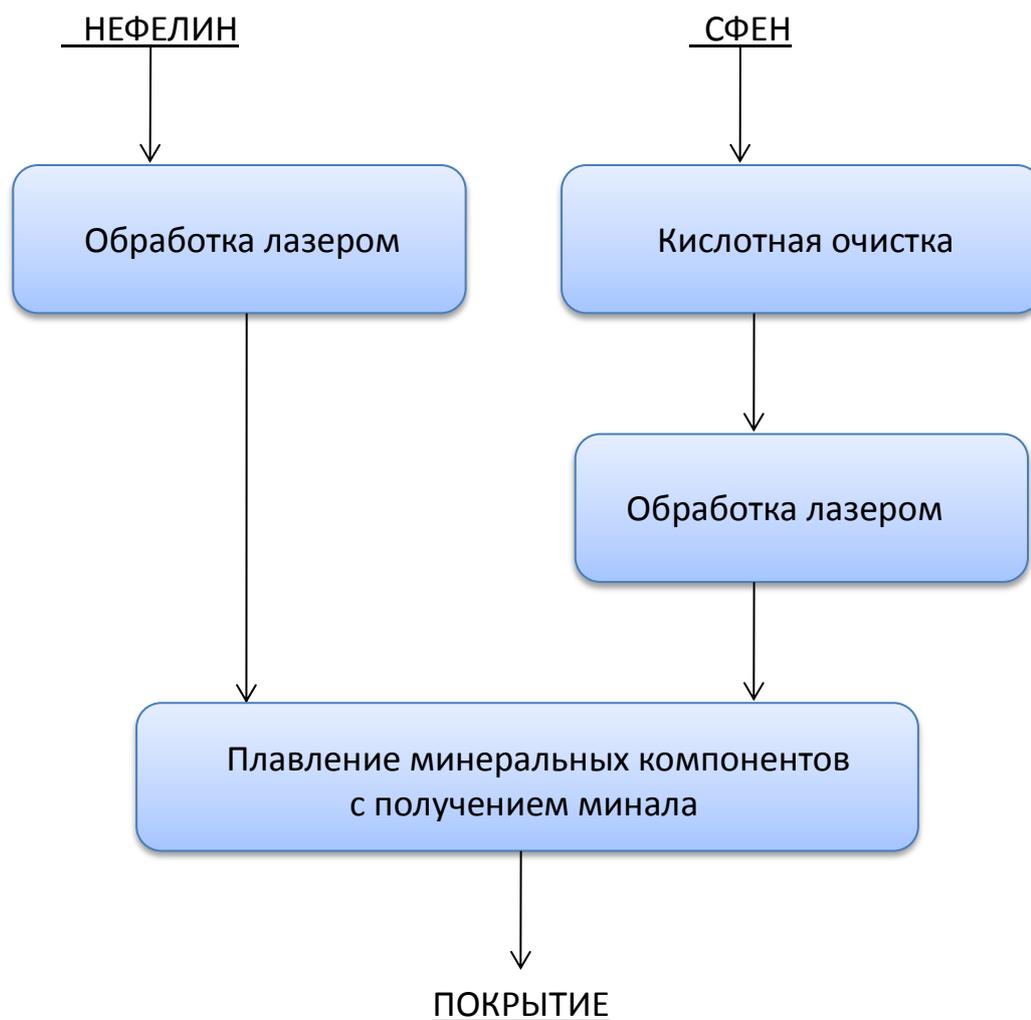


Рисунок 5.3 – Принципиальная схема получения покрытий электродов из сфенового и нефелинового концентратов

Лазерную установку ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», представленную в главе 2 (рисунок 2.1), использовали для очистки различных концентратов от примесей фосфора, серы и углерода. Она была применена для наработки образцов очищенных компонентов из сырья месторождений Кольского полуострова. Опытные партии компонентов массой от 1 до 25 кг были наработаны на установке ООО НТЦ «Электроресурс»* производительностью до 20 кг/час (Приложение №17, продукты №2,4). Основные преимущества полученных продуктов – низкая их реакционная способность по отношению к жидкому стеклу и более глубокая очистка от примесей фосфора и серы.

Выполненные исследования по лазерному методу кондиционирования минеральных концентратов позволили выявить условия их эффективной очистки от лимитируемых примесей, таких как сера, фосфор. Причем при высоком содержании

* наработку продуктов выполнил главный технолог Попов В.О.

примесей в черновых концентратах получение кондиционных компонентов достигали только при двухступенчатой очистке: на первой стадии с использованием кислотной обработки, а на второй – лазерного метода.

Приготовленная партия нефелинового концентрата, очищенного методом лазерной обработки, была использована на ОАО «ПО «Севмаш» для проведения испытаний по введению его в состав покрытий электродов (Приложения 10,11).

Также на ОАО «ПО «Севмаш» в ходе проведенных испытаний было установлено, что введение новых очищенных при выполнении данной работы компонентов в состав плавящихся минеральных продуктов (миналов) вместо индивидуальных минеральных концентратов или продуктов их переработки приводит к снижению химической активности комплексных компонентов к жидкому стеклу. Это было подтверждено полупромышленными испытаниями, акты о которых представлены в приложении 2,3,8-12.

5.3. Получение легированных компонентов сварочных материалов

Наработку легированных образцов новых компонентов сварочных материалов проводили с использованием данных, приведенных в главах 3, 4, на установке (рисунок 2.3). Очищенные и легированные продукты соответствовали требованиям ТУ № 1715-053-00203938-98 на опытные партии компонентов сварочных материалов. Перечень полученных образцов и опытных партий продуктов приведен в приложении №18.

Одной из задач, решаемых в данной работе, является введение в компоненты сварочных материалов небольших количеств легирующих элементов, таких как редкоземельные элементы, стронций и др. для улучшения сварочно-технологических характеристик шва. При этом распределение данных элементов должно быть по возможности равномерным по всему объему покрытия сварочного электрода. Такого распределения на практике не удавалось добиться при введении малых добавок необходимых элементов непосредственно в состав покрытия, следовательно, и переход в состав металла шва также является не равномерным.

Введение в состав покрытий легирующих элементов осуществляли тремя способами. Метод получения плавящихся компонентов – миналов, содержащих в числе прочих легирующие элементы, разработан во ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» [108]. При плавлении миналов были использованы рекомендуемые нами очищенные компоненты, а также оксиды РЗЭ как источник легирующих элементов (Приложение №17). При очевидных преимуществах метода плавления – получение однородных продуктов, низкая их реакционная способность по отношению к жидкому стеклу, простота дозирования малых количеств легирующих добавок – данный метод является наиболее энергоэффективным.

Дополнительно нами предложены методы введения легирующих элементов путем синтеза компонентов методом соосаждения (подробно синтез описан в главе 4). Совместное осаждение гидроксидов элементов позволяет формировать однородные тонкодисперсные продукты, термическая обработка которых при 300-500°С дает новые синтетические легированные компоненты сварочных материалов [151-153] (Приложение №18, продукты №14-16). Описание условий получения и состава композиционных компонентов данным методом приведено в разделе 4.2. Основным недостатком таких продуктов, по нашему мнению, является введение легирующих элементов не в виде металлов, а в виде соединений, что требует их восстановления в процессе сварки специально вводимыми в состав покрытия или флюса раскислителями – ферросплавами и/или металлическими порошками.

Введение легирующих элементов проводили также путем их сорбции из растворов компонентами сварочных материалов, обладающими сорбционной способностью [146]. Полученные продукты (Приложение №18, продукты № 1-13), 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». Полученные данные представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Характеристики наплавленного металла в зависимости от состава обмазочной массы электродов

Характеристики наплавленного металла	Пример №*												Прототип
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Временное сопротивление, МПа	510	550	550	560	630	540	550	600	520	560	570	565	490-539
Предел текучести, МПа	440	540	460	480	530	450	460	530	480	490	475	490	382-423
Содержание водорода, см ³ /100г	1,44	1,40	1,50	1,36	1,20	1,47	1,45	1,30	1,53	1,37	1,40	1,43	2,62-4,98

* - расшифровку номеров примеров см. в приложении 2.

По заключению предприятия использование новых составов покрытий электродов позволяет уменьшить содержание водорода в наплавленном металле как минимум в 1,7 раза 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.

5.4. Эффективность новых схем получения сварочных материалов

Разработка новых композиций сварочных материалов для улучшения технологических свойств сварного шва – трудоемкая задача. Помимо изучения свойств новых компонентов покрытий электродов, необходимо исследовать их влияние на структуру шва, состав образующегося шлака и т.д. После всех проведенных исследований необходимо разработать новые варианты технологий введения компонентов в состав покрытий электродов. В ходе проведенных исследований, как упоминалось выше, установлено, что применение лазерной очистки для удаления лимитируемых примесей из минеральных компонентов сварочных материалов позволяет снизить концентрации вредных элементов до допустимых значений. В некоторых случаях лазерная очистка является единственным эффективным методом удаления нежелательных примесей из минеральных компонентов.

В качестве примера приведем нефелиновый концентрат Хибинского месторождения. Как уже неоднократно упоминалось выше, нефелин имеет примесь фосфора, который является структурным элементом апатита, присутствующим в составе концентрата в качестве примеси. Удаление следов апатита из нефелинового концентрата является сложной задачей, которую невозможно решить химическими кислотными методами. В связи с этим нефелиновый концентрат Хибинского месторождения не получил широкого распространения в качестве компонента сварочных материалов. Однако исследованный нами метод лазерной обработки данного продукта позволяет снизить концентрацию фосфора на 30% до допустимого содержания в компонентах сварочных материалов. Такого снижения не удастся добиться другими методами, таким образом, в данном случае лазерная обработка является достаточно эффективным и оправданным методом, несмотря на его высокую стоимость. Свою эффективность и оправданность анализируемый метод очистки доказал и в случае со сфеновым концентратом. Несмотря на то, что в ИХТРЭМС КНЦ РАН был разработан достаточно эффективный кислотный метод очистки сфенового концентрата от примеси апатита, он не всегда позволяет снизить содержание фосфора в концентрате в связи с ужесточением требований ТУ. Доочистка сфенового концентрата от фосфора при применении лазерной обработки составляет 30%, что позволяет применять очищенный таким образом концентрат в качестве компонента сварочных материалов. Также необходимо отметить

еще одно преимущество лазерной обработки для использования его при очистке компонентов сварочных материалов от лимитируемых примесей – уменьшение химической активности обработанных продуктов по отношению к жидкому стеклу, что снижает возможность возникновения трещин и пор в структуре сварного шва.

Снижение химической активности компонентов сварочных материалов является важной задачей. Одним из предлагаемых нами способов является введение в состав покрытия сварочного электрода плавящихся минеральных компонентов. В ходе данной работы были проведены исследования по применению миналов сфеного и нефелинового концентратов в составе покрытия сварочного электрода (см. главу 3.3). Установлено, что при применении плавки для данных минеральных концентратов достигается существенное снижение химической активности по отношению к жидкому стеклу минала по сравнению с индивидуальными концентратами. Предварительная прокатка данных компонентов как вместе, так и по отдельности менее эффективна, чем их плавление, что подтверждается актами промышленных испытаний №12, 13, представленными в приложениях 2, 3. Применение исследованных миналов приводит к снижению количества диффузионного водорода в структуре сварного шва (Приложение 12).

Также одним из важных аспектов усовершенствования характеристик сварного шва является легирование металла шва. В ходе проведенной работы нами был разработан и запатентован [146] способ получения обмазочной массы для покрытия электродов. Данный способ обеспечивает равномерное распределение легирующих компонентов по всему объему легированной шихты, а впоследствии и по объему наплавленного металла. Высокое качество получаемой обмазочной массы для покрытия электродов подтверждается проведенными испытаниями. Способ относительно прост и может быть реализован с использованием стандартного оборудования.

5.5. Экономическая оценка создания производства сварочных материалов в Мурманской области

В ходе проведенной работы были выполнены исследования, направленные на изучение пригодности использования сырья Карело-Кольского региона в качестве новых компонентов сварочных материалов. Установлены положительные аспекты влияния сфенового и нефелинового концентратов на технические характеристики сварных швов и разработаны технические условия на эти продукты (Приложения 4, 5). Таким образом, целесообразным является проведение экономической оценки создания производства данных компонентов сварочных материалов. При этом в качестве основной базы могут быть использованы производственные мощности ОАО «Апатит» по получению

Таблица 5.5 – Создание малого предприятия по производству компонентов сварочных материалов. Основные сроки и стоимости

№ 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 «Прометей»	1	7,56

Создание малого предприятия по производству сварочных материалов включает в себя четыре этапа. Первый этап заключается в уточнении режимов очистки минеральных концентратов от лимитируемых примесей, определении технических требований и составлении технических условий на опытные партии продуктов, и уже сейчас реализуется силами ИХТРЭМС КНЦ РАН и ЦНИИ «Прометей». На втором этапе проводится модернизация существующих установок и создание при необходимости новых. Третий этап включает наработку укрупненных партий сварочных материалов, изготовление опытных партий электродов и их проверка на специализированных предприятиях. На последнем этапе происходит освоение технологии сварочных материалов и начало эксплуатации производства. Для удовлетворения внутренних потребностей региона мощность малого предприятия должна составлять 2,5 тыс. т/г. Именно для этой мощности и рассчитаны экономические показатели. При выявлении новых рынков сбыта сварочной продукции на основе сырья Кольского региона будет увеличиваться мощность производства, и соответственно улучшаться его показатели.

Создание производства сварочных материалов в готовом для потребителя виде, соответствующих требованиям ГОСТ и ТУ, в количестве, необходимом для покрытия внутреннего рынка, а также для экспорта в другие страны, из сырья Кольского региона позволит повысить эффективность использования минеральных ресурсов. Одновременно снижается количество техногенных отходов горнопромышленных комплексов региона, что благоприятно сказывается на экологической обстановке. Положительный экономический эффект достигается за счет более низкой стоимости ряда новых

компонентов сварочных материалов. Следует также отметить социальную значимость проекта, обусловленную созданием новых рабочих мест.

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 простаивающем оборудовании предприятий Мурманской области позволяет надеяться на успех проекта.

Заключение

Поиск новых источников сырья для создания на территории России производств, свободных от импорта, является актуальной проблемой в связи возникшим политическим и экономическим кризисом. Богатая минерально-сырьевая база северо-западного региона используется на 30%, тогда как может обеспечить страну как титановым, так и редкометалльным сырьем, что показано в работах [90-105]. В настоящей работе рассмотрено применение сырья Мурманской области для усовершенствования и частичной замены существующего сырья для сварочной отрасли промышленности.

Для получения новых компонентов сварочных материалов на основе природного и техногенного сырья Кольского полуострова сотрудниками ИХТРЭМС КНЦ РАН предложен проект по созданию производства на основе горно-металлургических предприятий области [105]. Создание этого проекта оказалось возможным из-за близости источников сырья для производства сварочных материалов и производственных мощностей, пригодных для их получения. Создание производства новых сварочных материалов в готовом для потребителей виде в количестве, достаточном для удовлетворения внутренних и экспортных потребностей, из сырья действующих месторождений и техногенных отходов позволит решить проблему импортозамещения, а также повысит эффективность использования минеральных ресурсов. Одним из преимуществ создания производства сварочных материалов на территории Мурманской области является снижение количества отходов горно-металлургических предприятий, а как следствие – улучшение экологической обстановки в регионе. При этом экономический эффект достигается за счет более низкой стоимости ряда новых продуктов. Следует также отметить социальную значимость проекта, поскольку создаются новые рабочие места.

В рамках данного проекта предложена схема получения плавящихся минеральных компонентов сварочных материалов из сырья Кольского полуострова, предварительно очищенных от нежелательных примесей с помощью лазерной установки. Данная операция

хоть и имеет высокую стоимость, но является в некоторых случаях незаменимой (очистка нефелина). Применение миналов в качестве компонентов сварочных материалов позволяет снизить содержание диффузионного водорода в наплавленном металле, а также, в отличие от смесей прокаленных минералов, является более перспективным в связи с заметным снижением химической активности миналов по отношению к жидкому металлу.

Также была разработана и запатентована схема легирования обмазочной массы для покрытия электродов. Легирование основывалось на способности минеральных концентратов к сорбции, что позволило равномерно ввести легирующий компонент в состав обмазочной массы электродов. Это подтверждается промышленными испытаниями, которые показали улучшение прочностных характеристик металла сварного шва, а также снижение содержания диффузионного водорода в наплавленном металле при применении электродов, произведенных по предложенному нами способу, в отличие от известных способов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые показана эффективность использования метода лазерной очистки для очистки от лимитируемых примесей компонентов сварочных материалов от примесей серы, углерода и фосфора. Гидроокислы 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 минералов (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 до требований производителей сварочных материалов по содержанию радионуклидов и др. 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сидлин З.А. Состояние производства сварочных материалов в России // Автоматическая сварка. - 2009. – №2. – С. 31-34
2. Санкт-Петербургская научно-практическая конференция по сварке: Тезисы докладов. - СПб., 1997. – 217с.
3. Электродное производство на пороге нового тысячелетия: Сборник материалов научно-технического семинара, 22-26 мая 2000г. – СПб. – Череповец: Изд-во ОАО «ЧСПЗ», 2000. – 248с.
4. Шлепаков В. Н. Современные электродные материалы и способы электродуговой сварки плавлением (Обзор) // Автоматическая сварка. – 2011. – №10. – С. 31-35.
5. Минеральное сырье Северо-Западного региона России для производства сварочных материалов / А.В. Баранов, Ю.Д. Брусницын, В.Т. Калинин, А.И. Николаев // Санкт-Петербургская научно-практическая конференция по сварке. – СПб., 1997. – С. 122-125.
6. Сидлин З.А. Производство сварочных электродов в странах СНГ // Сварочное производство. – 2004. – №9. – С. 45-49.
7. Закс И.А. Электроды для дуговой сварки сталей и никелевых сплавов: Справочное пособие. – СПб.: «WELCOME», 1996. – 384 с.
8. Петров Г.Л. Сварочные материалы. – Л.: Машиностроение, 1972. – 280с.
9. Жизняков С.Н. Ручная дуговая сварка. Материалы. Оборудование. Технология / С.Н. Жизняков, З.А. Сидлин. – Киев: «Экотехнология», 2006. – 368 с.
10. Сидлин З.А., Производство электродов для ручной дуговой сварки. – Киев: Екотехнологія, 2009. – 464с.
11. Верхотуров А.Д. Методология создания сварочных материалов: монография / А.Д. Верхотуров, Э.Г. Бабенко, В.М. Макиенко; под ред. чл.-корр. РАН Б.А. Воронова. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2009. – 128 с.
12. Яровинский Л.М. Электроды ЦНИИТМАШ для наплавки и электродуговой сварки стали и чугуна /Л.М. Яровинский, В.В. Баженов, А.Ф. Колосов. – М.: ЦБТИ, 1957. – 19 с.
13. Козлов Р.А. О стойкости сварных соединений против образования холодных трещин // Сварочное производство. - 1986.- №7. – С.1-3.
14. Тумбина В.П. Получение и использование синтетического рутила в покрытиях сварочных электродов МР-3 / В.П. Тумбина, М.А. Тяпков, В.Я. Чинокалов и др. // Сварочное производство. - 2001. - №12. – С. 36-37

15. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением /Под ред. акад. Б.Е.Патона. – М.: Машиностроение, 1974. – 768 с.
16. Походня И.К. Закономерности адсорбции и десорбции водорода при дуговой сварке // Научные проблемы сварки и специальной металлургии. – Киев: Наукова думка, 1970. – Ч.3. - С.142-155.
17. Электроды для дуговой сварки и наплавки: Каталог /Под ред. И.И. Фрумина. – Киев: Наукова думка, 1967. – 440с.
18. Марченко А.Е. Исследование новых марок целлюлозы для производства сварочных электродов / А.Е. Марченко, Н.В. Скорина, А.С. Котельчук // Сборник докладов IV международной конференции по сварочным материалам стран СНГ «Сварочные материалы. Разработка. Технология. Производство. Качество. Конкурентоспособность». – Краснодар. - 2007. – С. 218-223
19. Ворновицкий И.Н. Исследование электродов с газозащитным целлюлозным покрытием / И.Н. Ворновицкий, А.Г. Мазель //Сварочное производство. – 1962. – №2. – С.12-14.
20. Тархов Н.А. Производство металлических электродов / Н.А. Тархов, З.А. Сидлин, А. Д. Рахманов. – М.: Высшая школа, 1986. – 288с.
21. Новый сварочный электрод с основным покрытием / И.П. Семенов, А.Т. Свенцицкий, Е.М. Вышемирский, В.И. Беспалов // Сварщик-профессионал. – 2004. – №4 – С. 15.
22. Петров Г.Л. Теория сварочных процессов / Г.Л. Петров, А.С. Тумарев. – М.: Высшая школа, 1977. – 392с.
23. Брусницын Ю.Д. К вопросу о физико-химических процессах в керамических сварочных флюсах и электродных покрытиях на шлаковой основе мрамор – плавленый шпат // Сварка: сб. статей. – Л.: СУДПРОМГИЗ, 1959. – Ч. 2. – С. 95-109.
24. Баженов В.В. О природе пор в швах при сварке конструкционных сталей качественными электродами // Исследования по технологии сварки. – М.: Машгиз, 1953. – С.35-39.
25. Константы взаимодействия металлов с газами: Справочное издание /Сост.: Я.Д. Коган, Б.А. Колачев, Ю.В. Левинский и др. — М.: Металлургия, 1987. – 368 с.
26. Римский С. Т. Управление свойствами металла шва путем урегулирования уровня окисленности сварочной ванны при сварке в защитных газах // Автоматическая сварка. - 2011. - №12. – С. 20-23.
27. К возможному механизму образования трещин в стабильно аустенитных швах вследствие сегрегации кислорода /К. А. Ющенко, В. С. Савченко, Н. О. Червяков, А. В. Звягинцева // Автоматическая сварка. - 2010. - №5. – С. 10-15.

28. Подгаецкий В. В. Пори, включения і трщини в зварних швах. - Киев: Техжка, 1970. - 236 с.
29. Фруммин И. И. Автоматическая электродуговая наплавка. - Харьков: Metallurgizdat, 1961. - 421 с.
30. Подгаецкий В. В. Процессы образования неметаллических и газовых включений в сварных швах: Автореф. дис.... д-ра техн. наук. - Киев, 1969. - 35 с.
31. Походня И.К. Математическое моделирование абсорбции газов каплей электродного металла /И.К. Походня, О. М. Портнов //Автоматическая сварка. - 2003. - № 6. - С.5-8.
32. Metallургия дуговой сварки. Взаимодействие металла с газами / И. К. Походня, И. Р. Явдошин, А. П. Пальцевич и др. - Киев: Наукова думка, 2004. - 441 с.
33. Походня И. К. Влияние состава шлака на содержание водорода в жидком металле при сварке в CO_2 / И. К. Походня, И. И. Цыбулько, Л. Н. Орлов // Автоматическая сварка. - 1993.- № 11. - С. 8—14.
34. Походня И. К. Проблемы сварки высокопрочных низколегированных сталей // Сучасне матеріалознавство: ХХІ сторіччя. - Киев: Наукова думка, 1998. - С. 31—89.
35. Походня И. К. Расчетная оценка поведения водорода в дуговом разряде / И. К. Походня, В. И. Швачко, С. В. Уткин // Автоматическая сварка. - 1998. - № 9. - С. 4—7.
36. Пальцевич А.П. Хроматографический способ определения содержания водорода в компонентах электродных покрытий // Автоматическая сварка. - 1999.- №6. – С.46-48.
37. Индуцированные водородом холодные трещины в сварных соединениях высокопрочных низколегированных сталей (обзор) / И. К. Походня, А. В. Игнатенко, А. П. Пальцевич, В. С. Синюк //Автоматическая сварка. - 2013. - № 5. – С. 3-14.
38. Гидроксидные соединения в покрытиях сварочных электродов / И.В. Горынин, В.А. Малышевский, Ю.Д. Брусницын, В.Т. Калинин, А.И. Николаев и др. // Вопросы материаловедения. – 2013. - №1(73). – С. 154-165.
39. Походня И.К. Metallургия дуговой сварки конструкционных сталей и сварочные материалы // Сварочное производство. – 2009. – №4. – С. 3-15.
40. Походня И. К. Сварка порошковой проволокой / И. К. Походня, А. М. Суптель, В. Н. Шлепаков. - Киев: Наукова думка, 1972. - 223с.
41. Пименов А.В. Исследование влияния рудоминеральных и синтетических компонентов на сварочно-технологические свойства флюса и механические свойства металла шва /А.В. Пименов, С.И. Шекин // Вопросы материаловедения. – 2013. – №1(73). – С.146-153.
42. Кузьменко В.Г. О сплошности шлаковой оболочки при сварке под флюсом. // Автоматическая сварка. – 1998. – №3. – С. 14-19.

43. Кузьменко В.Г. К особенностям плавления флюса при электродуговой сварке // Автоматическая сварка. – 2000. – №11. – С. 60.
44. Кузьменко В.Г. Особенности плавления и отвердевания флюса при электродуговой сварке // Сварочное производство. – 1999. – №10. – С. 16-22.
45. Кузьменко В.Г. К вопросу о процессе электродуговой сварки под флюсом. // Автоматическая сварка. – 2011. – №5. – С. 12-18.
46. Рябцев И. И. Улучшение отделимости шлаковой корки при дуговой наплавке под флюсом // Сварочное производство. - 2008. - №2. – С. 27-30.
47. Моравецкий С. И. Отделимость шлаковой корки при дуговой сварке (обзор)Ч. 1. Механизм химического сцепления шлаковой корки с металлом шва // Автоматическая сварка. - 2011. - №1. – С. 32-37.
48. Походня И. К. Исследование особенностей механизма сцепления шлаковой корки с металлом шва, легированного титаном и ванадием / И. К. Походня, В. И. Карманов, В. Г. Войткевич // Автоматическая сварка. – 1976. – № 6. – С. 1-4.
49. Подгаецкий В. В. Сварочные шлаки / В. В. Подгаецкий, В. Г. Кузьменко. - Киев: Наукова думка, 1988. - 248 с.
50. К вопросу о влиянии температурного коэффициента линейного расширения на отделимость шлаковой корки / О. С. Волобуев, Н. Н. Потапов, Ю. С. Волобуев и др. // Сварочное производство. - 1989.- № 8. – С. 37-39.
51. Моравецкий С. И. Отделимость шлаковой корки при дуговой сварке (Обзор). Ч. 2. Характер влияния основных факторов на отделимость шлаковой корки // Автоматическая сварка.- 2011. - №2. – С. 22-27.
52. Бабенко Э.Г. Основные аспекты транспортного минералогического материаловедения / Э.Г. Бабенко, А.Д. Верхотуров, В.Г. Григоренко. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 224 с.
53. Бабенко Э.Г. Теоретические и технологические основы повышения качества и свойств сплавов (покрытий) при электротермических процессах на базе создания легирующих сварочно-наплавочных материалов с использованием минерального сырья: автореф. дис.... д-ра техн. наук. – Комсомольск-на-Амуре, 2006. – 23 с.
54. Головки В. В.Взаимодействие металла со шлаком при сварке под агломерированными флюсами низколегированных сталей: автореф. дис.... д-ра техн. наук. - Киев: ИЭС им. Е. О. Патона, 2006. - 32 с.
55. <http://www.shtorm-its.ru/osnovyi-metallurgicheskikh-protsesov-pri-svarke>
56. Критерии оценки стабильности дуговой сварки на постоянном токе / И.К. Походня, И.И. Заруба, В.Е. Пономарев и др. // Автоматическая сварка. – 1989. - №8. – С. 1-4.

57. Модифицирование покрытий тугоплавкими соединениями с целью повышения эксплуатационной надежности изделий / Ю.Н. Сараев, В.П. Безбородов, А.А. Штецер, В.Ю. Ульяницкий, А.М. Оришич, А.Ф. Ильющенко, М.К. Скаков // Сварочное производство. – 2011. - №7. – С. 24-30.
58. Кузнецов М.А. Нанотехнологии и наноматериалы в сварочном производстве (Обзор) / М.А. Кузнецов, Е.А. Зернин // Сварочное производство. – 2010. - №12. – С.23-26.
59. Электрошлаковая сварка и наплавка / Б.Е. Патон [и др.]. – М.: Машиностроение, 1980. – 511с.
60. Дудко Д.А. Металлургические процессы, протекающие при электрошлаковой сварке / Д.А. Дудко, В.С. Сидорчук // Электрошлаковая сварка и наплавка. – М.: Машиностроение, 1980. – С. 89-135.
61. Управление качеством сварных конструкций на основе системно-процессного моделирования / Н. Ю. Бербасова, В. П. Куликов, В. А. Основский, С. И. Тарасенко // Сварочное производство. - 2008. - №3. – С. 12-19.
62. <http://electrowelder.ru/index.php/klassificacia.html?start=3>
63. Пат.2257987 РФ, МПК⁷ В 23 К 35/365 Электродное покрытие /Малышевский В.А., Брусницын Ю.Д., Грищенко Л.В., и др.; Катков А.Л., Малов Е.И., Свенцицкий А.Т. – № 2003132747/02; заявл. 10.11.03; опубл. 10.08.05, Бюл.№22.
64. Шлепаков В. Н.Современные методы исследования, прогнозирования и оценки свойств сварочных порошковых проволок // Автоматическая сварка. - 2005. - № 9. - С. 12—14.
65. Шлепаков В. Н. Самозащитные порошковые проволоки для сварки низколегированных сталей / В. Н. Шлепаков, С. М. Наумейко // Автоматическая сварка. - 2005. - № 4.- С. 31—33.
66. Явдошин И. Р. Образование сварочного аэрозоля при дуговой сварке плавлением и его гигиеническая оценка / И. Р. Явдошин, И. К. Походня // Защита окружающей среды в сварочном производстве. - Одесса: Астропринт, 2002. – С. 38—56.
67. Головки В. В. Особенности влияния комплексного легирования на формирование структуры и механические свойства сварных швов низколегированных высокопрочных сталей / В. В. Головки, В. А. Костин, Г. М. Григоренко // Автоматическая сварка. – 2011. – №7. – С. 13-20.
68. Влияние микролегирования ниобием на рекристаллизационные процессы в аустените низкоуглеродистых легированных сталей / Т.В. Сошина, А.А. Зисман, Е.И. Хлусова // Вопросы материаловедения. – 2013. - №1(73). – С. 31-36.

69. Влияние редкоземельных металлов на формирование структуры и свойств низколегированного металла шва / П.В. Мельников, М.С. Михайлов-Смольняков, Г.Д. Мотовилина, Е.И. Хлусова // Вопросы материаловедения. – 2011. - №1(65). – С.150-161.
70. Металлургия дуговой сварки. Процессы в дуге и плавление электродов / Под ред. И. К. Походни. - Киев: Наукова думка, 1990. – 222с.
71. Головки В. В. Влияние кислородного потенциала сварочных флюсов на легирование твердого раствора металла сварных швов // Автоматическая сварка. - 2006. - № 10. – С. 10-14.
72. Влияние микроструктурных факторов на склонность к хрупкому разрушению сварных швов с ультранизким содержанием углерода / Г. М. Григоренко, В. В. Головки, В. А. Костин, В. Ф. Грабин //Автоматическая сварка. - 2005. - № 2. – С. 3-11.
73. Морфологические особенности микроструктуры металла шва низколегированных сталей с ультранизким содержанием углерода / И. К. Походня, В. В. Головки, И. И. Алексеенко, В.А. Костин // Автоматическая сварка. - 2004. - № 7. – С. 7-22.
74. Гоабин В. Ф. Влияние распределения марганца между структурными составляющими на свойства низколегированных швов / В. Ф. Гоабин, В. В. Головки // Автоматическая сварка. - 2007. - № 12. – С. 26-29.
75. Головки В. В. Влияние легирования высокопрочного металла шва титаном на его структуру и свойства / В. В. Головки, В. Ф. Гоабин // Автоматическая сварка. - 2008. - № 1. - С. 17-23.
76. Влияние фосфора на структуру и свойства металла швов при сварке низколегированных сталей / А. А. Алексеев, И. Р. Явдошин, В. Г. Войткевич, Ю. Д. Морозов //Автоматическая сварка. - 1989. - № 4. - С. 7-10.
77. Влияние серы на хладостойкость металла швов низкоуглеродистых сталей / И. Р. Явдошин, А. А. Алексеев, И. К. Походня, Ю. Д. Морозов // Автоматическая сварка. - 1987. - № 9. - С. 19-22.
78. Технология изготовления флюса марки 48КФ-16 с пониженным содержанием вредных примесей / В.В. Дикарев, И.М. Лившиц, И.П. Романов // Мир сварки.- 2010. - №4(13). – С. 25-26.
79. Исследование кинетики влаго- и газовыделения из агломерированных флюсов и используемых для их изготовления исходных компонентов в инертной среде при высокотемпературном нагреве / С.И. Шекин, А.В. Баранов, Е.В. Андронов и др. // Вопросы материаловедения. – 2003. – №4(36). – С. 34-40.

80. Исследование влияния неметаллических включений на вязкость металла шва хладостойких сталей при низких температурах / А.С. Орыщенко, А.В. Пименов, С.И. Шекин, М.Г. Шарапов // Сварочное производство. – 2012. – №8. – С. 6-11.
81. Рымкевич А.И. Влияние химической активности флюса на свойства наплавленного металла при электрошлаковой сварке и электрошлаковом наплаве / А.И. Рымкевич, Н.Н. Потапов, М.Б. Роцин // Сварочное производство. – 2011. – №3. – С. 3-8.
82. Марченко А.Е. Влияние технологических факторов изготовления низководородных электродов на содержание водорода в наплавленном металле /А. Е. Марченко, Н. В. Скорина //Автоматическая сварка. – 2013. – № 8 – С. 14-25.
83. Новые технологии в производстве сварочных электродов / Баранов А.В., Брусницын Ю.Д., Кашенко Д.А., Боков А.А. // Сборник материалов 2-го научно-практического семинара по сварочным материалам стран СНГ «Дуговая сварка. Материалы и качество». Магнитогорск 26-30 сентября 2005. - Магнитогорск. 2005. – С. 24-26
84. Совершенствование технологий производства сварочных электродов /А.В.Баранов, Ю.Д.Брусницын, Д.А.Кашенко, А.А.Боков //Автоматическая сварка – 2005. - № 12. - С.43-44.
85. Изучение взаимодействия компонентов сварочных материалов с жидким стеклом /В.Т. Калинин, А.И. Николаев, В.Б.Петров, В.В.Рыбин, В.А.Малышевский, Ю.Д.Брусницын // Вопросы материаловедения. – 2008. - № 3 (55) – С.31-40.
86. Давыдов А.В. Опыт производства мелкодисперсных порошков различных видов ферросплавов. // Сборник материалов 2-го научно-практического семинара по сварочным материалам стран СНГ «Дуговая сварка. Материалы и качество». Магнитогорск 26-30 сентября 2005. - Магнитогорск. 2005. – С. 231-233.
87. Взаимодействие компонентов электродных покрытий с жидким стеклом при нагревании / А.И.Николаев, С.И.Печенюк, Ю.П.Семушина, В.В.Семушин, Л.Ф.Кузьмич, Д.Л.Рогачев, Н.Л. Михайлова, Ю.Д.Брусницын, В.В.Рыбин // Сварочное производство. - 2009. - №11. – С. 13-17.
88. Разработка сварочных электродов с использованием плавящихся минералов /Ю.Д.Брусницын, А.В.Баранов, Д.А.Кашенко, В.В.Дикарев, И.М.Лившиц, О.В.Воронова //Сборник докладов IV Междунар. конф. по сварочным материалам стран СНГ, г.Краснодар, 18-21 июня 2007 г. – Краснодар, 2007.
89. Опыт использования плавящихся минералов для изготовления сварочных электродов. Ю.Д.Брусницын, А.В.Баранов, Д.А.Кашенко, В.В.Дикарев, И.М.Лившиц, О.В.Воронова //Мир сварки. – 2008. - № 3 (5). - С.27-31.

90. Афанасьев Б.В. Минерально-сырьевая база Мурманской области / Б.В. Афанасьев [и др.] // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 1997. – №3. – С. 17-22; – 1997. – №4. – С. 12-17.
91. Сырьевые ресурсы Кольского полуострова – источник новых сварочных материалов / А. И. Николаев, Ю. Д. Брусницын Ю. В. Плешаков и др. // Труды 4-й Всероссийской научно-практической конференции «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности». – СПб., 1999. – Т. 3. – С. 534.
92. Характеристика сырьевой базы Карело-Кольского региона для производства сварочных материалов / А.И. Николаев, В.Б. Петров, Ю.Г. Быченя, Ю.В. Плешаков, Н.Я. Васильева, Ю.Д. Брусницын // Сварочное производство. – 2000. – №5. – С.36-40.
93. О перспективах использования в электродном производстве минерального сырья Кольского полуострова / Ю. Д. Брусницын, А. В. Баранов, А. И. Николаев и др. // Дуговая сварка. Материалы и качество на рубеже века. - Орел, 2001. – С. 177-180.
94. Nikolaev A. I. Production of welding materials from minerals of North-West Russia / A. I. Nikolaev et.al. // Min. Pro. Ext. Met. Rev. – 2001. – №1-3. – P. 273-278.
95. Титановое и титано-редкометальное сырье Кольского полуострова для производства сварочных материалов / А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова, В.Б. Петров, Ю.В. Плешаков, Ю.Д. Брусницын // Сварочное производство. – 2004. - №9. – С. 45-49.
96. Сфеновый концентрат – перспективное титан-содержащее сырье для получения пигментов и сварочных материалов / Ю.В. Плешаков, А.И. Алексеев, Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, Н.Я. Васильева // Обогащение руд. – 2005. - №4. – С. 34-37.
97. Калинин В.Т. Перспективы использования минерально-сырьевой базы Карело-Кольского региона для производства сварочных материалов и флюсов / В.Т. Калинин, А.И., Николаев, Ю.Д. Брусницын // Вопросы материаловедения. – 2006. - №1 (45). – С.201-211.
98. Характеристика сырьевой базы Мурманской области, компонентов электродных покрытий и флюсов для сварки / А.И. Николаев, В.Б. Петров, Ю.В. Плешаков, Ю.Д. Брусницын, А.В. Баранов // Сварочное производство. – 2008. – №5. – С. 32-36.
99. Компоненты материалов для сварочных электродов на основе обогащения оливиновых руд / А.И. Николаев, Н.В. Бородай, Ю.В. Плешаков // Химическая технология. – 2008. – Т.9, №3. – С. 111-114.
100. Николаев А.И., Петров В.Б., Адкина Ю.В. и др. Природнолегированные и синтетические компоненты сварочных материалов на основе сырья Северо-Запада России. // Доклады международной научно-технической конференции.

- Петраньевские чтения: «Сварочные материалы» (к 70-летию создания электродов УОНИ-13), Санкт-Петербург, 18-22 мая 2009г. – СПб., 2009. – С.111-115.
101. Перспективы использования минерального и техногенного сырья Мурманской области для производства сварочных материалов и флюсов / В.Т. Калинин, В.В. Рыбин, В.А. Малышевский и др. // Вопросы материаловедения. – 2009. – №3(59). – С.404-414.
 102. Перспективы использования минерального и технического сырья Мурманской области для производства сварочных материалов и флюсов / В.Т. Калинин, А.И. Николаев, В.А. Малышевский // Доклады международной научно-технической конференции. Петраньевские чтения: «Сварочные материалы» (к 70-летию создания электродов УОНИ-13), Санкт-Петербург, 18-22 мая 2009г. – СПб., 2009. – С. 80-89.
 103. 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, Ю.В. Аввакумов и др. // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», г. Апатиты. 28-30 ноября 2010. – Апатиты, 2010. – С.69-71.
 104. 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, №12. – С. 1960-1964.
 105. Калинин В.Т. Создание базового пакета технологий для формирования национального резерва стратегических материалов на основе рудно-сырьевого потенциала Кольского полуострова / В.Т. Калинин, А.И. Николаев // «Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе». – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2005. – С.191-206.
 106. Геология рудных районов Мурманской области / В.И. Пожиленко, Б.В. Гавриленко, Д.В. Жиров, С.В. Жабин. – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2002. – 359с.
 107. Минеральные сплавы – новые компоненты электродных покрытий из минерального сырья Кольского полуострова (отработка технологии применения) / Ю.Д.Брусницын, Д.А.Кашенко, В.А.Малышевский, В.В.Рыбин, С.П. Шекин, В.Т.Калинников, А.И.Николаев, Р.В.Бураков, А.Н.Быков, С.В.Захватаев, И.Д.Москалев, И.В.Харченко // «Роль науки и образования в развитии

производительных сил предприятий города Северодвинска»: Сборник докладов научно-практической конференции «Ломоносов и стратегия развития приморского Края» (К 297-Летию Ученого). XXXVII Ломоносовские Чтения. - Северодвинск, 2009. – С.117-129.

108. Отработка композиций минеральных сплавов в промышленной технологии их изготовления с использованием минерального сырья Кольского полуострова / Ю.Д. Брусницын, Д.А. Кащенко, В.А. Малышевский и др. // Доклады международной научно-технической конференции Петраньевские чтения: «Сварочные материалы» (к 70-летию создания электродов УОНИ-13), Санкт-Петербург, 18-22 мая 2009г. – СПб., 2009. – С. 90-102.
109. Плешаков Ю.В. Разработка технологии получения компонентов сварочных материалов из сырья Кольского полуострова: автореф. дис.... канд. техн. наук. - Апатиты, 2006. – 20 с.
110. Заверткин А.С. Исследования по применению Карельского минерального сырья в сварочном производстве // «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов»: Материалы V всероссийской научной конференции с международным участием. – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. – С. 132-134.
111. www.vsegei.ru/ru/info/gisatlas/szfo/murmanskaya.../MSB_Murm.doc
112. Николаев А. И. Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова. - Апатиты, 1991. – 118 с.
113. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова / С.Г. Федоров, А.И. Николаев, Ю.Е. Брыляков, Л. Г. Герасимова, Н. Я. Васильева. - Апатиты, 2003. – 196 с.
114. Исследование кинетики влаго- и газовыделения из агломерированных флюсов и используемых для их изготовления исходных компонентов в инертной среде при высокотемпературном нагреве / С.И. Шекин, А.В. Баранов, Е.В. Андронов и др. // Вопросы материаловедения. – 2003. – №4(36). – С. 34-40.
115. Герасимова Л. Г. Пигменты и наполнители из природного сырья и техногенных отходов. - Апатиты, 2001. – 99 с.
116. Мотов Д. Л. Физикохимия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. - Апатиты: Кольский научный центр РАН, 2002. - Ч. 1. - 189 с., Ч. 2.- 163 с.
117. Калинин В. Т. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. / В. Т. Калинин, А. И. Николаев, В. И. Захаров. - Апатиты: Изд. Кольского научного

- центра РАН, 1999. – 224 с.
118. Очистка сфенового концентрата от примеси фосфора разбавленными минеральными кислотами /А.И.Николаев, В.Б.Петров, Ю.В.Плешаков, Ю.Г.Бычenea, Г.И.Кадырова // Химическая технология. - 2007. – №3. – С.106-109.
 119. Волкова М.И. Химические анализы минералов Кольского полуострова / М.И. Волкова, Н.Г. Померанцева. – Апатиты: Изд. Кольского филиала АН СССР, 1970. – 510 с.
 120. Кривовичев В.Г. Минералогический словарь. – СПб.: Изд. СПб. ун-та, 2009. – 554 с.
 121. Слюдяные месторождения Мурманской области: реальность и возможность освоения / Н.Н. Мельников, В.М. Бусырев, А.Ш. Гершенкоп, В.Д. Пучка, Г.В. Черемных. – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 1998. – 189 с.
 122. Мультимедийный справочник по минерально-сырьевым ресурсам и горнопромышленному комплексу Мурманской области: Цифровой информационный ресурс. – Под ред. Ф.П. Митрофанова, А.В. Лебедева. – Апатиты: ГИ КНЦ РАН, 2001. Ч.1: Геология и минерально-сырьевые ресурсы – 460 мб., Ч.2: Горнопромышленный комплекс – 680 мб.
 123. Пат. 2174561 РФ, МПК⁷ С 22 В 3/08, 34/12. Способ переработки природного и техногенного кремний-кальцийсодержащего концентрата с примесью фосфора / Петров В.Б., Бычenea Ю.Г., Плешаков Ю.В. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. - № 2000116352/12; заявл. 20.06.00; опубл. 10.10.01, Бюл. № 28.
 124. www.nn.aplex.ru/our_products/MineralReservesResourcesStatement/
 125. Дымов А.М. Технический анализ руд и металлов – М.: Metallurgizdat, 1949. – 484с.
 126. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 414с.
 127. Методы анализа продуктов и полупродуктов переработки лопаритового концентрата / Под ред. М.И. Андреевой. – Апатиты: КФАН СССР, 1968. – 75с.
 128. Powder Diffraction File Inorganic Phases Alphabetical Index (Chemical and Mineral Name) International Centre for Diffraction Data. USA. 1989.
 129. Брусницын Ю.Д. Использование диаграмм фазовых равновесий неметаллических систем для диагностики и разработки сварочных материалов / Ю.Д. Брусницын, М.Ю. Брусницын // Расчет состава сварочных шлаков, электродных покрытий и флюсов: метод, рекомендации к программе (Свидетельство РосАПО №960442 от 01.10.1996). – С.-Пб.: ЦНИИ КМ «Прометей», 2000. – 41 с.

130. Способ очистки кремний-кальций содержащего концентрата от примесей / В.В. Рыбин, В.А. Малышевский, В.О. Попов, Ю.Д. Брусницын, А.И. Николаев, В.Т. Калинин Заявка №2008107171/02. Подано 26.02.2008. Патент РФ 2365648, БИ №24.
131. Лазерная очистка от примесей неметаллических компонентов материалов флюсов и покрытий электродов /В.И.Горынин, В.О.Попов, Н.Ф.Дроздова, Е.Г.Чистякова, Б.К.Барахтин, А.И. Николаев //Вопросы материаловедения. – 2009. - № 2(58). – С.81-88.
132. Вайнерман А. Е. Особенности и перспективы создания и применения материалов с особыми свойствами поверхностных слоев / А. Е. Вайнерман, Б. Д. Калганов, В. О. Попов // Вопросы материаловедения. - 1996. – N 1. – С. 116-125.
133. Технология комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд / Ю.В. Плешаков, А.И. Алексеев, Ю.Е. Брыляков, А.И. Николаев // Обогащение руд. - 2004. - №2. – С. 15-17.
134. Поведение компонентов сварочных материалов при лазерной обработке / В.Б. Петров, Ю.В. Адкина, В.О. Попов, А.И. Николаев, В.А. Малышевский, Ю.Г. Быченя // Химическая технология. – 2010. – №5. – С. – 281-287.
135. Глазова Н.Ю. Поведение компонентов сварочных материалов при лазерной обработке / Н.Ю. Глазова, Ю.В. Чеканова / /Материалы научно-технической конференции молодых ученых «Научно–практические проблемы в области химии и химических технологий», Апатиты 27-28 апреля 2011 г. – Апатиты: Изд-во. Кольского научного центра РАН, 2011. – С.29-32.
136. Сорбция ионов лантана лизардитовым концентратом / Ю.В. Чеканова, Е.Э. Савченко, А.И. Николаев, В.Б. Петров // Химическая технология. – 2012. – №6. – С. 354-358.
137. Чеканова Ю.В. Сорбция ионов лантана сунгулитовым концентратом/ Материалы научно-техническая конференция молодых ученых «Научно–практические проблемы в области химии и химических технологий», Апатиты 27-28 апреля 2011 г. – Апатиты: Изд-во. Кольского научного центра РАН, 2011. – С.110-112.
138. Введение легирующих элементов в компоненты сварочных материалов методом сорбции / А.И.Николаев, В.Б.Петров, Ю.В.Чеканова, Ю.Г. Быченя // Материалы Второй Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции». Санкт-Петербург, 3–6 июня 2013. – СПб., 2013. - Т. 2. - С.154-156.
139. Получение ксерогелей из высококачественного железорудного концентрата/ В.Б. Петров, Ю.В. Адкина, Ю.Г. Быченя, Е.И. Климченкова // Материалы первой научно-

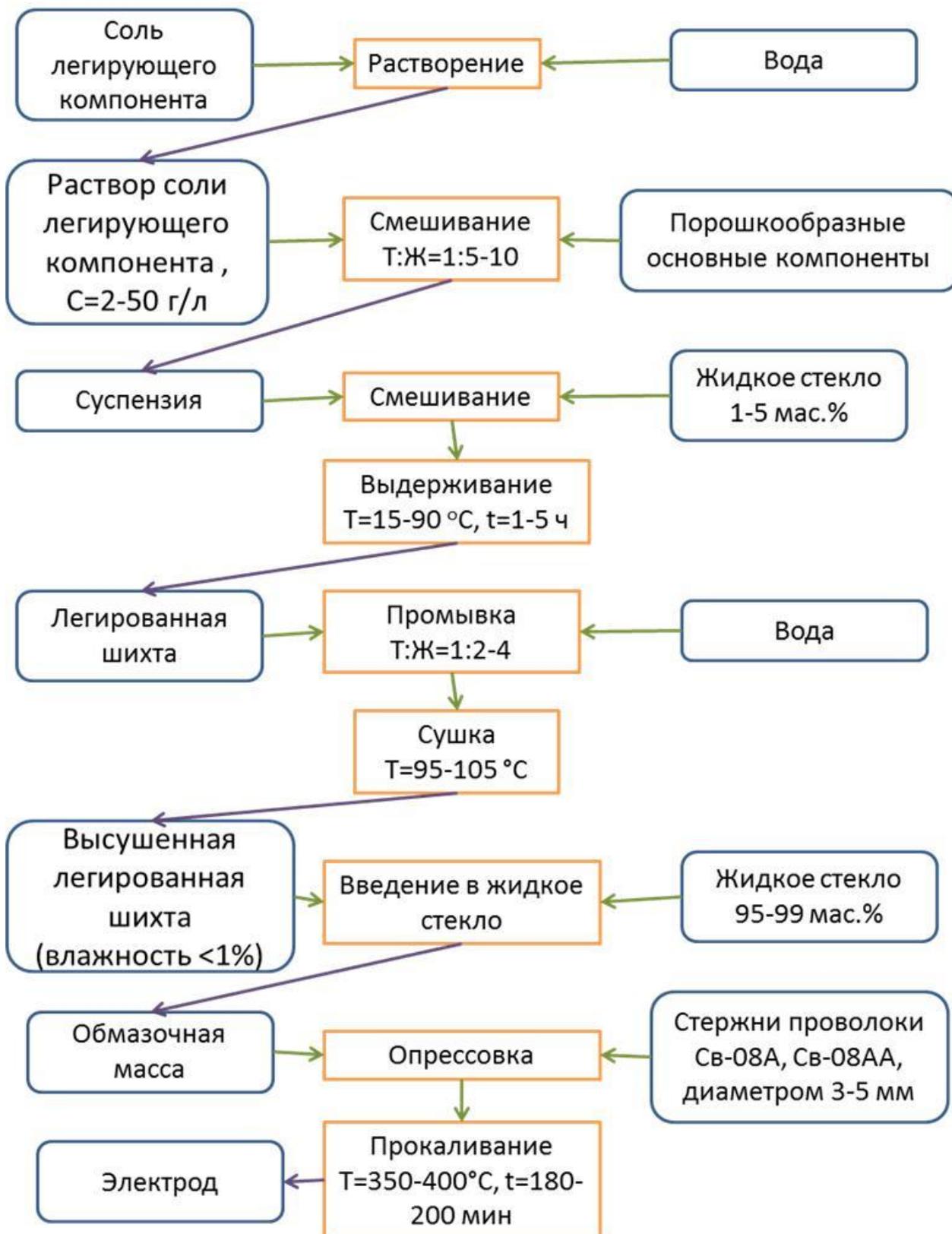
практической конференции «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции». Апатиты, 12-15 мая 2009 г. – Апатиты, 2009. – С.150.

140. Кукушкина А. Н. Сорбционные свойства сунгулитовых концентратов из руд Хабозерского месторождения / А. Н. Кукушкина, А. И. Николаев // Международная научно-практическая конференция «Наука и образование-2003»: Тезисы докладов. – Мурманск, 2003.
141. Макаров В. Н. Сорбция меди и никеля кальцитом и сунгулитом / В. Н. Макаров, И.П. Кременецкая, С. И. Мазухина // Сборник научных докладов VII Международной конференции «Экология и развитие Северо-Запада России». – СПб., 2002. – С. 315-321.
142. Климов Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е.С. Климов, М.В. Бузуева. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.
143. Помогайло А. Д. Полимерный золь–гель синтез гибридных наноконкомпозитов // Коллоидный журн. - 2005. – Т.67, №6. – С.726-747.
144. Мотов Д. Л. Сфен и его химическая переработка на титановые пигменты /Д.Л. Мотов, Г. К. Максимова. - Л.: Наука, 1983. – 88 с.
145. Справочник химика. Т. 4. – Л.: Химия, 1967. – 918 с.
146. Пат. 2445198 РФ, МПК В 23 К 35/40, 35/365 (2006.01). Способ получения обмазочной массы для покрытия электродов / Петров В.Б., Адкина Ю.В., Быченя Ю.Г., Николаев А.И.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. - № 2010152395/02; заявл. 21.12.10; опубл. 20.03.12, Бюл. № 8.
147. Изучение взаимодействия компонентов сварочных материалов с жидким стеклом / В.Т. Калинин, А.И. Николаев, В.В. Рыбин и др. // Вопросы материаловедения. – 2008. - № 3(55). – С.31-40.
148. Брусницын Ю.Д. Использование диаграмм фазовых равновесий неметаллических систем для диагностики и разработки сварочных материалов / Ю.Д. Брусницын, М.Ю. Брусницын //Методические рекомендации к программе «Расчёт состава сварочных шлаков, электродных покрытий и флюсов». – СПб.: ЦНИИ КМ «Прометей», 2000.– 41 с.
149. 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 научной конференции, 08-10 апреля 2009 г. – Апатиты, 2009. – С.61-64.

150. 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 // Сборник материалов первой конференции НОР «Развитие нанотехнологического проекта в России: состояние и перспективы», 9 октября 2009г.– М.: НИЯУ «МИФИ», 2009.
151. Новый подход к получению тонкодисперсных простых и сложных оксидов как функциональных материалов для сварочных работ /Ю.В.Чеканова, Ю.Г.Бычenea, А.И.Николаев, В.Б.Петров // Журн. прикл. химии. - 2014. - Т. 87, Вып. 12. – С. 1749-1755.
152. Адкина Ю.В. Получение прекурсоров оксидных композитных компонентов сварочных материалов //Сб. материалов VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 8-11 ноября 2010. – М., 2010. – С.221-223.
153. 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. Бычenea // «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем»: Тезисы докладов I Всероссийской конференции, Санкт-Петербург, 22-24 ноября 2010 г. – СПб., 2010. - С.10.
154. Базуев Г.В. Сложные оксиды элементов с достраивающимися *d* и *f*-оболочками / Г.В. Базуев, Г.П. Швейкин – М.: Наука, 1985. – 238 с.
155. Очистка сфенового концентрата от радионуклидов в обогащительном переделе / А.И. Николаев, Ю.В. Чеканова, В.Б. Петров, С.В. Дмитриев // Обогащение руд . – 2014. №2. – С. 50-52.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Схема легирования обмазочной массы для получения электродов



УТВЕРЖДАЮ

И.о. главного сварщика
ОАО «ПО «Севмаш»

А.Л.Мартьянов

2008 года



Акт № 12

20.11.2008

г. Северодвинск
об изготовлении опытных партий комплексных компонентов электродных покрытий – плавленных миналов на основе поташа по договору № 3-08/5356/5825 от 07.07.08 г.

Участком 07.37 КСП по производству сварочных материалов ОАО «ПО «Севмаш» в объемах работ по II этапу, установленных Техническим заданием и календарным планом по теме «Отработка промышленной технологии использования в составе электродных покрытий новых компонентов, плавленных, агломерированных и спеченных миналов», изготовлены опытные партии кальций магниевых и лейцитовых (калиевых) миналов для испытаний в составе композиций новых комплексных электродных покрытий с повышенным содержанием нефелина, сфена и поташа с целью получения более высоких сварочно-технологических свойств электродов при сварке.

Изготовление комплексных компонентов производилось на промышленном оборудовании участка 07.37 КСП по производству сварочных материалов ОАО «ПО «Севмаш» и по технологии в соответствии с требованиями ОСТ5.9720-78 «Флюсы сварочные плавные. Типовой технологический процесс изготовления», РД5.УЕИА.3404-2004 «Комплексные компоненты электродных покрытий. Технологический процесс изготовления, инструкция», ТУ5.965-11875-2004 «Комплексный компонент электродных покрытий. Технические условия, опытная партия».

Сведения об изготовленных опытных партиях лейцитовых плавных миналов представлены в таблице № 1.

Приложение – Таблица № 1.

Зам. начальника ПДО КСП

И.Д.Москалев

Руководитель группы электродно-Флюсового производства ОГСв

И.В.Харченко

Инженер.-технолог I кат. ОГСв

А.Н.Быков

Вед. научный сотрудник ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»

Ю.Д.Брусницын

Приложение – Таблица № 1 к акту № 12

Комплексные компоненты
электродных покрытий – плавные кальций-магниевого и лейцитовые (калиевые)
миналы.

№ п/п	Маркировка	Дата изготовления	№ плавки	Масса сухой шихты, кг
1	М сфеновый макс.	08.10.2008	245	199.8
2	М 322-1 сф/лейцит	27.10.2008	266	200.1
3	М 158-1	27.10.2008	267	200.0
4	М 161-1	27.10.2008	268	200.0

УТВЕРЖДАЮ

И.о. главного сварщика
ОАО «ПО «Севмаш»


А.Л.Мартьянов
«20» 11 2008 года

Акт № 13

г. Северодвинск

20.11.2008

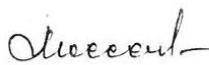
об изготовлении опытных партий электродов с использованием в покрытии комплексных компонентов – плавленных миналов по договору № 3-08/5356/5825 от 07.07.08 г.

Участком 07.37 КСП по производству сварочных материалов ОАО «ПО «Севмаш» в объемах работ по II этапу, установленных Техническим заданием и календарным планом по теме «Отработка промышленной технологии использования в составе электродных покрытий новых компонентов, плавленных, агломерированных и спеченных миналов», изготовлены *опытные партии* сварочных электродов испытаний новых комплексных компонентов электродных покрытий – плавленных миналов по вариантам композиций T1(Ca-Mg)-8, T1(1-3)-0 и T1.5 (Ca-Mg)-4 с применением жидкого стекла нормального модуля. Опытная партия с вариантом композиции T1.5 (Ca-Mg)-4 также была изготовлена с применением жидкого стекла нормального модуля с карбамидом. Опытные партии изготавливались также и для уточнения пределов легирования кремнием и марганцем наплавленного металла.

Изготовление опытных партий производилось на промышленном оборудовании и по технологии в соответствии с требованиями ОСТ5Р.9786-79 «Электроды покрытые металлические для ручной дуговой сварки и наплавки. Типовой технологический процесс изготовления».

Опрессовка опытных партий прошла в штатном режиме.

Зам. начальника ПДО КСП



И.Д.Москалев

Руководитель группы электродно-Флюсового производства ОГСв



И.В.Харченко

Инженер.-технолог I кат. ОГСв



А.Н.Быков

Вед. научный сотрудник ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»

Ю.Д.Брусницын

Обесфосфоренный нефелиновый концентрат. ТУ 2111-082-00203938-2008

Настоящие технические условия распространяются на обесфосфоренный нефелиновый концентрат (далее по тексту - нефелиновый концентрат), предназначенный для использования в производстве сварочных электродов и для других целей.

Нефелиновый концентрат представляет собой мелкозернистый порошок серого цвета.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1 Нефелиновый концентрат должен изготавливаться в соответствии с требованиями настоящих технических условий и по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.

1.2 По физико-химическим показателям нефелиновый концентрат должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 1.

Таблица 1

Наименование показателя	Норма
Массовая доля оксида алюминия (Al_2O_3), %, не менее	$28,5 \pm 0,5$
2. Массовая доля оксида калия (K_2O), %, не менее	6,5
3. Массовая доля оксида натрия (Na_2O), %, не менее	11,5
4. Массовая доля серы, S, не более, %	0,04
5. Массовая доля оксида фосфора (P_2O_5), не более, %	0,07
6. Массовая доля воды, %	$1 \pm 0,5$
Примечания	
1. Показатели «Массовая доля оксида калия (K_2O) и оксида натрия (Na_2O)» поставщиком гарантируется и определяются периодически один раз в месяц, а также в случае арбитража	
2. Массовая доля оксида алюминия Al_2O_3 дана в пересчете на сухое вещество	

Концентрат сфеновый для производства сварочных материалов. ТУ №1715-081-00203938-2008

Настоящие технические условия распространяются на опытную партию сфенового концентрата, предназначенного для проведения испытаний на предприятиях по производству сварочных электродов и других целей.

Сфеновый концентрат является продуктом комплексной переработки апатит-нефелиновых руд.

1 ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Сфеновый концентрат должен изготавливаться в соответствии с требованиями настоящих технических условий и по утвержденному в установленном порядке технологическому регламенту.

1.2. Сфеновый концентрат по физико-химическим показателям должен соответствовать нормам, указанным в таблице 1.1.

Таблица 1.1.

Наименование показателя	Значение	Метод испытания
1 Массовая доля оксида титана (TiO ₂), %, не менее	35,0	по п. 4.2
2 Массовая доля серы (S), %, не более	0,07	по п. 4.3
3 Массовая доля оксида фосфора (P ₂ O ₅), %, не более	0,07	по п. 4.3
4 Массовая доля оксида железа (Fe ₂ O ₃), %, не более	2,5	по п. 4.4
5 Массовая доля воды, %, не более	2,0	по п. 4.5,4.6
<p align="center">Примечания</p> <p>1. Показатель "Массовая доля воды" поставщик гарантирует, но не определяет.</p> <p>2. Поставщик проводит анализ гранулометрического состава концентрата по требованию потребителя. Показатель гранулометрического состава не является браковочным фактором.</p> <p>3. При использовании сфенового концентрата для производства сварочных материалов в партии определяют содержание SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, K₂O, Na₂O, а также ППП. Результаты определения сдаточными не являются, но вносятся в документ о качестве для последующего перерасчета рецептуры сварочных материалов.</p> <p>4. При контроле химического состава сфенового концентрата у потребителя допускается применение других методик с соответствующим аппаратным комплексом и реактивами, позволяющими обеспечить уровень погрешности измерения не выше указанной в настоящих технических условиях.</p>		

Оксиды редкоземельных металлов. ТУ 1767-035-00545484-2008

Настоящие технические условия распространяются на оксиды редкоземельных металлов (в дальнейшем – оксиды РЗМ), представляющие собой мелкодисперсный порошок темно-коричневого цвета нерастворимый в воде. Оксиды РЗМ применяют в производстве сварочных материалов.

Технические требования.

- 1.1. Оксиды изготавливают в соответствии с требованиями настоящих технических условий по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.
- 1.2. Оксиды РЗМ должны соответствовать требованиям, указанным в таблице.

Таблица.

Наименование показателей	Норма	Методы измерений
Массовая доля суммы оксидов РЗМ, %, не менее в том числе на 100% суммы оксидов РЗМ:	98	4.5
Массовая доля оксида церия (CeO_2), %, не менее	50	4.2, 4.3
Массовая доля оксида лантана (La_2O_3), %	23-32	4.2, 4.3
Массовая доля оксида неодима (Nd_2O_3), %	10,0-15,0	4.2, 4.3
Массовая доля оксида празеодима (Pr_6O_{11}), %	4,0-6,7	4.2, 4.3
Массовая доля оксида самария (Sm_2O_3), %	0,7-1,3	4.2, 4.3
Массовая доля оксида европия (Eu_2O_3), %	0,05-0,2	4.2
Массовая доля оксида гадолиния (Gd_2O_3), %	0,05-0,2	4.2
Примеси:		
Массовая доля оксида железа (Fe_2O_3), %, не более	0,05	4.6
Массовая доля оксида кальция (CaO), %, не более	0,3	4.2, 4.10
Массовая доля оксида кремния (SiO_2), %, не более	0,05	4.8
Массовая доля оксида стронция (SrO), %, не более	0,2	4.2, 4.10
Массовая доля оксида бария (BaO), %, не более	0,02	4.2
Массовая доля фосфора (P), %, не более	0,02	4.6
Массовая доля сульфат-иона (SO_4^{2-}) в пересчете на серу ($\text{S}_{\text{общ}}$), %, не более	0,03	4.6
Массовая доля хлорид-иона (Cl^-), %, не более	0,1	4.9
Общая удельная радиоактивность, Бк/кг, не более	740	4.7
Примечание: 1. Содержание европия, гадолиния, бария, фосфора и хлора гарантируется технологией и определяется в каждой десятой партии.		

Карбонаты редкоземельных металлов. ТУ 1767-004-00545484-2008.

Настоящие технические условия распространяются на карбонаты редкоземельных металлов (в дальнейшем – карбонаты РЗМ), представляющие собой мелкодисперсный порошок белого или кремового цвета нерастворимый в воде. Карбонаты РЗМ применяют в производстве сварочных материалов.

Технические требования.

1.1. Карбонаты РЗМ изготавливают в соответствии с требованиями настоящих технических условий по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.

1.2. Карбонаты РЗМ должны соответствовать требованиям, указанным в таблице.

Таблица.

Наименование показателей	Норма	Методы измерений
Массовая доля суммы оксидов РЗМ, %, не менее	50	4.3 ,4.4
в том числе на 100% суммы оксидов РЗМ:		
Массовая доля оксида лантана(La ₂ O ₃), %	23-32	4.1, 4.2
Массовая доля оксида церия (CeO ₂), %, не менее	50	4.1, 4.2
Массовая доля оксида неодима (Nd ₂ O ₃), %	4,0-6,7	4.1, 4.2
Массовая доля оксида празеодима (Pr ₆ O ₁₁), %	10,0-15,0	4.1, 4.2
Массовая доля оксида самария(Sm ₂ O ₃), %	0,7-1,3	4.1, 4.2
Массовая доля оксида европия (Eu ₂ O ₃), %	0,05-0,2	4.1
Массовая доля оксида гадолиния (Gd ₂ O ₃), %	0,05-0,2	4.1
Примеси:		
Массовая доля оксида железа (Fe ₂ O ₃), %, не более	0,03	4.5
Массовая доля оксида кальция (CaO), %, не более	0,3	4.1, 4.6
Массовая доля оксида кремния (SiO ₂), %, не более	0,05	4.7
Массовая доля оксида стронция (SrO), %, не более	0,2	4.1, 4.6
Массовая доля оксида бария (BaO), %, не более	0,02	4.1
Массовая доля фосфора (P), %, не более	0,01	4.5
Массовая доля сульфат-иона (SO ₄ ²⁻) в пересчете на серу (S _{общ}), %, не более	0,04	4.5
Массовая доля хлорид-иона (Cl), %, не более	0,1	4.5
Влажность, %, не более	30	4.8
Общая удельная радиоактивность, Бк/кг, не более	740	4.9
Примечание: Содержание европия, гадолиния, бария, фосфора и хлора гарантируется технологией и определяется в каждой десятой партии.		

Утверждаю
 И.О. главного сварщика
 ФГУП «ПО «Севмаш»
 А.Л. Мартынов
 «07» декабря 2007г.



Акт №2

г. Северодвинск 06.12.2007г.
 об изготовлении опытных партий комплексных компонентов электродных покрытий -
 плавящихся миналов и связок на ФГУП «ПО «Севмаш» по договору № 53/5494 от 02.10.2007г.

Участком №07.37 КСП по производству сварочных материалов ФГУП «ПО «Севмаш» в объемах работ по 1 этапу, установленных Техническим заданием и календарным планом по теме «Отработка в промышленных условиях технологических процессов использования в сварочных электродах новых видов минерального сырья, плавящихся, агломерированных и спеченных миналов» изготовлены опытные партии плавящихся миналов и связок для испытаний в составе композиций новых комплексных электродных покрытий». Изготовление комплексных компонентов производилось на промышленном оборудовании участка №07.37 КСП по производству сварочных материалов ФГУП «ПО «Севмаш» и по технологии в соответствии с ОСТ5.9720-78 «Флюсы сварочные плавящиеся. Типовой технологический процесс изготовления», РД5.УЕИА.3404-2004 «Комплексные компоненты электродных покрытий. Технологический процесс изготовления, инструкция», ТУ5.965-11875-2004 «Комплексный компонент электродных покрытий. Технические условия, опытная партия». Сведения об изготовленных опытных партиях плавящихся миналов и связок представлены в таблицах 1 и 2.

Приложения:
 Таблица №1
 Таблица №2

Зам начальника ПДО КСП		И.Д.Москалев
Руководитель группы электродно-флюсового производства ОГСв		И.В.Харченко
Инж.-технолог ОГСв		А.Н.Быков
Вед. научн. сотрудник ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»		Ю.Д.Брусницын
Зав.лаб. ИХТРЭМС КНЦ РАН		А.И.Николаев

Приложение
к акту №2

Комплексные компоненты
электродных покрытий – плавные миналы и плавные связи

Таблица 1.

№ п/п	Маркировка	Дата изготовления	№№ плавки	Масса кг
Миналы алюмосиликатные				
1	АС1	28.11.07	153	200
2	АС1- неф (нефелин)	29.11.07	156	200
3	АС4	25.07.07	110	100
4	АС4	25.10.07	116	100,1
5	АС4	15.11.07	117	200
6	АС4	29.11.07	154	200
7	АС4- неф (нефелин)	29.11.07	155	200
8	АСГ-5	25.07.07	предварительная	100
9	АСГ-5	26.07.07	111	100
Миналы плавные титан-алюминатные и сфен-нефелиновые				
10	Аналог пл.281	30.11.07	159	200
11	Аналог пл.280/281 Неф/ сфен	30.11.07	157	200
12	Аналог пл. 280/281 Сфен/ неф	30.11.07	158	200
Плавные связи				
13	Связка №3 Na ₂ O- SiO ₂ -Fe ₂ O ₃	16.11.07	118	100
14	Связка АЛ-2 Na ₂ O- SiO ₂ -Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃	16.11.07	119	50
15	Связка АЛ-3 -«-	16.11.07	120	50

Миналы плавеные
кальций-магниевые с нефелином и сфеном

Таблица 2

№ п/п	Маркировка	Дата изготовления	Номер плавки	Масса, кг
16	Ca-Mg-1 КМСН-1	11.12.07	161	200
17	Ca-Mg-2 КМНС-2	11.12.07	162	200

УТВЕРЖДАЮ
И.о. главного сварщика
ОАО «ПО «Севмаш»


А.Л.Мартьянов
« 21 » 11 2008 года

Акт № 16

г. Северодвинск

21.11.2008

о разработке технологической документации в соответствии с ТЗ к договору № 3-08/5356/5825 от 07.07.08 г.

Отделом главного сварщика ОАО «ПО «Севмаш» в объемах работ по II этапу, согласованных Техническим заданием и календарным планом по теме «Отработка промышленной технологии использования в составе электродных покрытий новых компонентов, плавящихся, агломерированных и спеченных минералов», оформлены (подготовлены к согласованию) следующие документы:

1. Подготовлено и внесено в действующий технологический процесс №208.93.003-53.71-07 «Приготовление жидкого стекла на участке 07.37 КСП. Инструкция» извещение об изменении в части изготовления высокомодульного жидкого стекла из силикатной натриевой глыбы Скопинского стеклозавода.
2. Инструкция предприятия «Технология подготовки высокомодульного жидкого стекла к использованию при производстве сварочных электродов в ОАО «ПО «Севмаш».
3. Инструкция предприятия «Технология использования новых компонентов в производстве сварочных материалов в ОАО «ПО «Севмаш».
4. Проект технических условий «Электроды покрытые металлическими марки УОНИ-48/50 для ручной дуговой сварки».

Зам. главного сварщика



Р.В.Бураков

Руководитель группы электродно-флюсового производства ОГСв



И.В.Харченко

Инженер.-технолог I кат. ОГСв



А.Н.Быков

Вед. научный сотрудник ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»

Ю.Д.Брусницын

УТВЕРЖДАЮ
И.о. главного сварщика
ОАО «ПО «Севмаш»


А.Л.Мартьянов
« 21 » 11 2008 года

Акт № 17

г. Северодвинск

21.11.2008

о разработке технологической документации в соответствии с ТЗ к договору
№ 3-08/5356/5825 от 07.07.08 г.

Отделом главного сварщика ОАО «ПО «Севмаш» в объемах работ по II этапу, установленных Техническим заданием и календарным планом по теме «Отработка промышленной технологии использования в составе электродных покрытий новых компонентов, плавленных, агломерированных и спеченных миналов», оформлены (подготовлены к согласованию) следующие документы:

1. Инструкция предприятия «Технология изготовления минеральных компонентных смесей (плавленных и спеченных миналов) электродных покрытий в ОАО «ПО «Севмаш».
2. Подготовлен проект извещения об изменении табл. 2 РД5.УЕИА.3404-2004 «Комплексные компоненты электродных покрытий. Технологический процесс изготовления, инструкция» и табл. 1 ТУ5.965-11875-2004 «Комплексный компонент электродных покрытий. Технические условия, опытная партия» в части комплексных компонентов на основе применения сфена и нефелина.

Зам. главного сварщика



Р.В.Бураков

Руководитель группы электродно-
Флюсового производства ОГСв



И.В.Харченко

Инженер.-технолог I кат. ОГСв



А.Н.Быков

Вед. научный сотрудник ФГУП
ЦНИИ КМ «Прометей»

Ю.Д.Брусницын

УТВЕРЖДАЮ

Главный сварщик
ОАО «ПО «Севмаш»


Ю.В.Аввакумов
2009 года

Акт № 18



09.02.2009

г. Северодвинск
об изготовлении опытных партий комплексных компонентов электродных покрытий – плавленных миналов лейцитовых на основе поташа и ванадиевого шлака по договору № 3-08/5356/5825 от 07.07.08 г.

Участком 07.37 КСП по производству сварочных материалов ОАО «ПО «Севмаш» в объемах работ по II этапу, установленных Техническим заданием и календарным планом по теме «Отработка промышленной технологии использования в составе электродных покрытий новых компонентов, плавленных, агломерированных и спеченных миналов», изготовлены опытные партии лейцитовых (калиевых) миналов и плавленого минала на основе ванадиевого шлака для испытаний в составе композиций новых комплексных электродных покрытий.

Изготовление комплексных компонентов производилось на промышленном оборудовании участка 07.37 КСП по производству сварочных материалов ОАО «ПО «Севмаш» и по технологии в соответствии с требованиями ОСТ5.9720-78 «Флюсы сварочные плавленные. Типовой технологический процесс изготовления» РД5.УЕИА.3404-2004 «Комплексные компоненты электродных покрытий. Технологический процесс изготовления, инструкция», ТУ5.965-11875-2004 «Комплексный компонент электродных покрытий. Технические условия, опытная партия».

Сведения об изготовленных опытных партиях лейцитовых плавленных миналов и минала на основе ванадиевого шлака представлены в таблице № 1.

Приложение – Таблица № 1.

И.о. Зам. начальника ПДО КСП



Н.А.Кудрявцева

Руководитель группы электродно-флюсового производства ОГСв



И.В.Харченко

Инженер.-технолог I кат. ОГСв

А.Н.Быков

УТВЕРЖДАЮ

Главный сварщик
ОАО «ПО «Севмаш»



Ю.В.Аввакумов

12.02.2009 года

Акт № 20

г. Северодвинск

о проверке содержания диффузионно-подвижного водорода в наплавленном металле при сварке *установочными партиями* электродов с использованием в покрытии комплексных компонентов – плавяных миналов по договору № 3-08/5356/5825 от 07.07.08 г.

На производственном участке лаборатории сварки ОГСв ОАО «ПО «Севмаш» в объемах работ по этапу II, установленных Техническим заданием и календарным планом по теме «Отработка промышленной технологии использования в составе электродных покрытий новых компонентов, плавяных, агломерированных и спеченных миналов», выполнена проверка содержания водорода в наплавленном металле, выполненном электродами *установочных партий* с вариантами композиций покрытия T1(T1-3)-OB22, T1(1-3)-0, T1(T1-3)-макс.Мп сурик 3-2.

Проверка электродов установочных партий по содержанию диффузионно-подвижного водорода в наплавленном металле выполнялась в соответствии с требованиями инструкции РД5.90.2362-85 «Материалы сварочные. Определение содержания водорода. Методика». Разработчик инструкции – ЦНИИ КМ «Прометей».

Сведения по содержанию водорода в наплавленном металле при сварке электродами установочных партий приведены в таблице 1 приложения к настоящему акту.

Руководитель группы электродно-флюсового производства ОГСв

Начальник лаборатории сварки ОГС

Инж.-технолог ОГСв

И.В.Харченко

М.И.Селяков

А.Н.Быков

Таблица 1 Приложения к акту № 20

Дата сварки	Номер установочной партии электродов	Вариант покрытия	Марка сварочной проволоки	Содержание водорода в н.м., см ³ /100 г н.м.	Среднее значение [H], см ³ /100 г н.м.
11.02.09	13221	T1(T1-3)-0B22	Св-08АА	0.86 0.84 0.90	0.90
11.02.09	1323	T1(T1-3)-0B22	Св-08А	0.57 0.42 0.52	0.50
11.02.09	131	T1(T1-3)-0	Св-08АА	0.03 0.01 0.01	0.01
12.02.09	132	T1(T1-3)-0	Св-08А	0.03 0.06 0.14	0.09
12.02.09	1311	T1(T1-3)-0	Св-08АА	0.11 0.12 0.16	0.13
12.02.09	1322	T1(T1-3)-0	Св-08А	0.17 0.14 0.42	0.20
11.02.09	303	T1(T1-3)-0 макс. Мп сурик 3-2	Св-08АА	0.15 0.10 0.12	0.10
11.02.09	3031	T1(T1-3)-0 макс. Мп сурик 3-2	Св-08А	0.07 0.14 0.16	0.10

Концентрат титаномагнетитовый химически очищенный. ТУ №1715-058-00203938-99

Спецификация титаномагнетитового концентрата.

Настоящие технические условия распространяются на опытную партию химически очищенного титаномагнетитового концентрата, предназначенного для проведения испытаний на предприятиях по производству сварочных электродов и других целей.

Химически очищенный титаномагнетитовый концентрат является продуктом комплексной переработки апатито-нефелиновых руд. По физико-химическим показателям должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 1.

Таблица 1.

Наименование показателя	Значение	Метод испытания
1 Массовая доля оксида титана (TiO ₂), %, не менее	15,0	по ГОСТ 18262.8 или по п. 4.2
2 Массовая доля оксида фосфора (P ₂ O ₅), %, не более	0,1	по ГОСТ 18262.12 или по п. 4.3
3 Массовая доля серы (S), %, не более	0,1	по ГОСТ 18262.13 или по п. 4.4
4 Массовая доля воды, %, не более	2,0	по п. 4.5

Примечания

1 Показатель “Массовая доля воды” поставщиком гарантируется, но не определяется.

2 Поставщик проводит анализ гранулометрического состава концентрата по требованию потребителя. Показатель гранулометрического состава не является браковочным фактором.

3 В концентрате для производства сварочных электродов в обязательном порядке определяются массовые доли SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, Na₂O, а также ППП.

Результаты определения сдаточными не являются, но вносятся в документ о качестве для последующего перерасчета рецептуры сварочных материалов.

4 При контроле химического состава титаномагнетитового концентрата у потребителя допускается применение других, более современных, методик с соответствующим аппаратурным комплексом и реактивами, позволяющими снизить уровень погрешности измерений.

Концентрат минеральный для сварочных материалов ГТУ на опытную партию. ТУ №1715-053-00203938-98

Настоящие групповые технические условия распространяются на опытные партии минерального сырья и его концентратов (далее по тексту - концентрат), предназначенные для производства сварочных материалов (электродов, флюсов).

Концентрат должен соответствовать требованиям настоящих технических условий и изготавливаться по утвержденному в установленном порядке технологическому регламенту.

По физико-химическим показателям концентрат должен соответствовать нормам, указанным в таблице 1.

Таблица 1

Наименование показателя	Значение	Метод испытания
1 Массовая доля оксида фосфора (P_2O_5), %, не более	0,04	по п. 4.2
2 Массовая доля серы (S), %, не более	0,1	по п. 4.3
3 Массовая доля воды (H_2O), %, не более	1,0	по п. 4.4

Примечания.

1 Показатель “Массовая доля воды” поставщиком гарантируется, но не определяется.

2 Гранулометрический состав концентрата определяется технологическим процессом обогащения сырья и указывается в сопроводительном документе о качестве.

3 Поставщик в обязательном порядке определяет в поставляемой партии массовые доли SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , а также ППП или других соединений, указанных в характеристике.

Результаты определения сдаточными не являются, но вносятся в документ о качестве для последующего перерасчета рецептуры сварочных материалов.

4 При контроле химического состава концентрата у потребителя допускается применение других, более современных, методик с соответствующим аппаратурным комплексом и реактивами, позволяющими снизить уровень погрешности измерений.

Подготовительная часть

Y(общ), %	Q, т/ч	Тв., %	W, м3/ч	V, м3/ч	Yх.о., %
P ₂ O ₅ , %	Al ₂ O ₃ , %	TiO ₂ , %	Fe ₂ O ₃ (общ), %	E _{TiO₂} (общ), %	E _{TiO₂} , х.о., %

Пенный продукт обратной нефелиновой флотации

100.0	12.681	23.7	40.82	44.67	
1.16	11.22	9.22	13.89	100.0	

Y(общ) – выход продукта по отношению к исходному питанию установки;
 Y, х.о. – выход продукта по отношению к питанию операции химической очистки;
 Q, т/ч – нагрузка по сухому продукту;
 Тв., % – процент твердого;
 W, м³/ч – расход воды; V, м³/ч – расход пульпы;
 E_{TiO₂}(общ), % – извлечение TiO₂ по отношению к исходному питанию установки;
 E_{TiO₂}, х.о., % – извлечение TiO₂ по отношению к питанию операции химической очистки;

Классификация в ГЦ-360

слив					
37.19	4.716	11.10	37.77	39.20	
1.32	16.57	4.94	9.65	19.93	

пески

62.81	7.964	72.3	3.050	5.47	
0.84	5.14	11.75	16.41	80.07	

Вода

Мокрая магнитная сепарация в слабом поле ПБМ-ПП-90/250

магнитный продукт					
3.59	0.455	0.4	10.79	11.00	
0.25	3.19	13.27	47.33	5.16	

немагнитный продукт

59.44	7.509	46.4	8.67	10.88	
0.77	5.25	11.66	14.54	74.89	

Классификация на грохоте ГПГ-075

надрешетный продукт					
34.64	4.392	51.9	4.94	6.23	
0.92	5.40	10.80	14.30	40.57	

Вода 9.07 м³/ч

подрешетный продукт					
24.58	3.117	45.50	3.73	4.65	
0.88	3.52	12.87	14.87	34.31	

Мокрая магнитная сепарация в сильном поле ММС «Ридинг»

магнитный продукт					
15.45	1.959	19.8	7.93	8.51	
0.18	2.14	5.64	22.05	9.45	

9.13	1.158	19.2	4.87	5.21	
0.79	8.92	25.10	2.72	24.88	

немагнитный продукт

Классификация в ГЦ-150

0.24	0.030	0.7	4.30	4.31	
0.40	16.18	10.13	5.56	0.26	

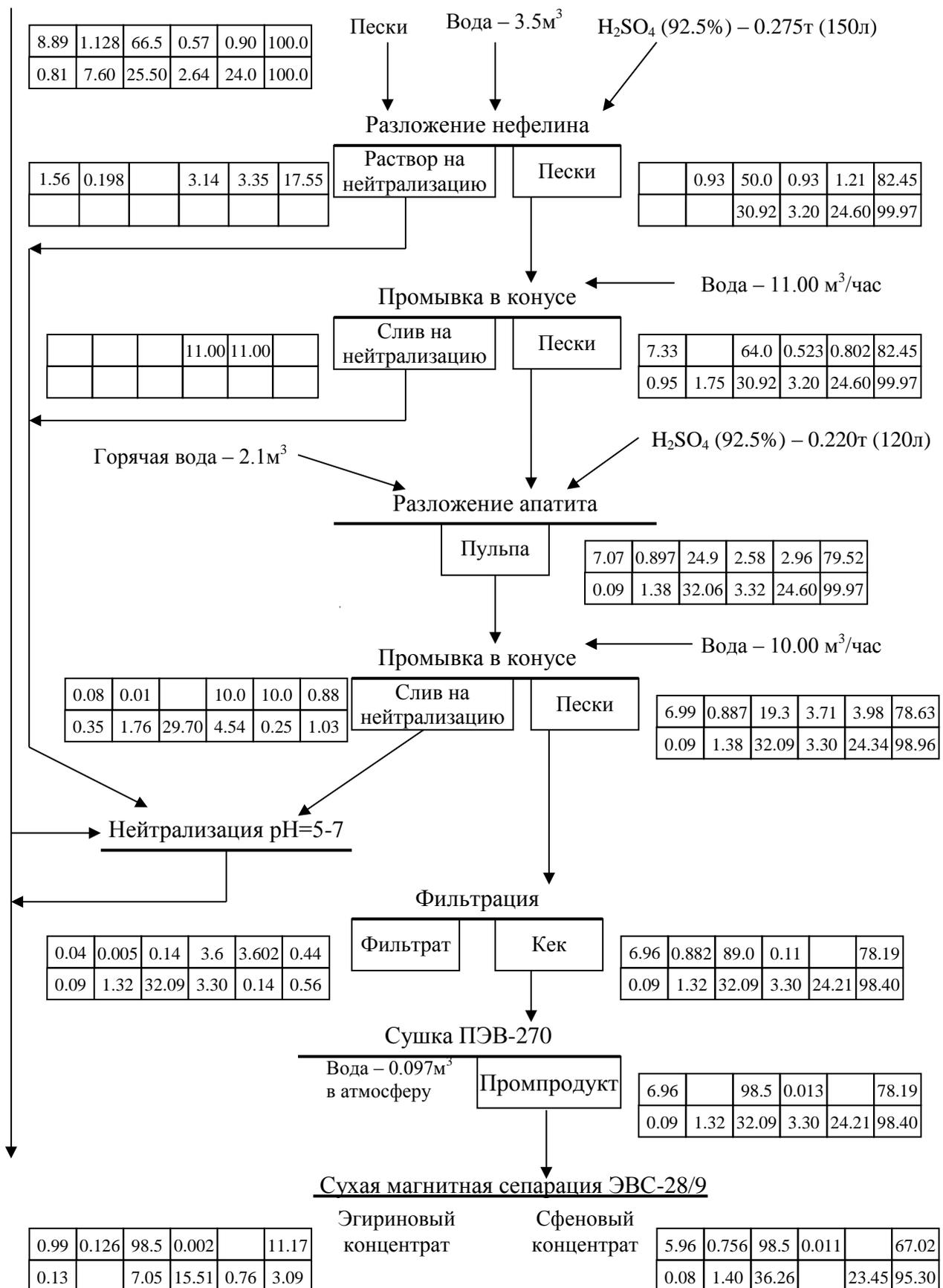
слив					
8.89	1.128	66.5	0.57	0.90	
0.81	7.60	25.50	2.64	24.60	

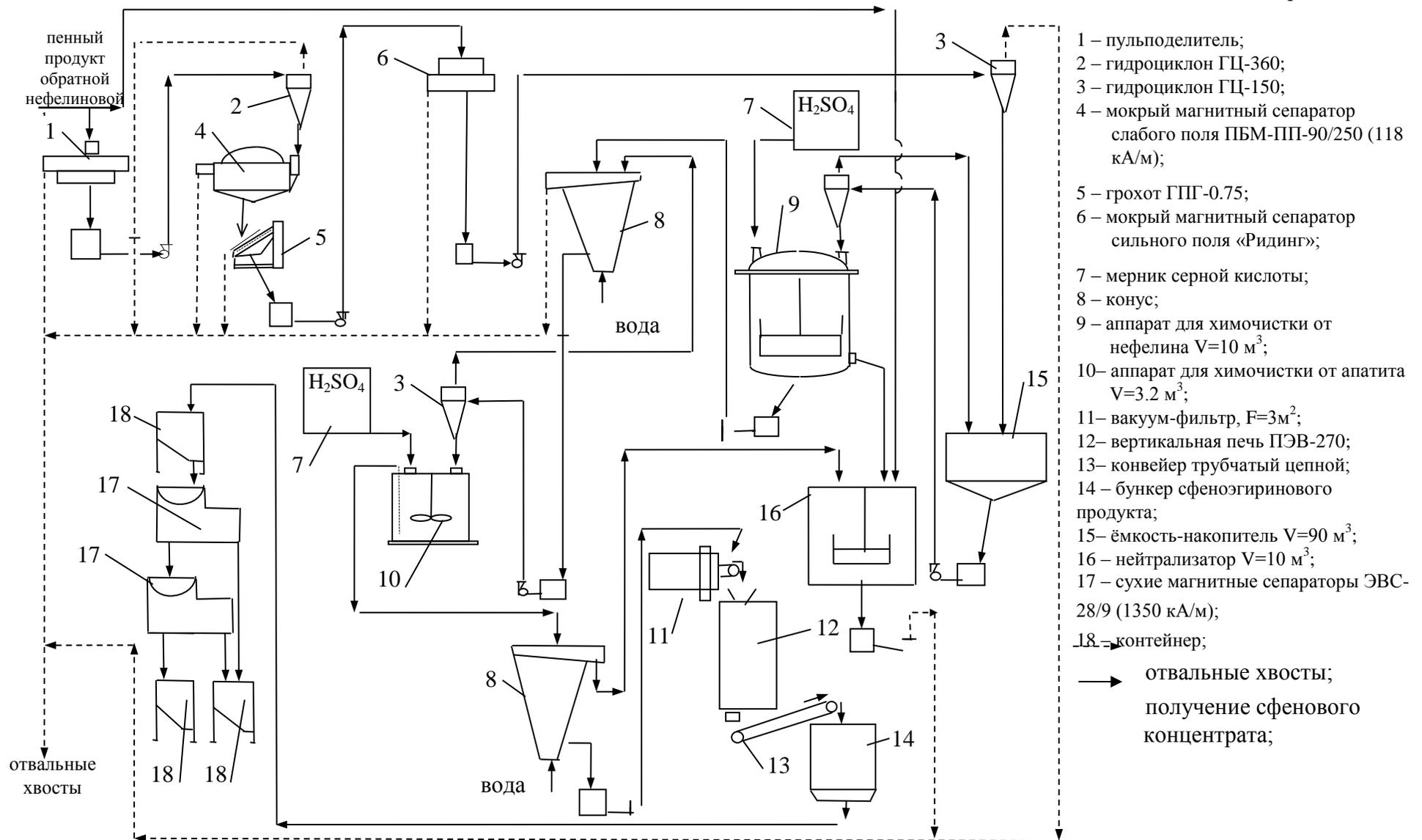
пески

Емкость-накопитель

На химическую очистку

Химическая очистка





Перечень полученных образцов и опытных партий продуктов

№	Наименование компонента (концентрата)	Кол-во, кг	Содержание примесей			Примечание
			P ₂ O ₅	SO ₃	C	
1	Нефелиновый*	1000	0,032	0,03	0,010	По ТУ 2111-082-00203938-2008
2	Нефелиновый**		0,019	0,01	0,003	
3	Сфеновый***	2000	0,052	0,07	0,021	По ТУ 1715-081-00203938-2008
4	Сфеновый****	500	0,037	0,04	0,014	
5	Оливиновый	20	<0,001	0,04	—	По ТУ 1715-053-00203938-98
6	Флогопитовый,	20	0,043	0,04	—	
7	Мусковитовый	20	<0,001	0,03	—	
8	Сунгулитовый	200	<0,001	0,03	—	
9	Титаномагнетитовый	500	<0,001	0,09	—	По ТУ 1715-058-00203938-99
10	Оксиды РЗЭ	50	—	—	—	По ТУ 1761-035-00545484-2008
11	Карбонаты РЗЭ	40	—	—	—	По ТУ 1767-004-00545484-2008

* Очищен на стадии обогатительного передела (без дополнительной химической очистки)

** Очищен методом лазерной обработки

*** Очищен обработкой раствором H₂SO₄ 60 г/л при Т:Ж=1:4

**** Очищен в две стадии обработкой раствором H₂SO₄ 60 г/л при Т:Ж=1:3 и лазерным облучением

Перечень полученных образцов и опытных партий продуктов

№ п/п	Концентрат	Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента, %	Кол-во, кг
1	флогопитовый	Mn	0,72	15
2	мусковитовый	Cr	6,6	15
3	сунгулитовый	Sr	6,2	15
4	рутиловый	Ce	1,8	15
		La	1,6	
5	железорудный	La	4,1	15
6	полевошпатный	Cr	3,3	15
7	сунгулитовый железорудный	Cr	3,2	15
		Sr	5,5	
8	мусковит железорудный	La	9,5	15
9	сунгулитовый рутиловый	Ce	6,6	15
		Cr	2,9	
10	сунгулитовый мусковитовый	Ce	5,7	15
		Sr	1,8	
11	флогопитовый железорудный рутиловый	Sr	4,5	15
		Mn	1,8	
12	рутиловый флогопитовый сунгулитовый	Sr	8,0	15
		Mn	6,0	
13	гидроксид титана	La	9,4	15
14	титаностронциевый продукт	Ti	30,0	15
		Sr	42,5	
15	титанолантовый продукт	Ti	40,0	15
		La	28,3	
16	титаноалюминиевый продукт	Ti	30,0	15