Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

На правах рукописи

Наумов Станислав Валентинович

Разработка шлаковой основы для сварочных материалов из минерального сырья Урала

05.02.10 «Сварка, родственные процессы и технологии»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
д.т.н., проф. Игнатов Михаил Николаевич

Пермь – 2014

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ ... 4
Глава 1. Состояние вопроса, цель и задачи диссертационного исследования ... 9
1.1 Мониторинг и проблемы рынка сварочных материалов современной России ... 9
1.2 Мониторинг и проблемы рынка ресурсов природных и техногенных образований Урала на примере Пермского края для использования в производстве сварочных материалов ... 16
1.3 Возможные пути инвестиционного развития Пермского края в производстве сварочных материалов ... 27
1.4 Цель и задачи диссертационного исследования ... 29
Глава 2. Некоторые общие положения методик экспериментальных исследований ... 30
2.1 Объект исследования ... 30
2.2 Комплекс оборудования и методик исследования пригодности природных и техногенных ресурсов Урала в производстве сварочных материалов ... 31
2.3 Комплекс оборудования и методик исследования сварочно-технологических свойств сварочных материалов и физико-механических свойств сварных соединений ... 37
Глава 3. Мониторинг пригодности и доступности сырьевых и техногенных ресурсов Урала и Пермского края для производства сварочных материалов ... 44
3.1 Последовательность исследований по применимости шлаковой основы для разработки сварочных материалов из минерального сырья Урала ... 44
3.2 Минералого-петрографическая характеристика природных и техногенных ресурсов Урала ... 45
3.3 Оценка пригодности и доступности природных и техногенных ресурсов Урала для производства сварочных материалов ... 47
Выводы по главе 3 ... 58
Глава 4. Исследование сварочно-технологических, механических, эксплуатационных свойств и характеристик сварочных материалов и сварных соединений ... 60
4.1 Разработка технологии изготовления сварочных материалов из природных и техногенных ресурсов Урала ... 60
4.1.1 Электродуговая петургическая переработка природных и техногенных образований в монокомпонентные синтетические минеральные сплавы ... 60
4.1.2 Технология изготовления опрессовкой покрытых электродов ... 63
4.1.3 Технология изготовления плавленых сварочных флюсов ... 67
4.2 Оценка сварочно-технологических свойств сварочных материалов предложенного рецептурного состава ... 69

4.2.1 Оценка основных показателей сварочно-технологических свойств сварочных материалов 69
4.2.2 Оценка морфологии, дисперсности природы и химического состава твердой составляющей сварочных аэрозолей 79
4.3 Оценка физико-химических и механических свойств металла сварных швов и сварных соединений 83
4.3.1 Химический состав и структура металла сварных швов 83
4.3.2 Оценка морфологии, дисперсности, природы и химического состава неметаллических включений 87
4.3.3 Твердость металла сварных швов 92
4.3.4 Механические свойства металла сварных швов и сварных соединений при сварке конструкционных сталей 93
Выводы по главе 4 96
Общие выводы по диссертационной работе 97
Библиографический список 98

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время стратегическое развитие страны во многом определяется социально-экономическим развитием регионов. Особенностью Пермского края, как региона, является многочисленные горно-металлургические комплексы и, следовательно, большие запасы вторичного сырья, которые могут быть использованы в различных отраслях промышленности, в том числе и для изготовления материалов сварочного производства широкой номенклатуры. Одной из важнейших проблем государственного значения является локальное производство сварочных материалов из ресурсов Пермского края, поскольку существуют трудности в производстве номенклатуры сварочных материалов в России. Причиной этих трудностей является то, что сварочные компоненты, в большей своей части, находятся в странах ближнего и дальнего зарубежья, что приводит к истощению исходного сырья в России, ухудшению его качества и удорожанию сварочных материалов.

Локальное производство сварочных материалов из сырья Урала обусловлено также устойчивым развитием важнейших отраслей промышленности, на которое не повлияют внешние воздействия, от необоснованных высоких цен на импортные сварочные материалы до санкций конкретных секторов промышленности.

Использование такой сырьевой базы минеральных ресурсов и техногенных образований горно-металлургических комплексов Уральского региона требует мониторинга доступности и пригодности для производства сварочных материалов, исследования физико-химических, и технологических свойств синтезированных материалов. Решение данной проблемы повысит конкурентоспособность региона, уменьшит долю техногенных образований, расширит пути новых инноваций. Актуальность работы подтверждается грантовой поддержкой Фондом развития малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К.» , которая получит своё развитие в программе «СТАРТ», имеющей целью инвестирование малых предприятий.

В ПНИПУ на основании Программы социально-экономического развития и развития использования минерально-сырьевой базы Пермского края (программа от 2008 г. и Закон от 20.12.2012 №140-ПК), автором с указанных позиций проведён комплекс научно - исследовательских работ, по разработке технологических процессов изготовления сварочных материалов и их апробации в сварных соединениях, направленных на реализацию одного из важнейших направлений сварочного производства – создание высококачественных и экономически выгодных сварочных материалов.

Цель диссертационной работы. В связи с этим целью настоящей работы является разработка шлаковой основы для сварочных материалов широкой номенклатуры на базе габброидной группы минерального сырья Урала. Для реализации поставленной цели были выдвинуты следующие **задачи**:

- выбор и обоснование объектов, материалов, оборудования и методик исследования;

- мониторинг доступности и пригодности минерального сырья Урала для создания шлаковой основы современных импортозамещенных сварочных материалов;

- исследование минералообразования в продуктах минерального сырья Урала в условиях кратковременных высокотемпературных воздействий;

- оценка применимости шлаковой основы из минерального сырья и техногенных образований Урала на примере создания покрытия сварочных электродов, плавленых флюсов для дуговой сварки низкоуглеродистых сталей.

Методология исследования включала разработку функциональной схемы – модернизированной схемы последовательности исследований по применимости минерального сырья и техногенных образований Урала от оценки доступности месторождений до технологических характеристик наплавленного металла. В работе использован комплекс научно-технологического оборудования (печи графитовые, шамотные, электродуговые опытно-промышленные печи). Для исследования полученных шлаковых основ материалов использовались современные методы и отечественная и зарубежная аппаратура.

Научная новизна работы:

1. На основании исследований свойств и составов минерального сырья и техногенных образований Уральского региона определен набор характеристик, обеспечивающих принципиальную возможность применения указанных компонентов в качестве шихты основы сварочных материалов:

- коэффициент однородности (1-1,5);

- минимальное содержание оксида железа (до 15 мас.%);

- экономические показатели (доступность, трудозатраты).

2. Для минерального сырья и техногенных образований, выбранных в качестве основы шихты при производстве сварочных материалов, уточнены данные по физико-химическим свойствам, которые близки соответственно к характеристикам плавленых оксидных флюсов.

3. На основе анализа физико-химических свойств минерального сырья и техногенных образований с учетом их происхождения и назначения подобрано количественное соотношение компонентов (кварцевого песка, плавикового шпата, хромистой руды), обеспечивающее необходимые сварочно-технологические свойства и качественное формирование сварного шва.

4. Установлены закономерности взаимодействия компонентов шлаковой основы сварочных материалов, обеспечивающие образование шпинелей, сложных оксидных соединений в процессе затвердевания шлаковой корки, уменьшение окислительной способности основы, хорошую отделимость шлаковой корки и низкое содержание серы и фосфора в металле шва.

Практическая значимость работы:

1. Из минерального сырья и техногенных образований Уральского региона получена основа для производства сварочных флюсов, обеспечивающих уровень свариваемости низкоуглеродистых сталей не ниже импортных аналогов, которые в настоящее время занимают более 80% отечественного рынка.

2. На основе полученных новых данных физико-химических свойств минерального сырья и техногенных образований разработаны методические и технологические рекомендации для получения шлаковой основы сварочных материалах при дуговой сварке низкоуглеродистых сталей.

3. Проведена апробация разработанных материалов по приведенному комплексу методик и оборудования исследований с положительным заключением по качеству наплавленного металла и сварных соединений.

4. Разработан технологический регламент изготовления покрытых электродов и сварочных флюсов на шлаковой основе минерального сырья и техногенных образований Уральского региона.

5. Предложены способы изготовления и составы покрытий электродов, шихт сварочных флюсов, на которые получили патенты РФ №2448824, №2494847, №2497646, №2504465.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации результатов подтверждается статистикой многочисленных экспериментальных и аналитических исследований и их хорошей сходимостью с существующими аналогами, а также опытно-промышленной апробацией модернизированной схемы изготовления сварочных материалов и высокими эксплуатационными характеристиками сварных соединений. Кроме того, положительными испытаниями, проведёнными на базе ганноверского университета и фирмы Кельберг (Германия) в рамках международного совместного проекта.

На защиту выносятся:

1. Набор характеристик на основании исследований свойств и составов минерального сырья и техногенных образований Уральского региона, обеспечивающих принципиальную возможность применения указанных компонентов в качестве шихты основы сварочных материалов.

2. Обоснование выбора комплекса оборудования и методик исследования шлаковой основы для разработки сварочных материалов на базе минерального сырья Урала.

3. Закономерности взаимодействия компонентов шлаковой основы сварочных материалов, обеспечивающие образование шпинелей, сложных оксидных соединений в процессе затвердевания шлаковой корки, уменьшение окислительной способности основы, хорошую отделимость шлаковой корки и низкое содержание серы и фосфора в металле шва.

4. Разработанные шлаковые основы для сварочных материалов из минерального сырья Урала, обеспечивающие требуемые сварочно-технологические свойства, чистоту и высокие физико-механические свойства наплавленного металла сравнимые с известными аналогами.

Апробация работы. Основные результаты проведенных исследований докладывались, обсуждались и получили одобрение на международных, всероссийских, региональных, межотраслевых и областных научно-технических конференциях, форумах и семинарах:

Международная научно-техническая конференция «Перспективные технологии и материалы», I международная научно-практическая конференция INNOTECH 2009, I международная научно-практическая конференция «Молодые ученые Прикамья – 2011» (Пермь 2008-2011); 6-ая международная научно-практическая конференция «Качество науки – качество жизни» (Тамбов 2010); 5 международная научно-техническая конференция «Современные проблемы машиностроения» (Томск 2010).

Международная конференция «Исследование материалов с использованием методов термического анализа, калориметрии и сорбции газа» (Санкт-Петербург 2012); Всероссийская молодежная научно-практическая конференция с международным участием «Инженерная мысль машиностроения будущего» (Екатеринбург 2012); Межвузовская мобильность «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Новосибирск 2012). Научная техническая конференция «Сварка и диагностика» в рамках специализированной выставки «Сварка. Контроль и диагностика» (Екатеринбург 2012); XIX рабочая группа «Аэрозоли Сибири» (Томск 2012); Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск 2012).

Международная научно-техническая конференция «Сварка и контроль – 2013» посвященная 125-летию изобретения Н.Г. Славяновым электродуговой сварки, плавящимся электродом (Пермь 2013). Юбилейный научно-практический семинар «Металлургия сварки и сварочные материалы» посвященный 100-летию со дня рождения ученого Георгия Львовича Петрова (Санкт-Петербург 2013). Семинары и доклады по результатам совместных работ и исследований в Ганноверском университете им. Лейбница (Германия, Ганновер 2010-2011).

За совокупность работ по разработке высококачественных и экономически выгодных сварочных материалов автор награжден медалью победителя Приволжского Федерального

округа «Ульяновск – 2010» (Ульяновск 2010), медалью в номинации «Лучшая научно-исследовательская работа аспиранта» (Санкт-Петербург 2012), являлся лауреатом в номинации конкурса «Молодые ученые» (Металл-Экспо, Москва 2012), лауреатом в номинации конкурса научных и инновационных проектов студентов, аспирантов и молодых ученых (МФТИ, Москва 2012), лауреатом конкурса «Молодой ученый года ПНИПУ» (Пермь, 2013).

Личный вклад автора. Все экспериментально-теоретические исследования и разработанные технические решения, полученные как в лабораторных, так и в опытно-промышленных условиях, а также обработка и анализ их выполнены лично автором. Автор работы совместно с руководителем установили актуальность работы, определили цель и задачи исследования.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 40 печатных работ, в том числе 7 в журналах рекомендованных ВАК, 5 в журналах РИНЦ, 19 статей и 5 тезисов международных, всероссийских конференций, 4 патента РФ. Индекс Хирша – 5.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 107 страниц, среди них 42 рисунка, 31 таблиц. Список литературы содержит 123 наименований.

Глава 1. Состояние вопроса, цель и задачи диссертационного исследования

В первой главе выполнен обзор и критический анализ литературных данных по современному состоянию рынка, теоретических и практических разработок в области получения сварочных материалов и переработки техногенных образований сырьевых и вторичных ресурсов горнопромышленных комплексов Урала. Основные результаты работы по первой главе опубликованы в [10-12, 21, 25-28, 38, 39, 44-48, 50].

1.1 Мониторинг и проблемы рынка сварочных материалов современной России

Сварочное производство одно из ведущих в индустрии, благодаря которому производится более половины валового национального продукта промышленно развитых стран, являясь ключевым, хотя и не заметным производством в ведущих отраслях мировой промышленности. В начале 21 века в России уже насчитывалось более 200 тыс. рабочих мест, которые были связаны со сваркой, а в целом в мировой индустрии насчитывалось более 5 млн. рабочих мест.

Структура мирового рынка сварочных материалов для электродуговой сварки по состоянию на настоящее время приведена на рис.1.1.

Рис. 1.1. Рынок сварочных материалов, %

В различных странах мира в сварочном производстве заняты не менее 5 млн. человек, из них 70-80 % на электродуговых процессах. Мировой рынок сварочной техники и услуг возрастал пропорционально росту мирового потребления стали и к началу 21 века составил, по оценкам специалистов, не менее 40 млрд. дол. По исследованиям маркетинговой фирмы

«Frost&Sullivan» в настоящее время объем выпуска сварочных электродов и присадочных материалов большой и в мире превышает 6,2 млрд. дол.

Основные производители сварочных плавленых флюсов преобладающие на российском рынке сварочных материалов являются ОАО «Запорожский завод сварочных флюсов и стеклоизделий», «Новомосковский трубный завод», «Никопольский завод ферросплавов» и др. (Украина). Лидером производства керамических флюсов является ESAB (Швеция), фирма «Линкольн Электрик» (США) и Böhler Thyssen (Германия) [13].

Современный рынок сварочных электродов предлагает множество решений для сварочных работ с различными металлами. Пользуются спросом электроды таких марок, как ОК ESAB "ESAB" (Швеция), Phoenix K 50 и Kessel 5520 Mo "Klockner" (Германия), LB 52U "Kobe Steel" (Япония). Основным недостатком иностранных производителей является относительно завышенная цена, а также есть риск определенных санкций стать недоступными на российском рынке. Но, тем не менее, эти электроды являются наиболее популярными в наше время, поскольку имеют немного выше качество.

Поскольку у многих российских производителей с середины 90-х годов отсутствовало научно-технического сопровождение производств, а нараставшие проблемы с сырьем приводили к массовой деградации качества электродов и сварочных флюсов, то это привело к уменьшению доли их на мировом рынке. В основном это связано:

- необоснованными вариациями в рецептуре сырьевых материалов;
- запуском в производство недостаточно апробированных разработок;
- снижением контроля продукции и технологических переделов.

Именно эта практика во многом привела к утрате доверия потребителей и заметному уходу рынка электродов к зарубежным товаропроизводителям, а у производителей – к закупке «западных» технологий, оборудования и сырья [2].

Сварочные флюсы и электроды, изготавливаемые отечественными предприятиями, очень часто уступают по качеству своим зарубежным аналогам, особенно по сварочно-технологическим свойствам. Необходимо улучшать такие показатели как: зажигание дуги; стабильность горения дуги; качество формирования валиков шва; равномерность проплавления металла; отделимость шлаковой корки.

Можно также отметить и основную проблему использования многокомпонентного состава в сварочных материалах. Традиционные компоненты сварочных керамических флюсов, покрытых электродов и шихта порошковых проволок имеют разнородность частиц шихты по фракции, по морфологии, по плавкости и вязкости при плавлении, что не позволяет достичь требуемых параметров стабильности горения дуги, шлаковой и газовой функции [9, 10].

Известно, что до распада СССР минерально-сырьевая база сварочного производства была ориентирована в основном на богатые и хорошо разведанные месторождения Украины, Грузии и России. Однако, после распада Советского Союза, в России отмечается острая нехватка традиционных компонентов сварочных материалов, исчерпывание ряда богатых месторождений, ухудшение качества продукции, высокие цены, необходимость перевозки сырья на электродные заводы за многие тысячи километров, включая импорт из стран ближнего и дальнего зарубежья. Все это подтверждает зародившиеся с середины 90-ых годов проблемы с сырьем и технологией сварочного производства в России [6].

В настоящее время большинство компонентов сварочных материалов поступает на электродные заводы северо-запада (г.г. Санкт-Петербург, Череповец, Северодвинск, Мурманск и др.) из отдаленных регионов России и зарубежья. Поэтому актуальной задачей является использование регионального сырья для усовершенствования составов и достижения экономической эффективности изготовления сварочных материалов.

Создание новых сварочных материалов, обладающих высокими физико-механическими и технологическими свойствами, а также разработка экономичных и экологически безопасных технологий их получения является важной народнохозяйственной задачей для каждого региона страны. Проведено много работ по локальному изучению минерально-сырьевой базы Восточной Сибири, Кольского полуострова и др. для решения изложенных выше проблем замещением традиционных компонентов производства сварочных материалов местным природным и техногенным сырьем. Однако замена традиционных компонентов на сырье, полученное из других месторождений, является теоретической задачей, требующей постановки дополнительных экспериментальных исследований и испытаний по определению составов сварочных материалов, формированию на их основе новых рецептур [7, 8, 22].

Таким образом, у каждого региона или конкретней месторождения, будь это природное сырье либо техногенные образования свой теоретический подход. К одним из перспективных для рассмотрения регионов России по минерально-сырьевой базе относится Пермский край.

Пермский край является сосредоточением крупных промышленных предприятий и различных источников минерального (силикатные основные и ультраосновные горные породы, отвальные породы различных шахтных выработок) и техногенного сырья (металлургические, шлаки, петрургическое сырье, топливные золы и т.д.), которые содержат в своем составе компоненты необходимые для создания традиционных сварочных материалов и минеральных сплавов. Этот факт в совокупности с развитой инфраструктурой и наличием мощного горнорудного и обогатительного производственного комплекса позволяют говорить о целесообразности использования минеральной базы и научного потенциала Пермского края для обеспечения производства отечественных конкурентоспособных сварочных материалов.

Мероприятия по оценке возможностей развития данного направления позволят повысить эффективность использования минерально-сырьевой базы Пермского края, разработать технологию получения компонентов и новых видов сварочных материалов на основе сырья Пермского края [11, 12].

Характеристика рынка сварочных материалов Перми. Город Пермь - крупнейший промышленный центр Российской Федерации и Пермского края. Экономика города занимает ведущие позиции среди городов России и играет первостепенную роль среди муниципальных образований Пермского края по многим показателям. В Перми производится более 35% выпуска промышленной продукции края. Особенностью пермской экономики являются тесные технологические и экономические связи городских предприятий и фирм с предприятиями соседних регионов. Город демонстрирует ведущие в крае показатели предпринимательской активности.

В настоящее время промышленным производством в Перми занимаются более 170 крупных и средних организаций, имеющих основной вид деятельности "Промышленное производство", что составляет четвертую часть от общего количества промышленных предприятий Пермского края. Экономика города характеризуется, прежде всего, развитой тяжёлой промышленностью.

В ходе проведения исследования выявлено, что самой популярной маркой электродов является ОК 46.00 производителя «ЭСАБ-СВЭЛ» (Санкт-Петербург). Второй маркой электрода по популярности является УОНИИ 13/55, того же производителя. На третьем месте МР-3 «ММК3» (Магнитогорск). Марки МР-3 и ОЗС-12 компании «ЭСАБ-СВЭЛ» на четвертом и пятом месте соответственно, (см. рис. 1.2). Так же в России производителями сварочных материалов являются Межгосметиз (г. Мценск), Северсталь-Метиз (г. Череповец), «Судостроительный завод сварочных материалов» (Костромская обл., д. Текотово) и др.

Основная доля потребления сварочного флюса предприятиями Перми и Пермского края составляет зарубежными изготовителями, а именно Украины и Швеции.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что предприятие «ЭСАБ-СВЭЛ» занимает самую большую долю Пермского рынка по продаже электродов и флюсов для сварки и наплавка. Второе место занимает шведский концерн ESAB. Третье место – отечественный производитель электродов «ММК3», а четвёртое - японская компания "KOBE STEEL". Остальные производители не учтены, так как их доля на рынке Перми составляет менее процента.

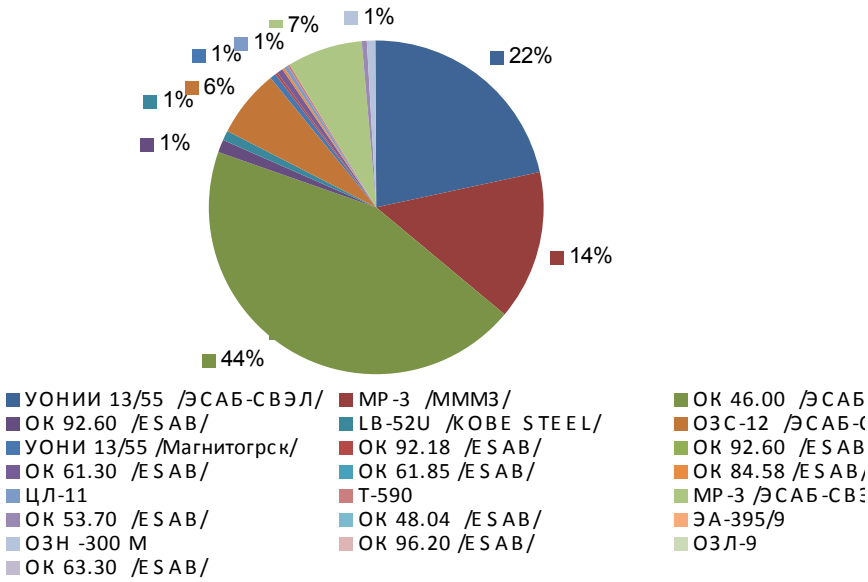


Рис. 1.2. Удельный вес марок электродов, закупаемых предприятиями Пермского края в 2010 г, %

Проанализировав текущую ситуацию на рынке сварочных электродов Перми, можно сделать вывод, что региону нужно предприятие по производству качественных и самое главное - недорогих сварочных материалов. По доле распределения сварочных электродов можно определить, какие электроды наиболее популярны, и сделать распределение в процентном соотношении для производства (каких и сколько производить), сопоставив с минерально-сырьевой базой Пермского края [14].

Приведенные маркетинговые исследования по сварочным флюсам (рис. 1.3) свидетельствуют о существовании значительного спроса на эту продукцию. Область применения - автоматическая сварка. Потенциальными потребителями являются предприятия металлургии Пермского края и Урала в целом.

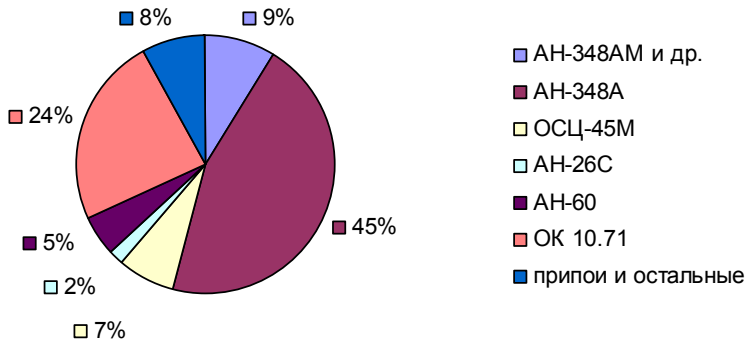
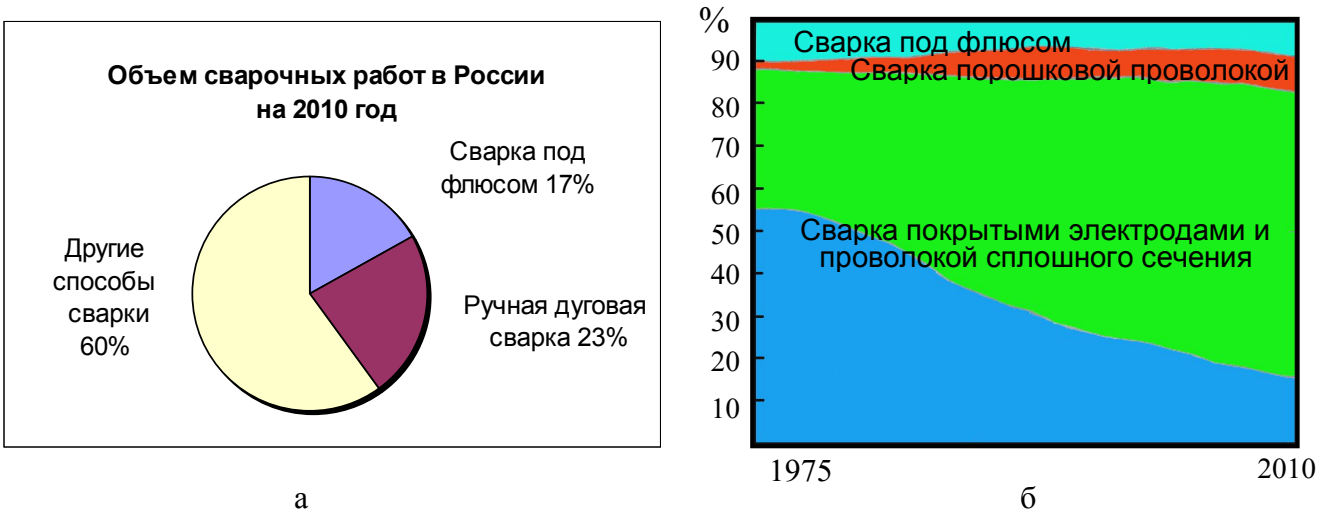


Рис. 1.3. Удельный вес марок сварочных флюсов, закупаемых предприятиями Пермского края в 2010 г, %

Таким образом, подтверждено, что в России, на примере Пермского края, преобладает импорт сварочных материалов. В Пермском крае есть спрос именно на сварочные флюсы, но по сравнению с электродами он не так значителен, что подтверждается маркетинговыми исследования «Инженерного клуба», а при ремонтно-восстановительных работах доля сварочных материалов для сварки под флюсом еще меньше (по данным фирмы ESAB) (рис.1.4).



а б

Рис.1.4. Объем сварочных работ в России на 2010 г. (а) и соотношение объемов использования сварочных материалов при ремонтно-восстановительных работах (б)

Не маловажно отметить, что с поиском новых альтернативных традиционному сырью ресурсов изменяются и физико-химические процессы. Физико-химические процессы, протекающие при сварке плавлением, определяют течение технологического процесса сварки, следовательно, и его результат - состав, структуру и свойства наплавленного металла. Изучение, анализ и описание этих процессов должны обеспечить разработку рекомендуемых технологии сварки и главное - прогрессивных сварочных материалов и в дальнейшем получение наплавленного металла с требуемой структурой, составом и свойствами, определяемыми ею служебными характеристиками [19].

Поэтому основной задачей после мониторинга доступности и пригодности сырья является исследование физико-химических процессов происходящих не только в сварочной ванне, но и в сварочных материалах (электроды, флюсы) на основе техногенных образований в условиях дугового процесса и свойств сварочных шлаков. Для достижения этой цели можно использовать комбинированный метод, заключающийся в изучении физико-химических свойств шлаковых систем и экспериментальных исследований, позволяющий получать сварочно-наплавочные материалы с требуемыми свойствами [20].

Сварные соединения являются наиболее важными узлами инженерных сооружений и в частности трубопроводов. От качества сварного шва зависит стабильность эксплуатации трубопровода и его безаварийность. Обеспечить качество сварного шва можно, применяя сбалансированные по составу сварочные материалы, где наибольшего внимания заслуживает состав обмазки электродов. В тех случаях, когда состав обмазки электрода не равномерный и не сбалансирован, этот недостаток может стать источником неметаллических и газовых пор в металле шва. Особенно важно учитывать негативное влияние гидроксидов и оксигидроксидов. Вопреки расхожему мнению, гидроксидные соединения не удаляются из материала обмазки в процессе изготовления электродов, поскольку некоторые из них обладают термостойкостью превышающей температуру прокаливания флюса. В результате в процессе сварки образуются летучие соединения на основе водорода, которые в теле металлического шва приводят как к его охрупчиванию, так и к пористости [21].

Заключение. Существовавшая в СССР сырьевая база сварочного производства была ориентирована в основном на богатые и хорошо разведанные месторождения сырья Украины, Грузии и юга России. После отделения соседствующих республик, в России постепенно произошло исчерпывание ряда богатых месторождений, а отсутствие новых сырьевых источников привело к дефициту компонентов материалов, традиционно входящих в состав сварочных флюсов и других материалов. Развитие дефицита привело к одновременному росту цен на эти компоненты, возникла необходимость доставки сырья из сильно отдаленных территорий, включая импорт из стран ближнего и дальнего зарубежья. Решение проблемы дефицита сырья для производства сварочных материалов имеет важнейшее стратегическое и экономическое значение для промышленности РФ.

Таким образом, одним из наиболее вероятных решений проблемы дефицита является поиск сырьевых ресурсов для производства сварочных материалов, на территории регионов РФ, где развита промышленность, а значит, особенно велика потребность в них, и существует сырьевая база качественного сырья.

Пермский край и другие регионы, а именно горно-металлургические предприятия Урала, имеют необходимые ресурсы по потреблению сварочных материалов и требуемую минерально-сырьевую базу, но необходимы дополнительные исследования, которые должны быть выполнены по последовательности исследований по применимости шлаковой основы для разработки сварочных материалов из минерального сырья Урала. Кроме того, необходима и система техногенных образований на основе моносостава альтернативно заменяющая многокомпонентную смесь основных компонентов сварочных материалов, которая бы решила ряд технологических и эксплуатационных проблем. Поэтому исследования применимости альтернативного сырья горно-металлургических предприятий Урала для создания сварочных

материалов и требуемых ресурсосберегающих технологий их производства является актуальной задачей.

В настоящее время сегмент, в котором могут участвовать разрабатываемые флюсы и электроды в рамках исследования применимости минерального сырья Урала для создания сварочных материалов – это те самые проценты, доля которых не занята ESAB концерном и зарубежными изготовителями. Однако во время экономической блокады страны (санкции и другие виды внешнего политического воздействия), ОК электроды и другие аналогичные марки не смогут изготавливать в России, т.к. сырье не местное и все отечественные марки электродов займут те самые 85%. Со сварочными флюсами сегмент более свободен, только направлен будет на зарубежных изготовителей, где основную долю составляют украинские сварочные флюсы.

1.2 Мониторинг и проблемы рынка ресурсов природных и техногенных образований Урала на примере Пермского края для использования в производстве сварочных материалов

В настоящее время широкое применение получила минерально-сырьевая база России в горном производстве, в результате добычи и переработки которой образуются сырьевые и техногенные образования горнодобывающей и перерабатывающей промышленности, которые накапливаются в тысячах и миллионах тонн в год.

Техногенные образования (разновидности сырья) отличаются от природных тем, что это сырье является вторичным для многих горно-металлургических предприятий. Например, для горного производства это отсевы природного сырья того же щебня. Преимущество отсевов - они уже в молотом состоянии мелкой фракции, что облегчает операции дробления и помола. Таким образом, то же самое природное сырье с теми же свойствами, но полученное в процессе горного производства. К техногенным образованиям так же можно отнести и брак петургии, то же самое термически переработанное природное сырье, только в результате нарушения геометрии изделия, сколов и т.д. уже не может быть использовано, после чего подвергается помолу, а можно гранулировать в сварочные материалы.

В основе загрязнения окружающей среды при ведении различных технологических процессов горного производства лежит, прежде всего, загрязнение литосферы, гидросферы и атмосферы сырьевыми и вторичными ресурсами при нерациональном использовании недр, деградация этих элементов среды и нарушение сложившихся равновесных биохимических и геохимических связей. В связи с этим в основу инженерного решения задач экологичного производства должно быть положено понятие о том, что при любом горно-технологическом

производстве, отходов как таковых не бывает, если их рассматривать как минеральное сырье для смежных или сопутствующих производств. Ведь одной из проблем является уже то, что места, где накапливается каждый год большой объем техногенных образований, можно называть месторождением сырья, для которого не разработаны технологии утилизации, рециклинга и др., позволяющие предотвратить накопление техногенных образований. И одним из перспективных направлений переработки и использования отходов горного производства и минерально-сырьевой базы регионов России в целом, наряду с использованием техногенными образованиями в строительной и химической промышленности, является производство сварочных материалов [23].

В настоящее время, все чаще рассматривается возможность организации производства сварочных материалов с использованием в качестве сырья вторичных техногенных промышленных отходов. За последние 10 лет проведены многочисленные исследования по всей России, примерами являются работы Байматова А.М. (Владикавказ, 2004), Плешкова А.Ю. (Апатиты, 2006), Лукьянчука А.В. (Комсомольск-на-Амуре, 2006), Макиенко В.М. (Барнаул, 2011), Дзюба О.В. (Ростов-на-Дону, 2011), Матафонова А.А. (Барнаул, 2012). В связи с этим возникает необходимость адаптации существующих методов оценки сырья для рационального производства сварочных материалов.

Известно несколько подходов оценки минерального сырья, однако, одного универсального метода не выработано, а применяемые сейчас не достаточно информативны, кроме того, каждый из методов обладают существенными недостатками, поэтому, что бы получить наиболее точную оценку приходится использовать сразу несколько различных способов оценки. Из-за этого увеличивается время оценки сырья, требуется большой комплекс подготовительных мероприятий по установлению исходных характеристик сырья. Совершенствование методов оценки минерального сырья в направление повышения их информативности, а так же уточнение требований к сырью и блок-схемы его оценки является актуальной задачей для технологии рационального производства сварочных материалов из природных и техногенных ресурсов Урала.

Для эффективного использования минерального сырья в ресурсосберегающем производстве сварочных материалов необходимо разработать научные основы переработки вторичных техногенных ресурсов петургии и горно-обогатительного комплекса Урала по созданию сырьевой базы для промышленности регионов и обеспечения его сварочными материалами (покрытые электроды, сварочные керамические и плавленые флюсы, порошковая проволока).

Одной из задач диссертационной работы по изложению основных методов и методик исследований применительно к ресурсосберегающему производству сварочных материалов

является рассмотрение известных методов оценки с выявлением их достоинств и недостатков. Требуется формирование блок-схемы использования этих методик и создание наиболее полного перечня требований для петрургического сырья, обеспечивающих физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства сварочных материалов.

Объектом исследования в ходе решения поставленной задачи диссертационной работы являются все существующие методики оценки петрургического сырья и перечни требований к нему, предложенные за последнее столетие. Анализ научно-технической информации и производственного опыта позволил установить хронологию появления методов оценки сырья, появление новых методов было связано с уточнением требований к петрургическому сырью по мере развития петрургии. Основные данные по хронологии появления методов, их достоинствах и недостатках, а так же необходимые исходные данные для проведения оценки по данному методу представлены в таблице 1.1 [27].

С развитием и накоплением научных знаний в области петрургии все подробнее уточнялись требования к сырью. В начале достаточно было просто близости состава сырья к рекомендованному, затем стала необходимость в равномерном и мономинеральном составе сырья и литья, затем появились требования к технологическим параметрам сырья (температуры плавления, кристаллизационной способности, вязкости и т.д.), возникла необходимость в учете технологии изготовления, которые гарантировали определенные свойства расплава и готовых изделий.

Уточнение требований стимулировало совершенствование методов оценки сырья, однако, практически все исследователи основывались на весьма скудных входных данных, используя данные о химическом и минералогическом составе. Вероятнее всего это можно объяснить, тем, что уровень развития исследовательской техники на тот период времени не позволял на практике определять другие параметры сырья.

В диссертационной работе приведены результаты исследований с применением современных технических возможностей, которые свидетельствуют о том, что наилучшие результаты по оценке сырья можно получить, используя практический, а не аналитический подход. В частности для оценки сварочно-технологических и эксплуатационных свойств сырья, а именно температуры плавления, стеклования, протекания физико-химических реакций, интервала кристаллизации, а так же поведение расплава при определенной скорости охлаждения (коэффициенты температурного расширения и т.д.) могут быть проведены исследования по методу термического анализа. Отделяемость шлаковой корки и формирование сварного шва оценивается по технической документации. Минеральный состав и соотношения минеральных фаз могут быть определены с помощью рентгенофазового анализа. Морфология

частиц, гранул, поверхности шлаковых корок, флюса определяются растровой электронной микроскопией [28].

Таблица 1.1

Методы оценки петрургического сырья [50]

Наименование метода и год его появления	Исходные данные необходимые для проведения оценки	Достоинства	Недостатки	Требования к сырью
Ф.Ю. Левинсон-Лессинг (1898) Расчет отношения числа атомов кислорода, связанного в кремнекислоте, к количеству атомов кислорода в других окислах [29]	Оксидный и химический состав	Простота использования	Не предназначен для оценки сырья, использовался для оценки кислотности пород	Начальный этап, необходимо было установить какую либо сравнительную характеристику сырья
А.С. Гинзберг (1934) Проекционная треугольная диаграмма [30]	Оксидный состав	Простота проведения, наглядность результатов, дает представление о вязкости и других литейных свойствах расплава	Не учитывает реальный минеральный состав сырья, не дает представления о фазовом составе и структуре литья	Близость сырья по составу к эталонным образцам на основе базальта
А.Н. Заварицкий (1941) Петрохимический анализ, вектора на тройной диаграмме [31]	Оксидный и минеральный состав	Дает представление о соотношение минеральных компонентов	Не учитывает качественной разницы между пироксенами и плагиоклазами, учитывает только равновесную кристаллизацию, не учитывает роли трехвалентного железа	Минеральный состав близкий к составу литья, мономинеральный состав литья
Н.Н. Ормонт (1951) Не симметричная диаграмма на основе схемы Боуэна [32]	Оксидный и минеральный состав	Учитывает возможность совместной кристаллизации пироксена и плагиоклаза	Применим только для маложелезистого сырья с содержанием SiO_2 свыше 44%	Минеральный состав близкий к составу литья, мономинеральный состав литья
А.Г. Котлова Расчет на пироксен [33]	Оксидный и минеральный состав	Предполагает выбор сырья, гарантировано обеспечивающего мономинеральный пироксеновый состав	Учитывает только равновесную кристаллизацию, не учитывает	Близость сырья по составу к эталонным образцам на основе базальта,

			роли трехвалентного железа	минеральный состав близкий к составу литья, мономинеральный состав литья
Г.А. Рашин, С.Д. Четверикова (1964) Пересчет по Ниггли [34]	Оксидный и минеральный состав	Учитывается технологический режим изготовления изделий, учитывается что при разных режимах достигается разная структура и свойства	Не учитывает отдельной роли разнородных катионов в процессе минерало-образования	Близость фигуративной точки сырья к фигуративной точки литых камней полученных при определенной термообработке
Б.Х. Хан (1968) Пироксеновый модуль [35]	Ионные количества различных катионов	Простота интерпретации результатов, учитывается роль разнообразных катионов в минералообразование, Позволяет определить все технологические свойства	Не учитывает технологию изготовления литья	Сырье должно обеспечивать получения расплава с благоприятными показателями вязкости, температуры плавления и при определенной обработке гарантировано обеспечивать мономинеральный состав и свойства литья
Г.А. Лебедева, Г.П. Озерова, Ю.К. Калинина (1979) Классиф. литья по положению фигуративной точки на диаграмме Ниггли и катионной диаграмме [36]	Данные о расчете на пироксены и расчете по Ниггли	Сочетание возможностей нескольких методов, возможность выбора наиболее рационального способа обработки для конкретного вида сырья	Не учитывает отдельной роли разнородных катионов в процессе минерало-образования	
В.П. Чернов (1998) Метод определения технологических хар-ик по уровню содержания отдельных оксидов [37]	Оксидный состав, минеральный состав	Простота интерпретации результатов, позволяет определить все технологические свойства	Не учитывает комплексного влияния оксидов на технологические свойства	

Однако, проведение столь обширных и трудоемких исследований для каждого предполагаемого образца сырья не целесообразно. Следовательно, для повышения информативности оценки сырья и ее рационализации необходимо комбинировать аналитические и практические методы, требуется составить определенный алгоритм. Например, перед определением состава используется силикатный и петрографический анализы (определение минерального и оксидного состава). Соотношение компонентов в сырье,

обеспечивающее мономинеральный состав определяется пироксеновым модулем. Технологические параметры сырья определяются термическим анализом и т.д.

Таким образом, проведен анализ существующих методик оценки петрургического сырья, выявлены их достоинства и недостатки, определен наиболее полный перечень требований к петрургическому сырью и предложены современные методы оценки пригодности и доступности минерального сырья в ресурсосберегающем производстве сварочных материалов, учитывающие не только аналитические, но и практические способы оценки.

Пермский край и близлежащие регионы богаты огромными запасами различного минерального сырья, большинство месторождений исследованы, ведутся поиски новых и только малая часть, из которых действующие. Но в настоящее время актуальной задачей стал поиск не только новых месторождений, ведь большинство крупных месторождений минерального сырья уже исследовано, а перспективы использования их в различных отраслях промышленности. Проведенные исследования не ограничены поиском традиционного минерального сырья для производства сварочных материалов. Реестр минерально-сырьевой базы должен включать как традиционное, так и не традиционное сырье, которое являлось бы новым или заменителем имеющихся компонентов в шихте.

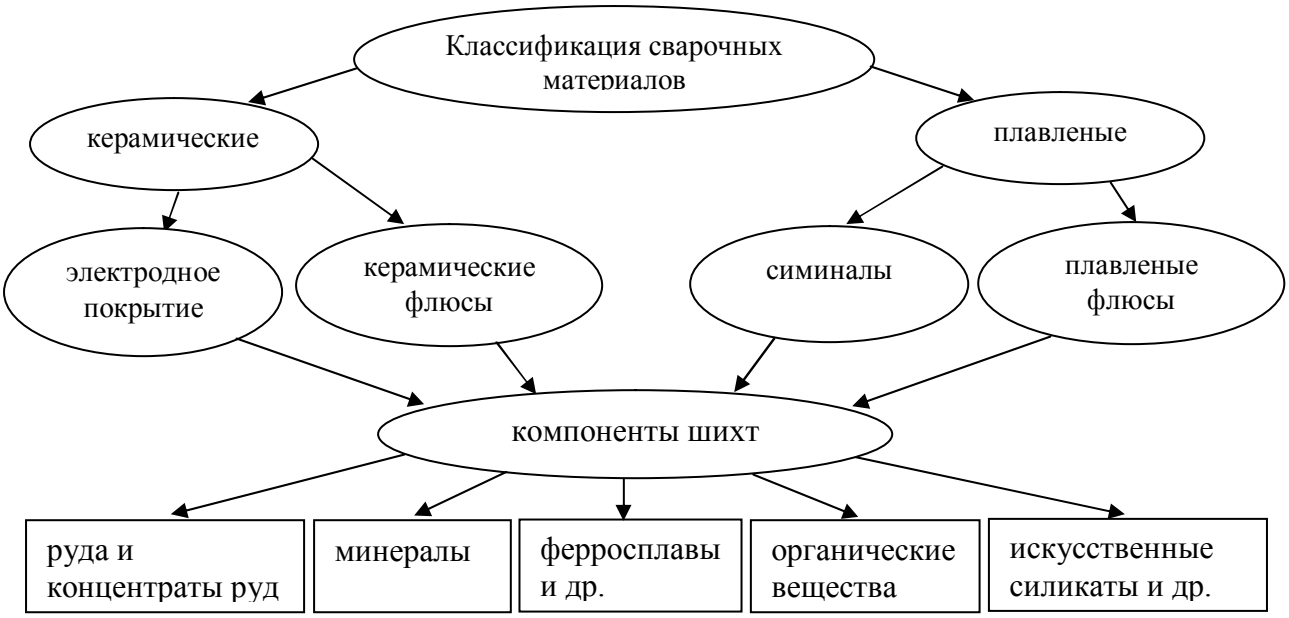
На первом этапе осуществлен выбор минерального сырья по определенным критериям, установленным для состава компонентов шихты в технологии производства сварочных материалов. Таким образом, первой задачей при изучении минерально-сырьевой базы Пермского края является мониторинг таких месторождений, в которых минеральное сырье соответствовало бы требованиям, предъявляемым для сварочных материалов.

Такие сварочные материалы как сварочные плавленые и керамические флюсы, покрытые электроды и порошковая проволока имеют общую минерально-сырьевую базу в технологии производства сварочных материалов. Поэтому была составлена общая база компонентов шихты этих сварочных материалов, которая отображает минералы и ферросплавы, используемые в этих сварочных материалов (табл. 1.2) по ГОСТ.

Как видно из табл. 1.2 сварочные материалы подразделяются на плавленые и неплавленые (керамические), в свою очередь плавленые делятся на плавленые сварочные флюсы и симиналы. Симиналы (синтетические минеральные сплавы) – новые разрабатываемые материалы, предназначены как компоненты в сварочном флюсе для сварки под флюсом, так и в качестве электродного покрытия при ручной дуговой сварке.

Зная основные признаки классификаций сварочных материалов можно разделить классы минералов по этим признакам. Для производства всех сварочных материалов на минеральной основе используют одну сырьевую базу, которую условно делится на: руды, минералы, ферросплавы, органические вещества и искусственные материалы [25, 26].

Таблица 1.2



руда и концентраты руд	минералы	ферросплавы и др.	органические вещества	искусственные силикаты и др.
Марганцовая руда (пиролюзит MnO_2) ГОСТ 4418-75	Мрамор (Кальцит $CaCO_3$) ГОСТ 4416-94	Ферромарганец (Fe-Mn) ГОСТ 4755-91, 5165-91	Целлюлоза ЭЦ-К ТУ МЛПБ и МПС-417-83	Силикат натрия ГОСТ 4420-75, 4419-75
Железная руда (Гематит Fe_2O_3) ТУ ЦНИИТмаша	Плавиковый шпат (Флюорит CaF_2) ГОСТ 4421-73	Ферросилиций (Fe-Si) ГОСТ 1415-78	Крахмал ГОСТ 7699-78	Силикат калия (глыба, раствор) ТУ-69-а-60
Рутил (TiO_2) ВТУ ВНИИСТа	Кварцевый песок (Кварц SiO_2) ГОСТ 4417-75	Ферротитан (Fe-Ti) ГОСТ 4767-91	Декстрин ГОСТ 6034-74	Фтористый натрий
Концентрат титановый, ильменитовый ($FeOTiO_2Al_2O_3SiO_2$) ГОСТ 4414-75	Полевой шпат (Ортоглаз $KAlSi_3O_8$) ГОСТ 4422-73	Феррохром (Fe-Cr) ГОСТ 4757-91	Древесная мука ГОСТ 911-83	Хлористый калий
	Слюда (Мусковит $K_2OAl_2O_36SiO_2H_2O$) ГОСТ 14327-82	Ферромолибден Мо-1,2,3 ГОСТ 4759-91	Лигнин	
	Гранит $NaAlSi_3O_5$ ТУ ЦНИИТмаша	Ферониобий Нб-1 ГОСТ 2735-78		
	Каолин $Al_2H_4SiO_5$ ГОСТ 6138-81	Ферровольфрам В-0,1,2,3 ГОСТ 7558-91		
	Магнезит ($MgCO_3$) ТУ ЦНИИТмаша	Феррованадий Вд-1,2,3 ГОСТ 4760-91		
	Доломит (Кальцит и магнезит $CaCO_3MgCO_3$) ТУ ЦНИИТмаша	Ферробор Б-1 МПТУ 2737-91		
	Титанит $CaTi(SO_4)O$	Железный порошок ГОСТ 9849-86		
	Глинозем (Корунд Al_2O_3)	Al и Cr порошок ГОСТ 5905-79		
	Известняк ($CaCO_3$) МРТУ 5.965-11014-66			
	Мел ($CaCO_3$) ГОСТ 4415-75			
	Поташ (K_2CO_3) ГОСТ 10690-73			
	Калиевая селитра (KNO_3)			

Зная основные признаки классификаций сварочных материалов можно разделить классы минералов по этим признакам. Для производства всех сварочных материалов на минеральной основе используют одну сырьевую базу, которую условно делится на: руды, минералы, ферросплавы, органические вещества и искусственные материалы [25, 26].

В классификации сварочных материалов табл. 1.2 представлен также анализ основных шихтовых материалов, используемых при производстве сварочных материалов, где прослеживается связь компонентов покрытых электродов, сварочных флюсов и симиналов. Установлено, что компоненты шихты схожи для сварочных материалов на минеральной основе. Например, марганцевая руда, полевой и плавиковый шпаты, ильменит, рутил и другие выполняют функцию шлакообразующих компонентов в покрытых электродах и сварочных флюсах. Известно, что минерально-сырьевая база делится по назначению компонентов, входящие в состав сварочных материалов на следующие группы: стабилизирующие, шлакообразующие, раскисляющие, легирующие, газообразующие, формующие, связующие и красящие. По критериям выбора минерального сырья для производства сварочных материалов компоненты шихты ограничены содержанием примесей серы и фосфора, содержанию железа, но точные значения не известны.

При составлении классификации минерального сырья используемого для производства сварочных материалов на примере Пермского края рассмотрена классификация минерального сырья, в общем, и конкретно для сырьевой базы производства сварочных материалов. Обобщив эти все классификации, получим более точную минерально-сырьевую базу для производства сварочных материалов, таких как сварочных плавленых и керамических флюсов, покрытых электродов и порошковой проволоки.

Как показали исследования [38-46], Пермский край обладает обширной минерально-сырьевой базой, в которой есть минералы, являющиеся компонентами шихты сварочных материалов. В реестре минерального сырья Пермского края сырьевые ресурсы схожи с группами в классификации сварочных материалов.

Можно предположить, что по химическому составу минеральное сырье Пермского края и Урала может выполнять газо-шлакообразующую функцию (горные породы Биссерской, Вишерской групп, Верхнекамского и Ломовского месторождений), газообразующую функцию (горные породы Ординской, Шаквинской групп, Сарановского, Биссерского, Белый камень месторождений и др.). Для исследования горных пород как компонентов газошлаковой основы сварочных материалов необходимо провести сравнительный анализ минерального сырья Пермского края и компонентов шихты.

Первоначальный анализ компонентов шихты сварочных материалов и минерально-сырьевой базы Пермского края показал [47], что можно сопоставить однотипность

применяемых в сварочном производстве компонентов и разновидностей минералов горных пород Пермского края, а так же показать их сходимость. В табл. 1.3 представлена схема совмещения минеральных компонентов сварочного производства и минералов горных пород.

Таблица 1.3

Оценка первоначальной пригодности компонентов шихты сварочных материалов и минералов Пермского края

Минералы Пермского края	**Компоненты шихты**
Пылевидный кварц (SiO_2) -Всесвятское м/р	Кварцевый песок (SiO_2) ГОСТ 4417-75
Кварцит (SiO_2) - м/р Вижайский Камень, Светлогорское м/р, Губдорское м/р	
Кремни (SiO_2) - Камень Стрельный, Медные м/р	
Псиломелановые руды ($MnO{\cdot}MnO_2{\cdot}nH_2O$) - Очерский р-он	Марганцевая руда (MnO_2) ГОСТ 4418-75
Марганцовая руда (MnO_2 в среднем 24%) - Парнокское м/р	
Железомарганцевая руда - Верхне-Чувальские м/р	
Карбонатные марганцевые ($MnCO_3$) - Бисерское м/р Горнозаводского р-на	
Пиролюзиты (MnO_2) - Вишерская группа м/р	
Ильменит ($FeTiO_3$), титаномагнетит ($[(FeFe_2)Ti_2]O_4$) - Юбрышка, Красновишерск. р-на, Ордынская группа	Рутил (TiO_2) - ВТУ ВНИИСТа, ГОСТ 22938-78; концентрат титановый, ильменитовый (FeOTiO2Al2O3SiO2) ГОСТ 4414-75
Анатаз (TiO_2) - Вишерская группа м/р	
Рутил (TiO_2) - Бисерская группа проявлений, Ордынская группа м/р	
Перовскиты ($CaTiO_3$) - Сарановское м/р	
Алуниты, бокситы, шамозит (Al_2O_3) - Койвинское м/р, Вишерская группа м/р	Глинозем металлургический (Al_2O_3), ГОСТ 30558-98
Корунд (Al_2O_3) - Ордынская группа м/р	
Известняк ($CaCO_3$) - Камень Стрельный, Чаньвинское м/р, Сысоевское м/р Горнозаводской р-он, Белый Камень м/р, м/р Большой Лог	Мрамор (Кальцит $CaCO_3$) ГОСТ 4416-94; известняк ($CaCO_3$) МРТУ 5.965-11014-66; мел ($CaCO_3$) ГОСТ 4415-75
Арагониты ($CaCO_3$) - Сарановское м/р	
Кальцит ($CaCO_3$) - Мазуевское м/р Шаквинская группа	
Сидерит ($FeCO_3$) - Сарановское м/р	
Доломит ($CaMg(CO_3)_2$) Губахинское м/р, Белый Камень м/р, Ордынская группа м/р	Доломит (Кальцит и магнезит $CaCO_3{\cdot}MgCO_3$) ТУ ЦНИИТмаша
Магнезит ($MgCO_3$) - Мазуевское м/р, Шаквинская группа	Магнезит ($MgCO_3$) ТУ ЦНИИТмаша
Форстерит (Mg_2SiO_4) - Вишерская группа м/р	
Тальк ($Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$) - Сарановское м/р, Верхнекамское м/р	
Каолинит ($Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$) - Санаторское м/р, г. Александровск, Верхнекамское м/р	Каолин ($Al_2H_4SiO_5$) ГОСТ 6138-81
Ортоклаз ($KAlSi_3O_8$) - Троицкое, Губдорское м/р, Ордынская группа м/р	Полевой шпат (Ортоклаз $KAlSi_3O_8$) ГОСТ 4422-73
Анортиты ($CaAl_2Si_2O_8$) - Ордынская группа м/р	
Флюорит (CaF_2)- Боевское м/р в Ильменских горах,	Плавиковый шпат (Флюорит CaF_2) ГОСТ 4421-73
Ратовкит (CaF_2) - Вишерская группа м/р	

Слюда ($KLiMg_2(Si_4O_{10})F_2$) - Светлогорское м/р	Слюда (Мусковит $K_2OAl_2O_36SiO_2H_2O$) ГОСТ 14327-82
Мусковит ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2$) - Ординская группа м/р, Сарановское м/р	
Флогопит ($KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2$) - Вишерская группа м/р	
Биотит $K(Mg,Fe)_3[AISi_3O_{10}](OH,F)_2$ - Вишерская группа м/р	
Хромит ($FeCr_2O_4$) - Южное, Главное Сарановское м/р, Ординская группа	Хроматы (K_2CrO_4)
Пегматит (Cr_2O_3) - Сарановское м/р	
Волконскоит (Cr_2O_3) - Частинская группа м/р	
Сильвин (KCl) - Ординская группа, Верхнекамское м/р	Хлористый калий, натрий (KCl, NaCl)
Галит (NaCl) - Ординская группа, Верхнекамское м/р	
Сфен (титаниты) ($CaTi(SiO_4)O$) -Вишерская группа м/р	Сфен ($CaTiSiO_5$)
Оливины (Mg2(SiO4)) - Вишерская группа м/р	Оливинит $(MgFe)_2[SiO_4]$

Минерально-сырьевая база Пермского края имеет одинаковые черты по минеральному составу с компонентами шихты сварочных материалов. Кроме того, она более обширна и богата, на один традиционный компонент сварочных материалов приходит 2-3 минерала Пермского края разведанных или доступных месторождений.

Крупные месторождения минерального сырья Пермского края разведаны, освоены и ведется добыча. Например, Главное Сарановское месторождение - единственное в России разрабатываемое месторождение хромитов предприятием ОАО шахта «Рудная» [48].

Известняки Чаньвинского карьера Александровского района могут использоваться в качестве флюсов в черной металлургии, запасы которого оцениваются в 355 млн. тонн. Более надежным месторождением является месторождение известняков - гора Матюковая. Оно расположено в 1,5 км от поселка Ивакинский Карьер и является самым северным месторождением в группе Всеволодо-Вильвенских известняков. Геологоразведка, проведенная в середине 70-х гг. (1976-1977 гг.) показала, что известняки соответствуют требованиям для титано-магниевого производства, а также известняки могут использоваться в качестве щебня для строительных работ. Представлено чистыми и доломитизированными известняками. Химический состав пород: $CaCO_3$ - 90,01%; $MgCO_3$ - 5,64%; SiO_2 - 3,07%; R_2O_3 - 0,41%. Наиболее чистыми являются оолитовые известняки (Камайское месторождение), содержание CaO в которых в среднем составляет 54,8% ($CaCO_3$ - 97,7%), MgO - 0,75%, R_2O_3 - 0,52%. Доломиты разрабатываются в Берёзовском районе (Дубовское месторождение) АО "Пермагропромдорстрой".

Добыча кварцевого песка на территории Пермского края как строительного материала осуществляется рядом предприятий, таких как ООО «Нерудсервис», ООО «Урал Кама Сервис» и другими.

Помимо этого на территории Пермского края имеются горные породы, содержащие комплекс химических элементов использующихся в производстве сварочных материалов (габброидные группы горных пород Пермского края). К месторождениям габброидной группы минерального сырья Пермского края можно отнести Ломовское месторождение, Ново-Бисерскую, Ольховскую, Бисерскую дайки габбро-диабазов и другие.

Габбро-диабаз полнокристаллическая мелкозернистая вулканическая горная порода, химически и по минеральному составу близок к базальту. Диабаз характеризуется сравнительно малым содержанием кремнезёма (45-52%). Окраска диабаза тёмно-серая или зеленовато-чёрная. Структура диабазовая (офитовая); образована беспорядочно расположенными вытянутыми кристалликами плагиоклаза, промежутки между которыми заполнены авгитом (http://ru.wikipedia.org/wiki/Габбродиабаз). Габбро-диабаз добывается как строительный щебень на Ломовском месторождении. Запасы габбро-диабазов северной части дайки оценивались для получения строительного щебня и составляли первоначально 12831 тыс.м^3 по категориям А + В + С1 (протокол ТКЗ №13 от 28.12.63 г). После доразведки, проведенной в 1978-80 г.г. институтом Гипротранс-путь (Г.С. Ванштейн, 1981 г), запасы по промышленным категориям составляют 33357 тыс. м^3 (протокол ГКЗ СССР № 8804 от 07.08.81 г.).

Базальтоидная группа горных пород Пермского края (пикрит, метабазальт, базальт, трахит) расположена на Западном склоне Урала, к месторождениям которого относятся Щегровитская свита, Дворецкий комплекс и др.

Особенностью габброидных и базальтоидных групп горных пород Пермского края является однородность по химическому составу горных пород почти на протяжение и залегание всего месторождения. Кроме того, можно отметить и доступность их, поскольку в природе находятся в виде блоков, что упрощает добычу, погрузку и транспортировку.

Заключение. Таким образом, выявлены проблемы экологической ситуации от слеживания техногенных образований, утилизации их в смежных отраслях промышленности, методологических подходов исследования техногенных образований в сварочной отрасли и ряд других.

Проведенный сравнительный анализ минерально-сырьевой базы горнодобывающих предприятий Урала и производителей сварочных материалов показал, что есть сходимость многих компонентов шихты сварочных материалов и минерального сырья месторождений Урала, которые могут быть использованы в сварочном производстве. Кроме того выявлено комплексное сырье, которое содержит почти все необходимые оксидные соединения

содержащиеся в сварочных материалах. Однако использование их как компонентов шихты сварочных материалов затруднено из-за не апробированных результатов исследований, более тщательное исследования которых является актуальной задачей.

1.3 Возможные пути инвестиционного развития Пермского края в производстве сварочных материалов

Основной направленностью компании будет рынок сварочных флюсов и в дальнейшем электродов предназначенных для сварки углеродистых сталей. В будущем возможна перспектива выхода на рынок соседних регионов и в долгосрочной перспективе выход на мировой рынок. На данном этапе по возможным путям инвестиционного развития Пермского края по производству плавленых сварочных флюсов достаточно в перспективе определить рентабельность производственного капитала и продукции.

Таблица 1.4

Экономические показатели бизнеса по организации предприятия по производству сварочных плавленых флюсов объемом 1000 т в год

Наименование показателей	Единицы измерения	Значение показателей
Годовая приведенная программа	т.	1000
Трудоемкость единицы продукции	н.ч./тн	3,4
Кол-во ед. технологического оборудования	шт.	9
Численность рабочих	чел.	11
Стоимость основного капитала	тыс.руб.	20887,4
Себестоимость ед. продукции в т.ч.	т.руб /тн.	13,75
-переменные затраты	т.руб /тн.	3,09
-постоянные затраты	т.руб /тн.	10,66
Цена единицы продукции	т.руб /тн.	16,5
Прибыль от реализации	т.руб	2752,389
Выручка от реализации	т.руб	18974
Налоги в бюджет	т.руб	910,39
Чистая прибыль	т.руб	1842,0
Средняя зарплата основного рабочего	руб/месяц	26200
Средняя зарплата вспомогательного рабочего	руб/месяц	19675
-рентабельность производственного капитала	%	13,0
-рентабельность продукции	%	20
-маржа чистой прибыли	%	9,7

рентабельность производственного капитала:

$Р_{кап}$= *Пр.баланс/ПК**100%=2752,389/21184,74*100%=13 %

рентабельность продукции: $Р_{прод}$=*Пр.баланс*/*С**100%=2752,389/13477,128*100=20 %

Маржа чистой прибыли: Кчп = Пч*100% / В=(1842*100)/ 18974=9,7 %

Пч – чистая прибыль, В - выручка от реализации

Норма прибыли: $К_{нп}$ =Пч/*И**100%=(1842*100)/21184,74=8,7%

И – размер инвестиций, который в данном случае составляет производственный капитал. Результаты проведенных в работе расчетов сводятся в таблицу технико-экономических показателей

Основным преимуществом компании является отсутствие предприятий по производству покрытых сварочных электродов в Пермском крае и сварочных плавленых флюсов в России, а так же более низкая цена, за счет применения местного сырья, по сравнению с конкурентами при не уступающем качестве. Плановые показатели, позволяющие оценить эффективность проекта, приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5

Показатели эффективности бизнеса

Ставка дисконтирования	15%
Период окупаемости PB	51 мес.
Дисконтированный период окупаемости DPB	63 мес.
Средняя норма рентабельности ARR	29,8 %
Чистый приведенный доход NPV	14 782,94 т.руб.
Индекс прибыльности P1	1,20
Внутренняя норма рентабельности IRR	27,47 %
Модифицированная MIRR	15,24 %

Из приведенной выше таблицы видно: Средняя норма рентабельности IRR=27,47 %, что свидетельствует о рентабельности осуществления инвестиций. Чистый приведенный доход NPV=14 782,946 т.руб.>0, значит проект по этому критерию приемлем. Индекс прибыльности PI>1, это значит сумма результатов по проекту больше, чем сумма вложенных средств, следовательно, проект является выгодным. Срок окупаемости проекта составит 63 месяца. Приведенный финансово-экономический анализ проекта позволяет говорить о том, что представленный проект может быть реализован. Из приведенных выше расчетов основных показателей деятельности организации видно, что в данных условиях финансовое положение будет устойчиво, выпускаемая продукция на рынке сварочных электродов будет конкурентоспособной, если своевременно совершенствовать технологию, расширять номенклатуру выпускаемой продукции и проводить соответствующую рекламу. Основные экономические показатели и проекты заводов по производству сварочных электродов и флюсов представлены в [14, 90, 91, 92].

1.4 Цель и задачи диссертационного исследования

В настоящее время социально-экономическое развитие регионов выходит на первый план в стратегическом развитии страны. Целевым направлением развития регионов на примере Пермского края является Программа социально-экономического развития Пермского края и Развитие использования минерально-сырьевой базы (программа от 2008 г. и Закон от 20.12.2012 № 140-ПК). Одной из проблем первого плана в законе является социально-экономическое и территориальное развитие, развитие природопользования и инфраструктуры.

Для достижения этих задач государственного плана одним из решений является локальное производство сварочных материалов из ресурсов Пермского края, поскольку существуют проблемы в номенклатуре использования компонентов в производстве сварочных материалов в России. Причиной этому является то, что компоненты в большей своей части находятся в странах ближнего и дальнего зарубежья, происходит ухудшение качества и истощение сырья, из-за чего в большинстве случаев, собственно, и производство сварочных материалов в России дорого. Но на территориях горно-металлургических комплексов Урала существуют значительные запасы сырьевых ресурсов и техногенных образований горно-металлургического производства, которые могут служить основой сварочных материалов, причем в однокомпонентной форме. Однако их использование требует мониторинга доступности и пригодности для производства сварочных материалов и выявления физико-химических и технологических основ в их использовании.

В связи с этим целью настоящей работы является разработка шлаковой основы для сварочных материалов широкой номенклатуры на базе габброидной группы минерального сырья Урала. Для реализации поставленной цели были выдвинуты следующие задачи:

- выбор и обоснование объектов, материалов, оборудования и методик исследования;
- мониторинг доступности и пригодности минерального сырья Урала для создания шлаковой основы современных импортозамещенных сварочных материалов;
- исследование минералообразования в продуктах минерального сырья Урала в условиях кратковременных высокотемпературных воздействий;
- оценка применимости шлаковой основы из минерального сырья и техногенных образований Урала на примере создания покрытия сварочных электродов, плавленых флюсов для дуговой сварки низкоуглеродистых сталей.

Глава 2. Некоторые общие положения методик экспериментальных исследований

В ходе выполнения диссертационной работы были применены по стандартам РФ и частично разработаны различные методики исследования, основываясь на них, были получены достоверные результаты исследования, по которым делались аналитические, экспериментальные и другие оценки пригодности и доступности минерального сырья Пермского края в качестве сварочных материалов.

Для выявления основного критерия пригодности минерального сырья по определению вредных примесей, таких как серы и фосфора, а так же для получения химического анализа, который позволяет производить расчеты шихты, использован силикатный анализ [51,52]. Кроме того, применен термический и рентгенофазовый анализ по стандартным методикам, позволяющие определить минеральный состав, теплофизические характеристики и протекание химических реакций при нагреве и охлаждении. По известным методикам электронной микроскопии и лазерного сканирования проведены исследования структуры, формы, размера и морфологии частиц компонентов сварочных материалов из минерального и техногенного сырья Пермского края. Все методики этих анализов проведены по ГОСТ и ТУ, а данные внесены в протокол. Для получения плавленых сварочных материалов, руководствуясь методикам каменного литья и получения сварочных плавленых флюсов, была разработана методика, по которой проводилась отработка плавки и получение опытных образцов минеральных сплавов. Помимо этого, для дальнейшего анализа плавленого материала по стандартным методикам получены петрографические шлифы, по которым изучалась структура и минеральный состав (новые образования и изменения структуры). После проведения сварки под флюсом была применена металлография, дилатометрия сварочных шлаков и сварного шва и получены по стандартным методикам данные механических испытаний, анализ неметаллических включений, аэрозолей и т.д. Основные используемые методы и методики исследований описаны и опубликованы в [53, 55, 72, 74].

2.1 Объект исследования

Материалами исследований являются минеральное и техногенное сырье Пермского края, а в частности отсевы габброидных и базальтоидных групп горных пород которые подвергаются дроблению, прокалке и переплаву. Кроме того, являются так же объектом исследования минеральные сплавы, полученные в результате переплавки отсевов горных пород Урала из отходов камнелитейного производства. После чего исследуются сварочные материалы на

основе полученных синтетических минеральных сплавов, подвергающихся сухой грануляции. В дальнейшем материалом исследования являются металл сварного соединения и сварной шов, полученные в результате проведения сварки под флюсом и ручной дуговой сварки сварочными плавленными флюсами и покрытыми электродами на основе симиналов, и шлаковая корка как побочный продукт технологического процесса сварки. Шихтовым материалом исследования будут являться как шлаковая основа минерального сырья Урала, так и компонентные добавки для разработки покрытых электродов (табл.2.1).

Таблица 2.1

Усредненный состав шихтовых материалов

Шлаковая основа минерального сырья Урала	Элементный и оксидный химический состав, мас. %										
	SiO_2	**TiO_2**	**Al_2O_3**	**FeO+ Fe_2O_3**	**MnO**	**MgO**	**CaO**	**K_2O + Na_2O**	**Cr_2O_3**	**P_2O_5**	**S**
габбро-диабаз (отсевы Ломовского м/р)	48,6	4,4	12,4	8,6	0,2	3,7	8,3	3,5	-	0,47	<0,03
горнблендит (отсевы Первоуральского м/р)	47,3	2,3	12,5	14,3	-	8,3	9,5	2,1	0,5	-	<0,03
Техногенные образования ПЗГО	39,5	0,9	26,4	12,7	-	8,9	6,7	4,3	0,5	-	<0,03

Компонентные добавки для разработки покрытых электродов	Элементный и оксидный химический состав, мас. %									
	SiO_2	**TiO_2**	**Al_2O_3**	**FeO+ Fe_2O_3**	**MgO**	**CaO**	**K_2O+ Na_2O**	**P_2O_5**	**S**	**CaF_2**
Рутил ГОСТ 22938-78	1,5	94	0,6	3,0	-	-	-	0,07	<0,05	-
полевой шпат ГОСТ 4422-73	<70	-	-	1,0	1,5		>12,0	0,1	-	-
плавиковый шпат 4421-73	2,0	-	-	-	-	1,0	-	-	<0,05	97,0
Известняк* ГОСТ 23671-79	1,0	-	0,5	0,1	0,6	54,0	-	-	-	-

*в процентах на сухое вещество

2.2 Комплекс оборудования и методик исследования пригодности природных и техногенных ресурсов Урала в производстве сварочных материалов

Петрографический анализ. Методом, который может быть применен к изучению неорганических и новых синтетических минеральных сплавов, является микроскопия прозрачных шлифов на петрографическом микроскопе Nikon Eclipse E 600 POL. Использована микроскопия прозрачных шлифов на петрографическом микроскопе применительно к материалу для производства сварочных материалов, как к неорганическому материалу, обладающему композиционной структурой и имеющему в своем составе бесконечные

структурные мотивы, так и к синтетическим минеральным сплавам. Данный метод исследования предполагает наличие непосредственно петрографического микроскопа и образца материала, подготовленного в виде прозрачного шлифа [53-55].

Петрографический микроскоп отличается от любых других видов микроскопов наличием различных поляризационных устройств, за счет которых с его помощью можно наблюдать оптические эффекты, являющиеся следствием анизотропии физических свойств кристаллов. Конкретно при изучении плавленых сварочных материалов это означает, что его кристаллические и аморфные структурные составляющие по-разному взаимодействуют со светом в зависимости от направления падения луча.

В окуляре микроскопа результат взаимодействия образца со светом наблюдается как окрашивание разных фаз материала в различный цвет, в зависимости от оттенка, интенсивности и насыщенности которого исследователь может предположить, к какому типу минерала относится та или иная фаза. Для того чтобы провести петрографическую микроскопию, свет должен полностью проходить сквозь образец материала, просвечивать его, поэтому образцы должны быть представлены именно прозрачными шлифами.

Прозрачный петрографический шлиф представляет собой тонкую пластинку исследуемого материала толщиной 0,03–0,02 мм, приклеенную на стекло с помощью специальной смолы – канадского бальзама и покрытую сверху тонким покровным стеклом (рис. 2.1). Размер стандартного петрографического шлифа примерно 2×4 см.

Рис. 2.1. Схема петрографического шлифа плавленого сварочного материала

Основные этапы подготовки шлифа остаются теми же, что и при ручном изготовлении (рис. 2.2), за тем исключением, что в нее внедряются операции, повышающие точность пробоподготовки за счет специального оборудования.

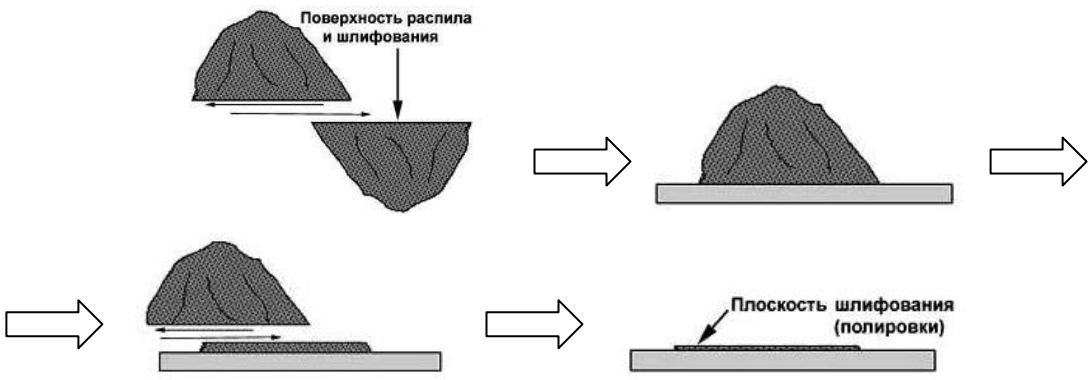


Рис. 2.2. Схема ручного процесса подготовки прозрачных шлифов

Этап 1. Распиловка исходного образца и шлифование одной из поверхностей распила.

Этап 2. Наклейка образца шлифованной поверхностью на предметное стекло.

Этап 3. Отпиливание внешней части образца.

Этап 4. Сошлифовывание внешней поверхности образца до нужной толщины. Полирование поверхности (для прозрачно-полированных шлифов).

Результатом анализа будет петрографическое описание структуры и минерального состава горных пород.

Силикатный анализ. Что бы провести химический анализ образцов отсевов минерального сырья Урала использован метод силикатного анализа, который позволяет установить содержание SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, $S_{общ}$, P_2O_5, H_2O^+, CO_2, H_2O^- и п.п.п. (потери при прокаливании). Количественный силикатный анализ определяет концентрации заданного набора элементов. Характеризуется высокой воспроизводимостью результатов при условии представительности пробы и очень хорошей чувствительностью.

Отбор проб выполняется по нормативно-технической документации на конкретную продукцию пород габбро-диабазов. Пробу материала перед взятием навески высушивают при 105-110ºС до постоянной массы. Масса считается постоянной, если разница результатов двух последовательных взвешиваний после сушки в течение 30 мин. не превышает 1 мг. При определении влаги лабораторная проба не подвергалась сушке.

Порядок работ в ходе силикатного анализа регламентируется ГОСТами 2642.0-86 – 2642.15-97, помимо них следует использовать рекомендации по проведению анализа горных пород изложенных в инструкциях ВИМС, НСАМ № 163, 230, 138, 118, 44-Х (2006).

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК-ДТА). Что бы определить температуру плавления и вязкость горных пород, а так же изучить процессы, происходящие при нагреве (плавлении) минеральных пород с целью получения минеральных сплавов использован термический анализ на оборудовании NETZSCH STA 409 PC/PG Luxx и NETZSCH STA 449C Jupiter с дополнительно оснащенной газовой камерой [56, 57].

В сканирующем калориметре эталон и образец попеременно подвергаются равномерному нагреву или охлаждению в ячейках специального калориметрического блока. Эталонная ячейка содержит, пустую камеру, равной по своим тепловым свойствам (теплоемкости, теплопроводности) камере, в которой находится исследуемый образец.

Регистрируемой величиной является напряжение, возникающее на калибровочных сопротивлениях при протекании через них тока компенсации. В момент плавления образца температурный баланс камер нарушается. В следующий момент прибор восстанавливает

нарушенное температурное равновесие камер, а тепло, затраченное на выполнение этого требования, записывается при помощи самописца на термограмме в виде пика.

Термическая характеристика термограммы - это комплекс всех сведений, получаемых при анализе геометрических элементов кривой ДТА. Она отражает поведение вещества при нагревании и зависит от его состава, структуры, свойств, кинетики физических и химических превращений, а также от условий проведения анализа (рис. 2.3).

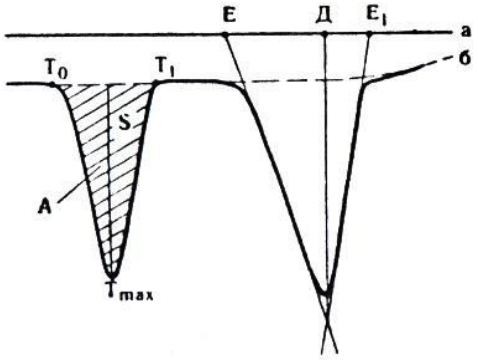


Рис. 2.3. Геометрические элементы кривой ДТА.
а - нулевая линия, 6 - базисная; температуры: T_0 - начала термического эффекта, T_1 - окончания термического эффекта, T_{max} - максимума термического эффекта, T_1- T_0 - интервал температур термического эффекта, S - площадь, А - амплитуда. E_1Д/ЕД - индекс формы термического эффекта.

Большинство веществ имеет индивидуальные геометрические элементы термических эффектов, которые показывают, что кривая ДТА принадлежит данному веществу, а не другому. Количество эффектов, их тепловой знак и геометрические элементы, последовательность расположения экзо- и эндотермических эффектов, обратимость или необратимость термического эффекта (кривая охлаждения) составляют характеристику термограммы.

После изучения геометрической формы кривой ДТА переходят к выяснению причины, вызвавшей тот или иной термический эффект, т. е. к выявлению природы зарегистрированных эффектов. Эндо- или экзотермические эффекты отвечают фазовым превращениям или химическим реакциям, происходящим в веществе при его нагревании.

Для проведения ДТА были взяты пробы отсевов габброидов Урала, а так же электродное покрытие, состоящее из комбинации отсевов габброидов с жидким стеклом и существующих композиций электродных покрытий фирмы ESAB для сравнительного анализа теплофизических характеристик.

Рентгенофазовый анализ (РФА). В основе метода лежит качественный рентгенофазовый анализ на оборудовании Shimadzu XRD-6000 [58-60]. Результатами РФА являются химический элементный состав и минералогический состав горных пород, шлаковых корок и сварочных материалов.

Рентгеноспектральный микрозондовый анализ. В этом методе поверхность изучаемого объекта сканируется очень тонким пучком электронов. Благодаря этому можно получить сведения о качественном и количественном элементном составе в любой точке поверхности изучаемого объекта. Оборудование для проведения испытаний природного и техногенного сырья микроскоп HITACHI S-3400N, сварочных материалов и шлаковой корки микроскоп Carl Zeiss EVO50 XVP [61-64].

Подготовка образцов для РФА: образцы твердых пород достаточно распилить до соответствующих размеров с помощью алмазной пилы, в результате получаются плоские, но не обязательно полированные поверхности. Образцы минеральных порошков тщательно перемешиваются и прессуются в виде таблеток.

К достоинствам рентгенофазового анализа относится его высокая достоверность, а также то, что метод прямой, то есть дает сведения непосредственно о структуре вещества, а анализ проводят без разрушения исследуемого образца.

Лазерный гранулометрический анализ (ЛГА). Методом, который позволяет выявить частицы любого размера, в том числе и дисперсностью менее 50 мкм является лазерное сканирование. Образцами для проведения ЛГА являются молотые сырьевые и вторичные ресурсы Урала после дробления в шаровых и планетарных мельницах. Оборудование для проведения ЛГА - Mastersizer 2000 http://www.malvern.com. Методы лазерного анализа дисперсности частиц как при помощи Mastersizer 2000 и лазерного просвечивания коллоидного раствора аэрозоля уникальны тем, что в сварочной отрасли они не используются в настоящее время. Сущность метода лазерного сканирования заключается в том, что образец порошка помещается в проточную кювету исследовательской установки, принципиальная схема которой представлена на рис. 2.4.

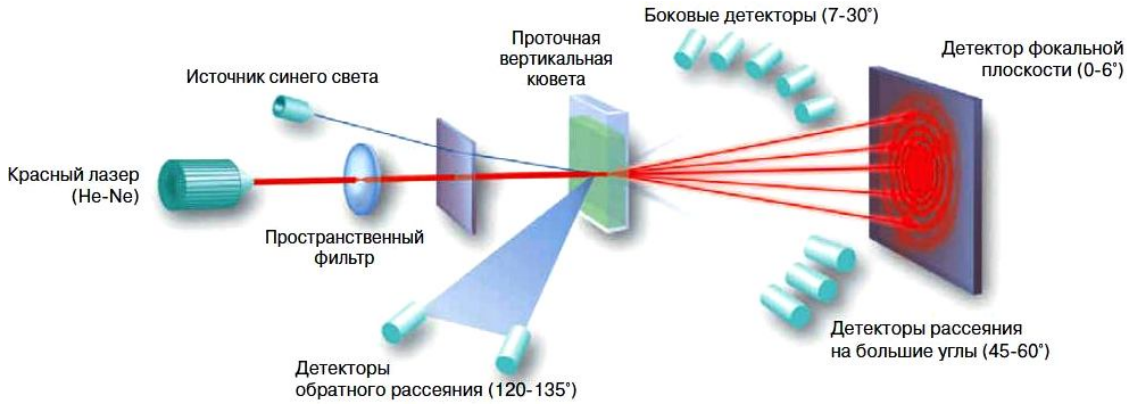


Рис. 2.4. Принцип работы лазерного анализатора (Mastersizer 2000)

В проточной кювете порошок просвечивается лазерным лучом, попадая в луч света, частицы начинают рассеивать его, угловая зависимость интенсивности рассеянного света

зависит от размеров частиц. Измерение интенсивности, рассеянного на различные углы света, производится при помощи набора светочувствительных детекторов.

Метод лазерного сканирования позволяет быстро провести контроль гранулометрического состава порошкообразных смесей шихт сварочных материалов (3-5 мин.), измерять размер частиц в широком диапазоне от 0,2 до 2000 мкм. Кроме того, при проведении гранулометрического контроля шихт сварочных материалов лазерным сканированием требуется меньшее количество порошка (2-5 гр.). Однако данный метод не позволяет определить морфологию частиц и гранулометрический состав мелкодисперсной фракции сварочных материалов менее 0,2 мкм.

Растровая (сканирующая) электронная микроскопия (РЭМ). В работе исследуемые материалы отсевы горных пород Урала и сварочные шлаки являются диэлектриками, поэтому дополнительно напыляют слой металла на напылительной установке Q150T ES. Образцы минерального сырья исследованы на микроскопе HITACHI S-3400N, сварочных материалов и шлаковой корки на микроскопе Carl Zeiss EVO50 XVP.

Пучок электронов с первичной энергией ~1-10 кэВ фокусируется системой линз в пятно диаметром 1-10 нм на поверхности исследуемого образца. Сфокусированный пучок сканируется по поверхности с помощью системы отклоняющих катушек синхронно с электронным пучком в видеотрубке, которая используется в качестве оптического дисплея. В сканирующем электронном микроскопе используется детектирование различных сигналов, включая вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, рентгеновское излучение и ток через образец.

Электронная микроскопия с анализом изображения позволяет определить не только мелкодисперсную фракцию менее 0,1 мкм, но и исследовать морфологию частиц гранулометрической порошкообразной смеси, что невозможно определить рассмотренными методами лазерного сканирования и ситового анализа. Однако, этот метод по сравнению с ситовым анализом и лазерным сканированием дорогостоящий, требующий высокой квалификации персонала. Подготовка материала для работы с микроскопом и последующая обработка результатов требует временных ресурсов [65, 66].

Оборудование и методика дробления, измельчения и помола. Для получения лабораторных образцов используется сухое измельчение в воздушной среде, т.к. изучаемые горные породы не являются взрывоопасными. Что бы получить заданную фракцию необходимо провести следующие операции:

1) Производится дробление исходного камня (диаметром 30-35 см) на более мелкую фракцию размером до 2-4 см. вручную либо на дробильных устройствах;

2) Раздробленные мелкие части горных пород измельчают в чугунной ступе либо в дробильных устройствах измельчения до размера фракции не больше 1 мм. Помолотую массу пересыпают в герметичную емкость;

3) Полученные материалы объемом 2 кг промалывают на шаровой мельнице в течение 8 ч. до фракции 300 мкм. На этой операции требуется проведение ситового анализа, лазерного сканирования и электронной микроскопии;

4) Полученный помол расфасовывают по 1-2 кг.

Крупное дробление осуществлялось вручную. Для помола горных пород использовалась шаровая мельница с вертикальной осью вращения FRITSCH puloerisette (материал помола - металл) и шаровая мельница с горизонтальной осью вращения (материал помола - фарфор). Ситовой анализ позволяет определить гранулометрический или фракционный состав измельченных сыпучих материалов, применим для материалов с размерами частиц 0,05-10 мм по ГОСТ 6613-86 [67, 68].

Ситовой анализ осуществляется просеиванием проб материала через набор стандартных сит, ГОСТ 6613-86. При просеивании часть породы, размеры частиц которых меньше размера отверстий, проходит через сито, а остальная часть с более крупными частицами остается на сите. Ситовой анализ производили вручную. При выбранном способе проба материала предварительно перемешивается и высушивается (при 150 °С). Пробу засыпают, вначале на сито с наибольшей ячейкой и встряхивают 10 мин. Затем просеянную часть сепарируют на сите с меньшей ячейкой и так повторяют с каждым последующим ситом, в порядке уменьшения ячейки. При просеивании тонкодисперсных материалов, в сито помещают резиновые шайбы для растирания образовавшихся комков. После просеивания на весах взвешивают с точностью до 0,01 г остаток на каждом сите и вычисляют содержание (% по массе) фракций в исходной пробе. Фракции частиц обозначают номерами сит.

2.3 Комплекс оборудования и методик исследования сварочно-технологических свойств сварочных материалов и физико-механических свойств сварных соединений

Металлографический анализ. Под металлографическим анализом подразумевают изучение микроструктуры металлов и сплавов, а также их макроструктуры в условиях металлографической лаборатории при помощи специального оборудования, приспособлений и по специализированным методикам. Образцы исследовались на металлографическом микроскопе МИМ-8 [69].

На непротравленном образце производится металлографический анализ определения неметаллических включений по ГОСТ 1778-70 «Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений». С камеры у микроскопа проецировалось изображение с объектива микроскопа на монитор компьютера созданием фотографий микроструктуры и последующей их обработкой программами «ВидеоТест Металл 1.0» и «Размер 5.0» (http://www.videotest.ru/ru/category/39) для определения размера включений и процентного соотношения площадей [70].

Структурные составляющие стали, их размеры, процентное соотношение, протяженность и направленность определяют на протравленном образце. При необходимости определяется величина зерна по ГОСТ 5639-82 методом сравнения с эталонными шкалами.

С помощью программы «ВидеоТест Размер» рассматриваются неметаллические включения. Неметаллические включения опасны тем, что около них происходит концентрация напряжений и начинается разрушение металла, наиболее опасны хрупкие, твердые не поддающиеся деформации включения, например, окись алюминия (Al_2O_3) хрупкие силикаты и т.д. «ВидеоТест Размер» представляет собой программное обеспечение, предназначенное для работы с отдельными изображениями и сериями изображений в составе одного документа. Она обеспечивает широкие возможности для проведения ручных измерений, редактирования изображений, нанесения на них графики. Программа отличается высоким быстродействием, удобством и простотой. Основное назначение программы - это возможность проведения геометрических измерений, таких, как длина отрезка, угол, радиус, возможность подсчета объектов, а также измерения набора морфологических параметров (площадь, размер, фактор формы и др.) объектов, выделенных вручную или полуавтоматически.

Определение твердости металла сварного шва. Твердость является наиболее распространенной характеристикой, определяющей качество металлов и сплавов, возможность их применения в различных конструкциях и при различных условиях работы. Наиболее распространен метод определения твердости по Бринеллю. По нему и было проведено определение твердости металла шва по ГОСТ 9012-59. Образцы металла исследовались на твердомере ТК-2М. Диаметр отпечатка переводится в единицы твердости (НВ) по специальным таблицам по ГОСТ 8.062-85, чем выше данное значение, тем тверже металл.

Методика испытания на растяжение, ударный и статический изгиб сварных соединений. Для проведения механических испытаний на статическое растяжение подготавливаются образцы по ГОСТ 6996-66. Испытание на статическое растяжение проводится в соответствие с европейскими нормами DIN EN ISO 6892-1/B либо по российским стандартам по ГОСТ 6996-66 и РД 26-11-08-86. Машина для испытания Zwick Z250 (250N5A) с

датчиком усилия 250 кН. Рабочая длина L_0 = 80 мм, это длина на которой фиксируются датчики, регистрирующие относительное удлинение образца.

Режимы испытания на статический изгиб: диапазон измерения составляет 100 кН/100 мм. Межосевое расстояние роликов – 75 мм, диаметры ролика пуансона 25 мм, опорных роликов 50 мм. Скорость изгиба составляет 5 мм/мин. Для проведения механических испытаний на ударный изгиб образцы вырезаются поперек сварному шву с размерами 55х10х10 мм с рабочим сечением 8±0,075 с V-образной разделкой по ГОСТ 6996-66 и проводятся испытания на оборудовании MFL 450. Проведение испытаний и протокол составляются в соответствии с DIN EN ISO 148-1 или российскими нормами.

Гранулирование флюса электрической дугой короткого замыкания. Оборудование – источник питания (инвертор МАГМА-315), графитовый электрод и пластина. Из-за большей теплоемкости по сравнению с основным составом карбиды шихты не подвергаются расплавлению, так как карбиды имеют более высокую теплопроводность, способствующую рассеиванию тепловой энергии по всему объему частицы. За время воздействия короткого замыкания электрической дугой карбиды не подвергаются полному расплавлению, а растворяются или переходят в естественном виде в расплав флюса. Режим импульсов варьируется от 50 до 200А в связи с длительностью процесса и возможностью получить гранулы различного диаметра. Например, при токе 50А и самых малых временных промежутках получаем минимальный диаметр гранул от 0,2 мм, при длительности процесса до 1с и токе 200А можно получить максимальный размер гранул до 2-4 мм (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Влияние режима импульсного гранулирования плавленого флюса на размер гранул

Режимы импульсов гранулирования		Размер гранул, Ø мм
I, A	Время, сек.	
50	< 1	0,5-1
100	< 1	1-1,5
150	< 1	1,5-2
200	< 1	2-4
50	0,2-0,5	0,2-0,6

Дилатометрия сварочных шлаков и металла сварного шва. Для высокоточных измерений изменений размеров твердых, жидких, пастообразных веществ и порошков при программируемом изменении температуры при незначительной нагрузке на образец лучшим методом является дилатометрия. Оборудование: NETZSCH DIL 402C. Исследуемый материал: сварочный шлак флюсов АН-348, флюсов из горных пород Урала (габбро-диабаза и горнблендита), размеры образцов 4х4х20 мм. Режим дилатометрии: нагрев 20 – 1000 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, охлаждение 1000 – 250 °С, скорость охлаждения 30 °С/мин.

Дилатометр DIL 402C с вакуум-плотной печью необходим для измерений линейного термического расширения твердых, жидких материалов, порошков и паст.

Горизонтальное расположение печи и моторизированный привод перемещения печи упрощают установку образца в специальные типовые держатели, даже если образец не имеет идеальную геометрию формы. Это условие особенно важно для исследований сварочных шлаков, т.к. образцы из-за их аморфной и стекловидной структуры хрупкие и ломкие, и получить на алмазном круге идеальную геометрическую форму затруднительно. Термопара в непосредственной близости от образца точно регистрирует его температуру. Это также позволяет применять программное обеспечение дифференциального термического анализа для расчетов эндо- и экзотермических эффектов в образце одновременно с измерением всех характерных изменений размеров.

Исследуемый образец помещают в приспособление типового держателя, фиксируют, и со стороны регистрирующих датчиков устанавливают керамическую пластину, предохраняющую их от взаимодействия при высоких температурах с образцом. Далее закрепляют печь, устанавливают режимы с помощью программного обеспечения, после чего вакуумным насосом откачивается воздух и подается инертный газ особой чистоты в камеру печи. Далее происходит нагрев и охлаждение печи в заданных интервалах температур режима. Охлаждение печи – водяное.

Дилатометр регистрирует как изменение длины образца dL/L_0 в процентном изменении, так и коэффициент линейного теплового расширения от температуры [71].

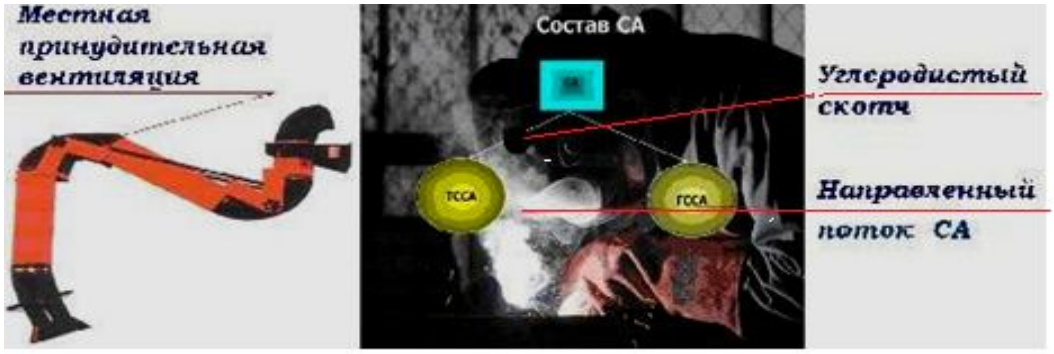
Методика отбора твердой составляющей сварочного аэрозоля. В рамках данной работы объектом исследования являются ТССА осажденные на поверхность углеродного скотча при ручной дуговой сварке. В процессе проведения сварочных работ, местной принудительной вентиляцией создавали направленный поток аэрозолей для обеспечения более равномерного осаждения частиц на углеродный скотч (рис. 2.5).

На рис. 2.5 б показано, как углеродный скотч закреплен на сварочной маске. Особенностью углеродного скотча является то, что он имеет две стороны. Одна сторона углеродного скотча - клейкая, которую прикрепляем на маску сварщика, вторая сторона скотча предназначена для осаждения сварочных аэрозолей.

Опыт произведен электродами в количестве 5 шт. Выбор именно такого количества электродов основан на том, что при визуальном осмотре углеродного скотча при меньшем количестве электродов не было обнаружено существенного прилипания частиц сварочных аэрозолей к углеродному скотчу, установленному от сварочной дуги на расстоянии 300 мм.

При зажигании дуги происходит выделение сварочных аэрозолей, которые осаждаются на внешней поверхности сварочной маске, где и был закреплен углеродный скотч. После

процесса сварки со сварочной маски снимается углеродный скотч и помещается в контейнер с целью предотвращения взаимодействия поверхности скотча, на которые были осаждены сварочные аэрозоли. Поверхность сварочной маски зачищается, прикрепляется новый углеродный скотч, и процесс сварки возобновляется вновь.



а б

Рис. 2.5. Сбор сварочного аэрозоля: а – местная вентиляция; б – процесс улавливания ТССА

При взаимодействии кислородом частицы, осажденные на углеродный скотч, могут окисляться и поэтому после методики сбора частиц необходимо в течение 2-х суток произвести следующую методику исследования [72-74].

Методика исследования дисперсности лазерным просвечиванием коллоидного раствора. Диапазон фракций частиц твердой составляющей сварочного аэрозоля оценивали методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС). В рамках данного исследования использовался анализатор Zetasizer Nano Z фирмы Malvern [75-76].

При анализе методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС), исследуемая дисперсия освещается узким лучом света монохроматического, когерентного источника, то есть лучом лазера с одной длиной волны λ_0 в вакууме. Свет, рассеянный диспергированными частицами, когерентно детектируется на угле θ по отношению к направлению начального распространения. Поскольку частицы находятся в постоянном Броуновском и/или тепловом движении, будут наблюдаться флуктуации интенсивности светорассеяния I(t) во времени. Таким образом, анализ этих флуктуаций интенсивности, как функции времени, предоставляет информацию о характере движения диспергированных частиц.

Для анализа использовался раствор, в котором присутствовали частицы более крупного размера, чем те которые были исследованы методом РЭМ. Коллоидный раствор получается смыванием частиц с углеродной таблетки.

В независимости от размера, каждая частица имеет определенный химический состав. Поэтому вполне уместно в исследовании использовать рентгеноспектральный микрозондовый анализ, с целью определения элементного химического состава частиц ТССА.

Методика расчета оксидного состава ТССА. Методику расчета оксидного состава твердой составляющей производится в программе MathCAD 7-15 версий.

Вносятся данные атомных масс химических элементов входящих в состав аэрозоли.

$$A=a,\quad B=в,\quad C=c$$

где: A, B, C – химические элементы входящие в состав расчётной аэрозоли; a, в, c - атомные массы химических элементов A, B, C соответственно.

Составляется реакция взаимодействия кислорода с химическим элементом:

$$A + O = AO;\ B + O = BO;\ C + O = CO$$

A, B, C – химические элементы, входящие в состав расчетной ТССА; O – кислород

Согласно данных рентгеноспектрального анализа твердой составляющей сварочного аэрозоля записывается процентное соотношение каждого химического элемента входящего в состав ТССА: % A=a, %B=в, %C=c

где: a, в, c - процентное содержание полученных данных (в таблице C_{norm} [wt, %])

Определяется масса всех оксидов входящих в аэрозоль в % соотношении:

$$mAO = A_O/A*\%A\ ;\ mBO = B_O/B*\%B\ ;\ mCO = C_O/C*\%C$$

где: AO, BO, CO – сумма атомных масс химического элемента и кислорода;

A, B, C – атомная масса химического элемента соответственно

A %; B %; C % – процентное содержание химического элемента полученного спектральным анализом. Рассчитывается сумма всех масс оксидов:

$$Sum1 = mAO + mBO + mCO$$

где: mAO; mBO; mCO - масса оксидов

Искомое расчетное оксидное содержание элементов определяется по формуле:

$$rAO = mAO*100/Sum1\ ;\ rBO = mBO*100/Sum1\ ;\ rCO = mCO*100/Sum1$$

rAO; rBO; rCO – расчётное оксидное содержание

Для определения оксидного химического состава шлаковых корок и сварочного флюса используется аналогичная методика.

Заключение: исходя из представленных выше методов и методик, составлена обобщенная таблица, в которой отображены методы и методики с используемым оборудование и объектом исследования (таблица 2.3).

Таблица 2.3

Методики исследования

Методы и методики исследования	**Оборудование**	**Объект исследования**
Петрография	петрографический микроскоп Nikon Eclipse E 600 POL	Флюс, шлак
Дифференциальная сканирующая калориметрия	NETZSCH STA 409 PC/PG Luxx и NETZSCH STA 449C Jupiter с газовой камерой	Флюс, шлак
Дилатометрия	NETZSCH DIL 402C	Флюс, шлак, осн. металл
Растровая электронная микроскопия	микроскоп HITACHI S-3400N, микроскоп Carl Zeiss EVO50 XVP	Сырье, Флюс, шлак, металл, сварочные аэрозоли, немет. включения
Рентгеноспектральный микрозондовый анализ	Q150T ES, HITACHI S-3400N, Carl Zeiss EVO50 XVP	Сырье, флюс, шлак, металл, сварочные аэрозоли
Рентгенофазовый анализ	Shimadzu XRD-6000	Сырье
Силикатный анализ	ГОСТами 2642.0-86 – 2642.15-97	Сырье
Методика дробления	FRITSCH puloerisette, шаровая мельница с горизонтальной осью вращения	Сырье
Методика плавки	графитовый тигель, электрод, МАГМА 315, ВДУ 506	Шихта
Лазерное гранулирование	графитовый электрод, МАГМА 315	Шихта
Лазерный гранулометрический анализ	Mastersizer 2000	Сырье
Ситовый анализ	сита по ГОСТ 6613-86	Сырье
Металлография	микроскоп МИМ-8, Видео-Тест Металл, ГОСТ 1778-70	Металл, немет. включения
Определение твердости	твердомер ТК-2М, ГОСТ 9012-59, ГОСТ 8.062-85	Металл, флюс
Испытания на растяжение	Zwick Z250 (250N5A), ГОСТ 6996-66	Металл
Испытания на изгиб	ГОСТ 6996-66	Металл
Испытания на ударную вязкость	маятниковый копер MFL 450, ГОСТ 6996-66	Металл
Лазерное просвечивание коллоидного раствора	анализатор Zetasizer Nano Z	Сварочные аэрозоли

Глава 3. Мониторинг пригодности и доступности сырьевых и техногенных ресурсов Урала и Пермского края для производства сварочных материалов

В третьей главе представлен мониторинг пригодности и доступности габброидных комплексов Урала для производства сварочных материалов. Рассмотрена пригодность и доступность габбро-диабаза и горнблендита Ломовского и Первоуральского месторождений, техногенных образований горнопромышленного комплекса Урала в качестве компонентов электродных покрытий и сварочных флюсов для одного из приоритетных направлений программы в стратегии социально-экономического развития Пермского края. Основные результаты диссертационного исследования по третьей главе опубликованы в [77, 79, 84, 87, 88, 90-92].

3.1 Последовательность исследований по применимости шлаковой основы для разработки сварочных материалов из минерального сырья Урала

Основной задачей диссертационной работы в мониторинге пригодности и доступности минерального сырья Урала для ресурсосберегающей технологии производства сварочных материалов является составление модернизированной схемы последовательности исследований по применимости минерального сырья и техногенных образований Урала от оценки доступности и пригодности месторождений до технологических характеристик наплавленного металла. Для решения поставленной задачи составлена поэтапная блок-схема согласованная перечнем требований петрургического сырья (рис. 3.1), где решались следующие задачи:

- поиск и изыскание новых минеральных ресурсов Уральского региона ранее не используемых в производстве сварочных материалов, построение сопоставительного анализа минерально-сырьевой с имеющейся базой в производстве сварочных материалов;

- проведение оценки пригодности и доступности минерального сырья Уральского региона в производстве покрытых электродов, сварочных флюсов и порошковой проволоки;

- проведение оценки сварочно-технологических характеристик сварочных материалов и сварных соединений.

Модернизация ранее известных схем исследования применимости минерального сырья в частности в горном производстве отличается тем, что сырье имеет больше требований для изготовления сварочных материалов и не достаточно знать только химический состав, объем и распределение горного массива. Кроме того, последовательность исследования пригодности сырья для отечественной сварочной отрасли модернизирована автором и современными

методами, которые частично используются для контроля минерального сырья и сварочных материалов за рубежом. Результатами представленной блок-схемы является как доступное и пригодное минеральное нерудное сырье в виде компонентов шихты, так и шлаковые основы сварочных материалов.

Рис. 3.1. Последовательность исследований по применимости шлаковой основы для разработки сварочных материалов из минерального сырья Урала [77]

3.2 Минералого-петрографическая характеристика природных и техногенных ресурсов Урала

Ежегодно предприятия горно-металлургического комплекса в результате своей основной деятельности образуют вторичные техногенные минеральные ресурсы, причисляемые к отходам. Данный ресурс подвергается утилизации и переработке, однако, методы, используемые в настоящее время малоэффективны, так как позволяют переработать лишь 20% от образующихся объемов [78]. Однако данный вид ресурсов может использоваться для производства сварочных материалов. Поэтому решение проблемы переработки природных и техногенных ресурсов, совмещенное с возможностью получения из них востребованных изделий, например сварочных материалов, а так же проведение исследований для разработки предложений по организации на Урале и Предуралье самостоятельного или сопутствующего металлургического и петрургического производства является актуальным. Комплекс мероприятий по исследованию и разработке сварочных материалов из ресурсов Западного Урала входит в программу социально-экономического развития Пермского края по улучшению природопользования и инфраструктуры края.

На Урале выражены габброиды: габбро-диабазы, горнблендиты и техногенные отходы из них в результате производства щебня (отсевы), которые представляют собой многочисленные интрузивные тела (дайки). По химическому составу (табл. 3.1), физико-механическим свойствам, литологии и петрографии габброиды всех даек практически однотипны, что обеспечивает заранее более стабильный химический состав шихты.

Таблица 3.1

Силикатный анализ габброидов Урала по ГОСТ 2642.0-86 – 2642.15-97 [79]

Материал	Содержание компонентов, %											
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$FeO + Fe_2O_3$	MnO	MgO	CaO	$K_2O + Na_2O$	Cr_2O_3	CaF_2	$S_{общ}$	п.п.п.
габбро-диабаз (отсевы)	48,6	4,4	12,4	8,6	0,2	3,7	8,3	3,5	-	-	<0,03	3,2
горнблендит (отсевы)	47,3	2,3	12,5	14,3	-	8,3	9,5	2,1	0,5	-	-	3,2

*п.п.п – потери при прокаливании

По результатам силикатного анализа табл.3.1 габбро-диабазы Пермского края обладают низким содержанием примесей серы и фосфора, общее содержание серы составляет менее 0,03% от общего содержание элементов в породе. В ГОСТ 9087-81 «флюсы плавленые сварочные» указано, что содержание серы на все сварочные флюсы находится в пределах 0,05-0,12%, то исследуемое сырье обладает очень низким содержанием примеси, такой как сера. Содержание фосфора в виде оксида фосфора составляет 0,47%.

Помимо этого эти горные породы обладают благоприятным химическим составом для сварочных флюсов на оксидносиликатной основе с содержанием 47,3-48,6% диоксида кремния, а так же для сварочных флюсов на алюмосиликатной основе и оксида кальция.

В качестве объектов исследования рассматриваются – горнблендитовая порода (Урал) и образцы проб базальтоидного и габброидного сырья (Предуралье). На рис. 3.2. представлены геологические образцы габбро-диабазов с Ломовского месторождения. Как видно, минералы распределены по всей структуре образца равномерно, мелкими фракциями. Геологические образцы подтверждают равномерность структуры и минералогического состава по основному залеганию горной породы в месторождении.

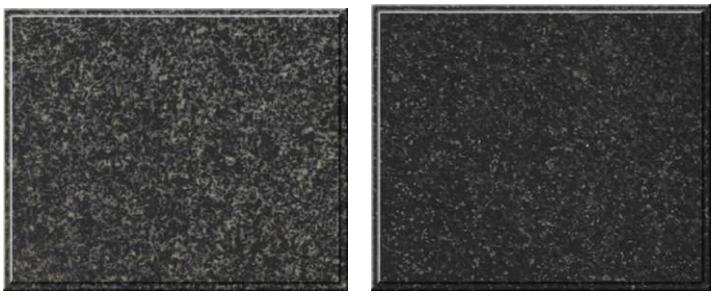


Рис. 3.2. Геологические образцы габбро-диабазов Ломовского месторождения [80]

Проведенный петрографический анализ отсевов габброидов подтвердил петрографические разведданные «Пермгеолнеруд» и «ГЕОЛАЙН» (рис. 3.3, а).

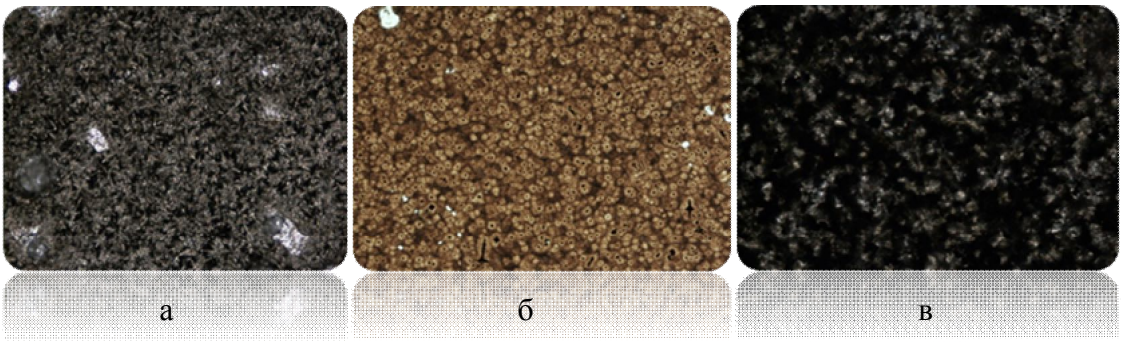


Рис. 3.3. Петрографический анализ горных пород Урала: а – габбро, х200; б – горнблендита, х200; в – базальтоидной группы, х200

Как видно, минералы распределены по всей структуре образца равномерно, мелкими фракциями. Геологические образцы подтверждают равномерность структуры и минералогического состава по основному залеганию горной породы в месторождении. Характерной особенностью габбро-диабазов является наличие кристаллов плагиоклаза на алюмосиликатной основе. Образцы горнблендита обладают мелкозернистой структурой выраженной минералами, имеющие, помимо алюмосиликатной основы, оксиды магния. Образцам базальтоидного типа (рис. 3.3, в) характерна равномерная порфировая структура. Вкрапленники представлены кристаллами оливина и плагиоклаза, также встречаются характерные оливин плагиоклазовые сростки.

По результатам силикатного анализа можно сказать, что химический состав отсевов габброидной и базальтоидной групп Урала соответствует всем требованиям технологии производства сварочных материалов (все необходимые элементы, низкое содержание вредных примесей). В дополнение по результатам петрографического анализа можно сделать вывод о равномерности структуры и как следствие распределения химического состава по горной породе.

3.3 Оценка пригодности и доступности природных и техногенных ресурсов Урала для производства сварочных материалов

Одним из важных факторов для производства сварочных материалов и основной критерий применимости минерального сырья для сварочной отрасли - однородность месторождений по химическому составу, по минеральному составу, по механическим и другим физико-химическим свойствам. Многие предприятия по изготовлению сварочных материалов в

период перестройки на территории Пермского края и Урала в целом закрылось по причине отсутствия надлежащего входного и выходного контроля сырья, ведь в сварочной отрасли нет такого термина как однородность месторождения исходного сырья. Требуется и контролировать каждый раз сырье перед изготовлением материалов и знать, что не потребуется обогащение и дополнительные затраты на требуемый химический состав сырья. Это достигается хорошо переплавкой и тем самым усреднением химического состава, что делает его более стабильным для плавленых флюсов.

На основании исследований свойств и составов минерального сырья и техногенных образований Уральского региона определен набор характеристик, обеспечивающих принципиальную возможность применения указанных компонентов в качестве шихты основы сварочных материалов. Установлен коэффициент однородности месторождений, который рассчитывается из максимального и минимального отклонения химического состава геологических образцов породы в дайках и месторождениях. И самым минимальным, и следовательно, лучшим коэффициентом однородности из большинства геолого-разведанных месторождений Урала (более 40 даек по Пермскому краю и Свердловской области, более 10 Республики Башкортостан, несколько даек Курганской, Челябинской областей и др.) обладают несколько месторождений, а именно Ломовское (п. Теплая гора, Пермский край), Первоуральское (г.Первоуральск, Свердловская область) и следовательно техногенные образования камнелитейного производства (Первоуральского завода горного оборудования) (табл. 3.2).

Расчет коэффициента однородности откорректирован из диссертации Кора И.М. «Литология и возможности использования вскрышных пород Латненского, Лебединского и Стойленского месторождений в качестве полезных ископаемых», где основное назначение его было в расчете кварцевого песка, однако для расчета однородности даек учитываются 7 основных коэффициентов по каждому оксиду:

$$K_{общ}=(K_{SiO2}+K_{TiO2}+K_{Al2O3}+K_{FeO+Fe2O3}+K_{MgO}+K_{CaO}+K_{K2O+Na2O})/\sum K$$

$$K_n=max(\%)/min(\%)$$

где $K_{общ}$ – обобщенный коэффициент однородности месторождения, K_n – коэффициент однородности по каждому оксиду. $\sum K$ - сумма коэффициентов K_n.

Необходимо так же учесть и максимальное и минимальное отклонение состава по таким оксидам как SiO_2, Al_2O_3, $FeO+Fe_2O_3$, MgO, CaO, K_2O+Na_2O. Из соображений разброса оксидного химического состава шлаковой основы сварочных материалов и последствий на сварочно-технологические свойств и качество формирования сварного шва, K_n этих оксидов не должен превышать 2-2,5. а общий коэффициент однородности 1,5. Кроме того, к шихте сварочных материалов предъявляется требование низкого содержания оксидов железа, поэтому,

ориентировочно, для даек габброидной группы содержание оксидов $FeO+Fe_2O_3$ не должно превышать 15 мас. %. Эти и предыдущие данные подтверждаются стыковыми испытаниями плавки различных даек пород и последующей сваркой под шлаковыми основами.

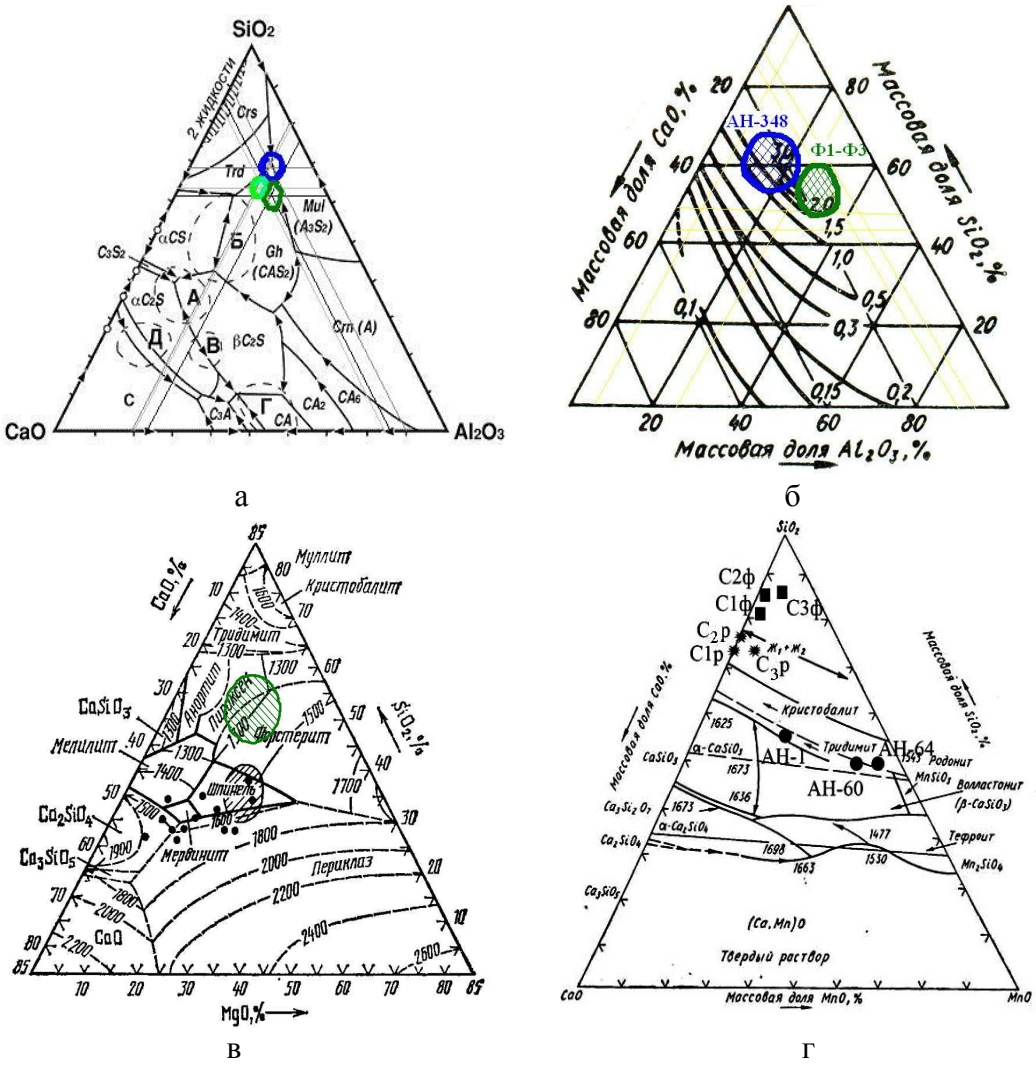
Таблица 3.2

Мониторинг природных и техногенных образований Урала для разработки шлаковой основы в производстве сварочных материалов

Месторождение	Степень одно-родности	Оксидный химический состав, мас. %											
		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$FeO+Fe_2O_3$	MnO	MgO	CaO	K_2O Na_2O	Cr_2O_3	P_2O_5	S	CO_2
Сарановское (п. Сараны)	6,48	42,8-50,1	0,1-0,3	14,5-29,2	1,2-8,8	<0,1	1,6-15,8	7,2-16,2	0,4-7,9	0-0,1	<0,1	<0,01	<3,0
Шакюревский массив (п. Косью)	3,65	41,2-52,3	0,3-1,8	10,3-19,0	4,9-21,0	0,1-0,2	6,6-19,5	5,6-12,5	0,8-5,6	0-0,1	<0,6	<0,01	<1,5
Массив г. Ночник	2,46	46,7-51,3	0,3-1,5	12,1-17,0	7,7-16,9	<0,2	4,4-9,2	8,1-14,2	1,0-3,7	-	<0,1	-	-
Габбродолериты Усьвинского комплекса (Вост.)	11,00	43,6-52,6	0,4-3,4	8,1-18,1	3,8-26,3	<0,3	2,2-18,2	1,3-13,7	0,2-7,3	<0,3	<2,8	<0,3	<4,6
Ломовское (п. Теплая гора)	1,19	46,6-48,6	3,0-4,4	12,4-13,3	8,6-13,3	0,1-0,2	3,7-4,2	8,3-8,5	3,5-3,7	-	<0,6	<0,03	-
Трахидолериты Усьвинского комплекса (Восточный пояс)	3,09	45,6-51,3	1,2-2,7	8,6-17,3	7,9-16,9	0,1-0,2	4,8-8,2	4,8-10,9	1,1-11,2	-	<0,4	<0,3	<3,6
Первоуральское (г. Первоуральск)	1,49	43,6-49,5	1,6-2,6	11,7-13,5	9,8-15,0	-	7,5-9,1	9,0-10,6	1,0-2,5	<0,5	-	<0,03	-
Пикриты Верхнекойв. массива	1,97	40,1-43,9	0,9-1,6	4,0-7,2	10,0-16,2	0,16-0,2	20,0-27,5	1,4-7,2	<0,4	-	<0,4	<0,02	<0,2
Метадолериты Кусьинского массива	2,56	44,1-51,5	1,1-2,8	13,2-16,7	5,5-18,7	0,1-0,2	2,9-9,0	4,0-14,8	1,9-5,3	-	<0,9	-	<0,3
Монцогаббро (Хмелевской массив)	2,09	37,2-44,8	3,0-5,5	8,9-16,6	9,6-24,6	0,2-0,3	4,9-11,0	6,0-10,6	1,8-5,8	-	<1,8	-	-
Дублинский массив	3,81	39,3-49,8	1,7-4,9	6,6-12,7	5,6-47,4	0,2-0,4	1,7-6,9	5,3-10,4	0,7-4,3	-	<1,1	<0,4	<0,7
Журавликский массив	5,03	45,5-55,9	0,7-3,5	11,7-16,5	6,2-25,5	<0,3	3,7-9,3	1,5-12,4	0,7-8,9	-	<1,7	-	-
техногенные образования ПЗГО	-	39,5	0,9	26,4	12,7	-	8,9	6,7	4,3	0,5	-	<0,03	-

На диаграмме состояния $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ отмечены автором габброиды Ломовского, Первоуральского месторождения и других Урал [81]. Все габброиды, как и большинство базальтов имеющие схожий химический состав, находятся ближе к фазовому составу кислых шлаков (рис. 3.4). Для кислых расплавов характерно преобладание стекловидной фазы. Совмещение полей фигуративных точек наиболее распространенных шлаков (А, Б, В, Г) с диаграммой поверхности ликвидуса системы (рис.3.4,а) наглядно показывает их преобладающий фазовый состав. Для кислых шлаков (>40% SiO_2 - поле Б на диаграмме) характерны мелилиты, волластонит, анортит; для основных (поле А) - мелилиты и ортосиликаты; для высокоглиноземистых (поле Д) - алюминаты кальция, а при повышенных

содержаниях MgO - окерманит и шпинель. Предварительная оценка говорит о том, что из исходного сырья и вторичных ресурсов габброидных горных пород Урала будут получены сварочные материалы на кислой основе.



а б в г

Рис. 3.4. Сопоставление областей фигуративных точек:
а – составов основных (А), кислых (Б) шлаков, алюмосиликатных (В) и высокоглиноземистых (Г) системы CaO-Al2O3-SiO2; б – диаграмма вязкости системы CaO-Al2O3-SiO2 1200-1600 °С; в – диаграммы плавкости системы CaO-MgO-SiO2-20% Al2O3; г – системы CaO-SiO2-MnO с габброидами Урала (2)

Система $CaO\text{-}MgO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$ с некоторым приближением соответствует составам флюсов ФЦ-16, ФЦ-16А, АН-47 и АН-15, область №1 этих флюсов лежит между изотермами 1400 и 1500ºС, что приближенна к области габброидов и базальтоидов Урала, 1300-1400 ºС, обладающие благоприятной температурой плавления (рис. 3.4, б). По результатам построения диаграмм состояний шлаковых систем были определены и подтверждены требуемые температуры плавления, основность и температурные поля различных отсевов габброидной и базальтоидной групп Урала для создания из них сварочных материалов. Определена вязкость близкая аналогам 2-2,5 Пуаз, 0,2-0,25 г/(см·с) (рис. 3.4, в).

В ходе обработки результатов рентгенофазового анализа были определены гистограммы таких минералов как альбит $Na(AlSi_3O_8)$, кварц SiO_2, магнетит Fe_3O_4, анортит $Ca(Al_2Si_2O_8)$ и сепиолит $Mg_8(OH)_4Si_{12}O_{30}(H_2O)_{12}$. В основном зафиксированы в габброидах Урала такие силикаты как цепочный $Al(Si_2O_6)$, кольцевой $Na_4(CaFeMn)_2Si_6O_{17}(OHCl)_2$ (эвдиалит), слоистый $(Fe^{2+},Mg,Al,Fe^{3+})_6(Si,Al)_4{\cdot}_{10}(OH,O)_8$ и др.

В таблице 3.2 приведены данные рентгенофазового анализа 6 месторождений габброидов Урала (отсевы габбро-диабаза Ломовского месторождения - №3).

Таблица 3.2

Результаты рентгенофазового анализа габброидов на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD - 6000

№ обр.	Фазовый состав
1	Альбит ($NaAlSi_3O_8$) – основа, клинохлор, Mn_2O_3
2	Кварц (SiO_2) - 50,5 %, альбит ($NaAlSi_3O_8$) - 30,5 %, Fe_2O_3-19%
3	Альбит ($NaAlSi_3O_8$) - основа 28,7 %, кварц (SiO_2) - 6,5 %, анортит ($CaA1_2Si_2O_8$) - 29,15 %, сепиолит – 24,15 %, Fe_3O_4 - возможно 11,5 %
4	Кварц (SiO_2) - 83 %, анортит ($CaAl_2Si_2O_8$) - 9 %, пироксен $(Ca,Fe,Mg)_2Si_2O_6$ - 8 %
5	Клинохлор – основа, альбит, клинозоицид, кварц (SiO_2), содиум магнезиум алюминиум
6	Альбит ($NaAlSi_3O_8$) - 92%, клинохлор - 23%, паргазит - 8%

Рентгеноструктурный анализ позволил установить, что минеральный состав исследованных образцов является однородным, так основа большинства образцов составляет альбит $Na(AlSi_3O_8)$ и кварц SiO_2, то есть сырье представляет собой силикатные породы каркасного типа, относящихся к пироксенам. В результате полученных данных рентгенофазового анализа минерального состава габброидов всех образцов можно сказать, что основа этих горных пород – альбит, кварц, в редких случаях клинохлор, спайность этих минералов по справочным данным совершенная. Альбит плавится с трудом, из-за Na дает желтое натриевое пламя, что говорит о выгорание этого элемента [82].

Присутствие клинохлора затрудняет плавку, является тугоплавким минералом, поскольку гидрооксид алюмосиликата, однако при переплаве в конечном итоге получаем сложные химические соединения Mg, Fe, Al и Si с кислородом. Клинозоицид $Ca_2(Al,Fe)_3(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$ в габброидах характеризуется хорошей плавкостью, на кривой нагревания имеются два эндотермического прогиба с максимума при температурах 950ºС (дегидрация) и 1200ºС (спекание), при увеличении температуры происходит плавление. Пироксены легко плавятся в стеклообразную структуру [83]. Данные минерального состава говорят о том, что минералы, содержащиеся в исследуемых горных породах, соответствуют по химическому и минеральному составу.

Предполагается, что в процессе переплавки габброидных пород Урала будут образовываться сложные оксидные соединения, благодаря которым будет осуществлено уменьшение окислительной активности оксидов железа, в породе которых содержится до 15 мас. %. Однако, одним из компонентов, который в процессе переплавки образует шпинели с оксидом железа, является хромистая руда. Уже при содержании 1% и более хромистой руды в шлаковой основе из горнблендита образуются шпинели $MgFeCr_2O_3$, однако экономически целесообразно вводить до 3 % хромистой руды, т.к. этот компонент является дорогостоящим (рис. 3.5). Для подтверждения составов шлаковой основы необходимы данные по шлаковой корке, её отделимости после сварки и химического состав наплавленного металла.

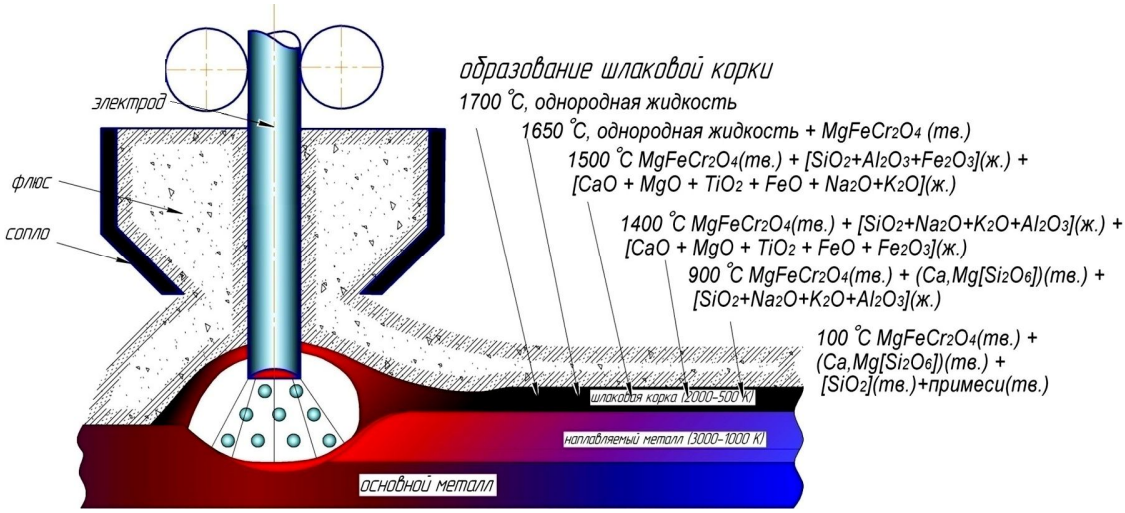
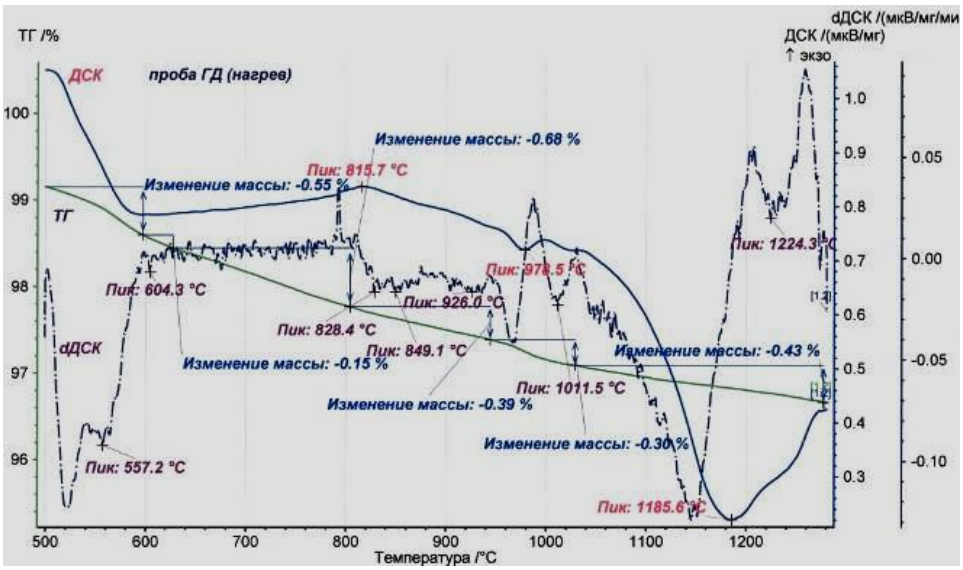


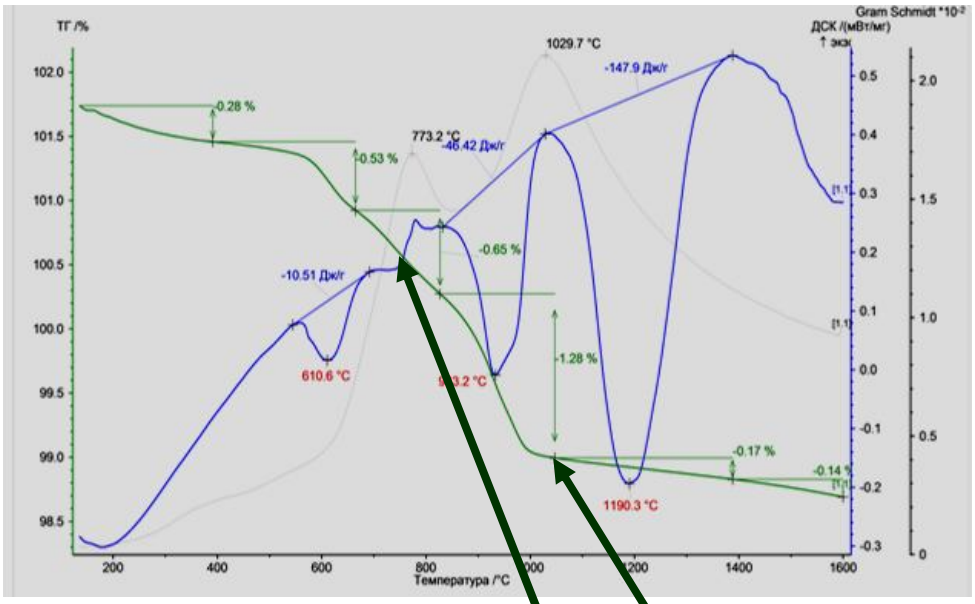
Рис. 3.5. Взаимодействия компонентов шлаковой основы сварочных материалов в процессе затвердевания шлаковой корки

Изучены шихты из горных пород и техногенных образований горнодобывающего производства Урала с жидким стеклом методом термического анализа: исследованию был подвергнут образец габбро-диабаза из отсевов Ломовского месторождения, а так же комбинация его с жидким стеклом. Для проведения аналогии полученных теплофизических и химических процессов был подвергнут термическому анализу образец электродного покрытия ESAB OK-76. Тип: основной. Марка электродов выбрана, исходя из типа с низким содержанием примесей и водорода, что обеспечивает заранее точные результаты экспериментов и позволяет зафиксировать пик разложения карбонатов.

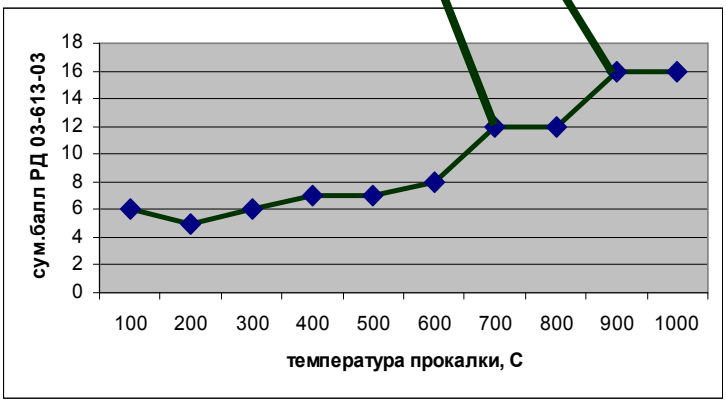
Первым этапом исследования было изучение при медленном нагреве. температурный диапазон испытания 20-1300 °C при нагреве и 1300-600 °C при охлаждении (рис.3.6, а) [84]. Температура солидуса: температура стеклования - начало 1163°C, середина 1186°C, конец 1208°C, кристаллизация - 1234°C, температура ликвидуса - 1350°C. Вывод исходя из температур - короткий флюс.



а



б



в

Рис. 3.6. Термограмма получена: а - при скорости нагрева 30 °С/мин; б - при скорости нагрева 50 °С/мин; в – зависимость температуры прокалки от сварочно-технологических свойств

Пики при температуре 557 и 604 °С фиксируют процессы поглощения тепла, которые сопровождаются разрушением структуры слоистого силиката $(Fe^{2+},Mg,Al,Fe^{3+})_6(Si,Al)_4{\cdot}_{10}(OH,O)_8$. При температуре 816 °С было зафиксировано изменение ДСК с экзотермическим эффектом с широким интервалом. Одновременно с этим эффектом было зафиксировано изменение массы на 0,68 %, это позволяет объяснить данный процесс, как термическое разложение и удаление связанных летучих элементов из материала. При температуре 1112 °С зафиксировано разрушение цепочного силиката $Al(Si_2O_6)$. Пики при температуре 1186 и 1224 °С фиксируют момент разрушения кристаллических минеральных соединений $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ и $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$. Данная последовательность описывает поэтапные процессы разрушения химических связей в структурных составляющих, сопровождающееся их разложением на более простые минеральные соединения с выделением энергии, определен минимальный уровень температуры плавления сырья равный 1150 °С, что соответствует температуре плавления сварочных материалов.

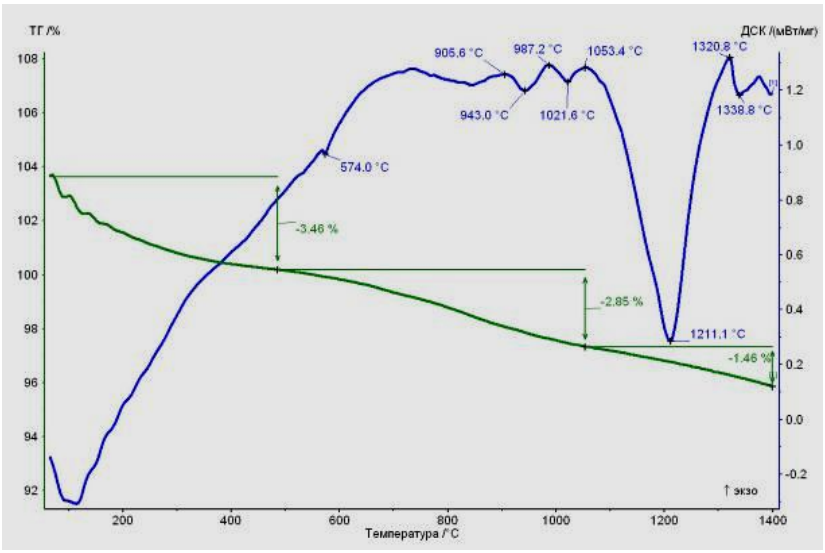
На следующем этапе исследований термический анализ с газовым анализатором был проведен на скорости нагрева 50 °С/мин в интервале температур 20-1600 °С (рис.3.6,б). Согласно полученным данным, газовая фаза, выделившаяся при нагреве образца, содержит малую долю сульфидов и паров водорода. В результате нагрева суммарная потеря веса образца составила 3,05 %, из которых на долю летучих пришлось 0,98 % от общей массы образца, а значит, имеют минимальное воздействие на атмосферу дуги и состояние шва при сварке.

Выделение летучих соединений произошло дважды, в первый раз при температуре 773°С, а второй раз при температуре 1029 °С. Сопоставив эти результаты с результатами полученными на медленных скоростях нагрева обнаружено, что выделению газа при 773°С соответствует моменту разложения слоистого силиката $(Fe^{2+},Mg,Al,Fe^{3+})_6(Si,Al)_4{\cdot}_{10}(OH,O)_8$, а в момент при 1029 °С соответствует разложению $Na_4(CaFeMn)_2Si_6O_{17}(OHCl)_2$. Это косвенно подтверждает, что выделаются летучие соединения именно водородного состава. Остальные пики подтверждают сходимость результатов термического анализа.

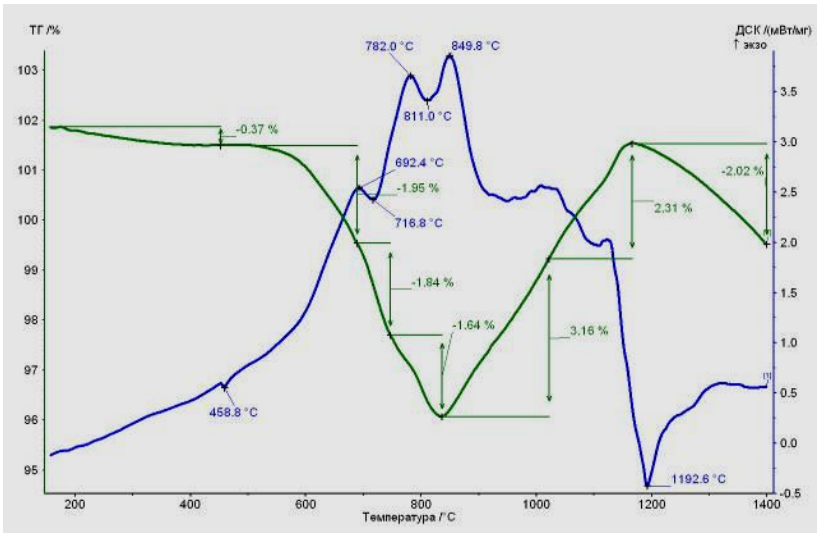
Отсутствие, каких либо пиков на диаграмме охлаждения, свидетельствует о том, что все нестабильные соединения разлагаются под воздействием температуры или переходят в более стабильное состояние при плавлении, структура материала упорядочивается и упрощается, что характерно для образования пироксеновой структуры [85]. Проблему гидрооксидов можно решить, если перед изготовлением шихты для электродного покрытия, предварительно прокалить при 900 °С в течение 3 ч, либо переплавить, так как по диаграммам установлено что сложные соединения, разлагаясь при охлаждении в материале, уже не образуются вновь.

Были проведены исследования влияния гидрооксидов зарегистрированных при 773 и 950 °С на сварочно-технологические свойства. Прокалив габбро-диабаз как сварочный флюс при 300 °С дуга нестабильна при наплавке, шипение, неравномерный шов, 400-600 °С тоже самое, при 700 °С заметное улучшение, а при 900 °С хорошие сварочно-технологические свойства шва, не ниже 4 балла по РД 03-613, что подтверждает результаты термического анализа.

Немаловажно провести исследования взаимодействия шихты из техногенных образований горного производства с жидким стеклом, поскольку это один из основных реагентов, содержащих в своем составе водород [86].



а



б

Рис. 3.7. Термограмма нагрева: а - шихты габбро-диабаза с жидким стеклом со скоростью 50 °С/мин; б - электродного покрытия ОК-76 фирмы ESAB (300 °С/мин)

Термическому анализу были подвергнуты отсевы габбро-диабаза Ломовского месторождения с связующим жидким стеклом в диапазоне 20 - 1400 °С (рис. 3.7, а). Пики в интервале температур 500-1100 °С, а именно 905,6 °С, 943 °С, 987,2 °С, 1021,6 °С и 1053,4 °С,

соответствуют пикам на рис. 3.6 без подшихтовки жидкого стекла, однако экзо- и эндотермические процессы в исследуемых пиках не сильно выражены. В интервале температур 500-1100 °С представлены сложные тепловые эффекты, однако в обоих случаях совпадают реакции в пиках 574 °С, 773,2 °С и 1029,7 °С, что соответствует выше исследуемому разложению силикатов. Термограмма подтверждает, что влияние жидкого стекла на процессы протекающие выше 600 °С минеральных образований незначительно.

В интервале температур до 850 °С реакцию образования новой фазы - перовскита можно выразить уравнением: $CaCO_3+TiO_2 \rightarrow CaTiO_3+CO_2$. Реакция сопровождается на этом промежутке температур эндотермическим эффектом, где и происходит основная потеря массы из-за разложения мрамора в электродном покрытии. Было установлено и подтверждено, что если базовую шихту из отсевов габбро-диабаза переплавленную в процессе термического анализа до температур 1400-1600 °С смешать с раствором жидкого стекла, то экзо- и эндотермические эффекты при термическом анализе будут отсутствовать, либо пологими и незначительными.

Таким образом, получена прогнозируемая оценка пригодности и теплофизическая и физико-химическая характеристика габброидов Урала в ресурсосберегающем производстве сварочных материалов. Подтверждено, что сырье имеет требуемую температуру плавления, минимальное выделение газовой составляющей, определена температура прокаливания сырья по температуре разложения сложных гидроксидных групп. Этот показатель позволяет рекомендовать прокаливать сырье перед плавлением до 600 ºС [87].

Пермский край характеризуется большим разнообразием природных условий и ресурсов. Территория области отнесена к двум крупным физико-географическим комплексам: Русской равнине (80 %) и горному Уралу (20 %). Базальтоиды и габброиды Пермского края располагаются в виде свит, комплексов, массивов или участками. К глубинным изверженным породам габброидной группы на территории Пермского края отнесены дайки габбро-диабазов (23 участка) и обнажение тешенита (1 участок). К излившимся изверженным породам отнесены граносиениты Троицкого массива и обнажения пикритового порфирита.

На рис. 3.8. показаны основные месторождения габброидов Пермского края. Все месторождения габброидов и базальтов привязаны к поселкам, или железнодорожным станциям, это говорит о том, что имеются пути подхода к ним, следовательно, ко многим месторождениям не требуется прокладывать дороги для транспортировки минерального сырья, что говорит о доступности горных пород Пермского края для производства сварочных материалов.

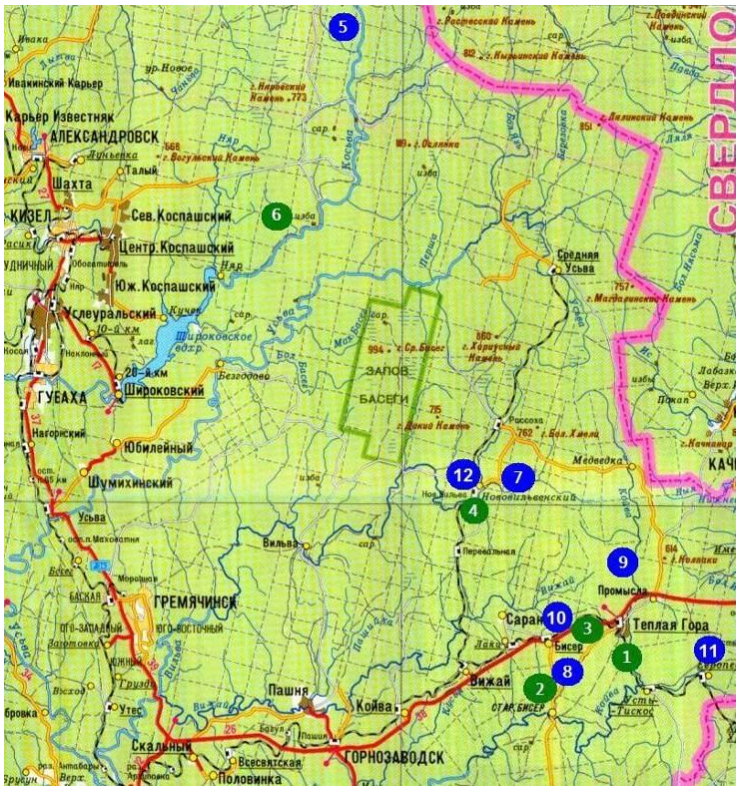


Рис. 3.8. Месторождения габброидов Пермского края: 1-3,6 – действующие или предварительно изученные буровыми и горными работами, 5,7-12 – обнажения и проявления, имеющие перспективы для реализации. 1) Ломовское месторождение габбро-диабазов. 2) Ольховская дайка габбро-диабазов. 3) Ново-Бисерская дайка габбро-диабазов. 4) Ново-Вильвенская дайка габбро-диабазов. 5) Участок щелочных габброидов (тешенитов) "Южная Ветка". 6) Троицкое месторождение граносиенитов. 7) Обнажение "Мелкое" (пикритовые порфириты). 8) Бисерская дайка габбро-диабазов. 9) Участок "Большая Шалдинга". 10) Вижайская дайка габбро - диабазов. 11) Северная дайка габбро - диабазов участка "Европейский". 12) Дайка габбро - диабазов "Мясной камень" [88]

Ранее упоминалось, что в Уральском регионе распространены габбро-диабазы, которые представляют собой многочисленные интрузивные тела (дайки). По большинству из них произведено изучение химического состава, физико-механических свойств, и блочности камня, подсчитаны ориентировочные запасы. Дайки габбро-диабазов, как правило, хорошо выражены в рельефе в виде гористых высот, возвышающихся над окружающейся местностью. Дайки имеют линзовидную форму в плане и вытянуты на расстоянии 1-2 км, реже менее. Ширина (мощность) даек колеблется от 80 до 320 м, составляя в среднем 150 метров [89].

Характерной особенностью даек габбро-диабазов является наличие на их склонах крупноглыбовых развалов (курумов), т.е. практически готовых блоков. Добыча этих блоков будет заключена в разборке курумов, отгрузке и транспортировке блоков на камнерезный завод или сразу на завод по производству сварочных материалов, где будет осуществлена резка, дробление, просеивание и сушка габбро-диабазов с последующими операциями.

Если говорить об отдельном регионе, Пермский край насчитывает около десятка крупных ТЭС и ГРЭС, которые снабжают города и предприятия по всей территории. Это

Березниковская ТЭЦ-2, 4, 10, Кизеловская ГРЭС-3, Закамская ТЭЦ-5, Пермская ТЭЦ-6, 9, 13, Широковская ГЭС-7 и др. Снабжения электричеством добычу габбро-диабазов и производство сварочных материалов можно легко достигнуть, используя ТЭЦ Перми, п. Широковского, или же Камской ГЭС. В Пермском крае доступность месторождений габброидной и базальтовой группы горных пород достаточная для добычи и транспортировки минерального сырья для производства сварочных материалов, все месторождения находятся вблизи населенных пунктов или железнодорожных станций.

Кроме того, первоначальные проекты производства сварочных электродов и флюсов дают экономическую целесообразность реализации в Пермском крае и на Урале в целом [90-92]. Первоначально оценена пригодность, совмещая однотипность применяемых в сварочном производстве компонентов и разновидностей минералов базальтовой и габброидной групп горных пород, а так же показана сходимость, но и недостаточность этого способа оценки.

Минеральный и химический состав габброидов и базальтоидов Уральского региона схож с минеральным сырьем для производства сварочных материалов, например кварц габбро и кварцевый песок как традиционный компонент шихты, ильменит, магнетит, мусковит, оливин базальт и оливинит нетрадиционных компонентов, хромит и хромат и другие. Однако однотипность химического состава минералов горных пород Пермского края не дает полную оценку пригодности для производства сварочных материалов.

Выводы по главе 3

Проведен анализ существующих методик оценки петрургического сырья, выявлены их достоинства и недостатки, определен наиболее полный перечень требований к петрургическому сырью и предложены современные методы оценки для мониторинга пригодности и доступности минерального сырья в ресурсосберегающем производстве сварочных материалов, учитывающие не только аналитические, но и практические способы оценки.

Определена последовательность исследований по применимости шлаковой основы для разработки сварочных материалов из минерального сырья Урала. Выявлено, что химический состав отсевов габброидной и базальтоидной групп Урала соответствует требованиям к шлаковой основы для производства сварочных материалов. В дополнение по результатам петрографии можно сделать вывод о равномерности структуры и как следствие распределения химического состава по горной породе.

На основании исследований свойств и составов минерального сырья и техногенных образований Уральского региона по определенному набору характеристик установлено, что шлаковая основа сварочных материалов из габбро-диабаза Ломовского м/р ($К_{общ}$=1,19, Кп<2, до

15% оксида железа), горнблендита Первоуральского м/р ($К_{общ}$=1,5, $К_{п}$<2, до 15 мас. % оксида железа), и техногенных образований на их базе соответствуют выбранным критериям пригодности. Доступность даек (как экономический показатель) габброидной группы горных пород Ломовского и Первоуральского м/р достаточная для добычи и транспортировки минерального сырья для производства сварочных материалов, месторождения находятся вблизи населенных пунктов и железнодорожных станций.

По результатам построения диаграмм состояний шлаковых систем были определены и подтверждены близкие температуры плавления 1300-1400 °С, вязкость 2-2,5 Пуаз, основность и температурные поля различных отсевов габброидной групп Урала. Получена прогнозируемая оценка пригодности и теплофизическая и физико-химическая характеристика габброидов Урала в разработке шлаковой основы сварочных материалов. Подтверждено, что сырье имеет требуемую температуру плавления 1350 °С, минимальное выделение газовой составляющей 0,98%, определена температура прокаливания сырья по температуре разложения сложных гидроксидных групп (900 °С в течение 3 ч).

Глава 4. Исследование сварочно-технологических, механических, эксплуатационных свойств и характеристик сварочных материалов и сварных соединений

Четвертая глава посвящена исследованию сварочно-технологических свойств сварочных материалов на минеральной основе из сырьевых и вторичных ресурсов Урала, которая включает: разработку электродуговой переработки нерудных горных пород и вторичных ресурсов в синтетические минеральные сплавы; оценку сварочно-технологических свойств, металлографию, петрографию, РЭМ, дилатометрию и химический анализ шлаковых корок, сварочных материалов и сварных соединений. Описывает физические, механические, эксплуатационные и технологические свойства сварочных материалов и сварных соединений на минеральной основе из сырьевых и вторичных ресурсов Урала. По испытаниям на одноосное растяжение, трехточечный изгиб и ударную вязкость образцов сварных швов сваренных под флюсами были получены положительные заключения. Основные результаты по четвертой главе опубликованы в [93-97, 99, 100, 102, 104, 119-122]

4.1 Разработка технологии изготовления сварочных материалов из природных и техногенных ресурсов Урала

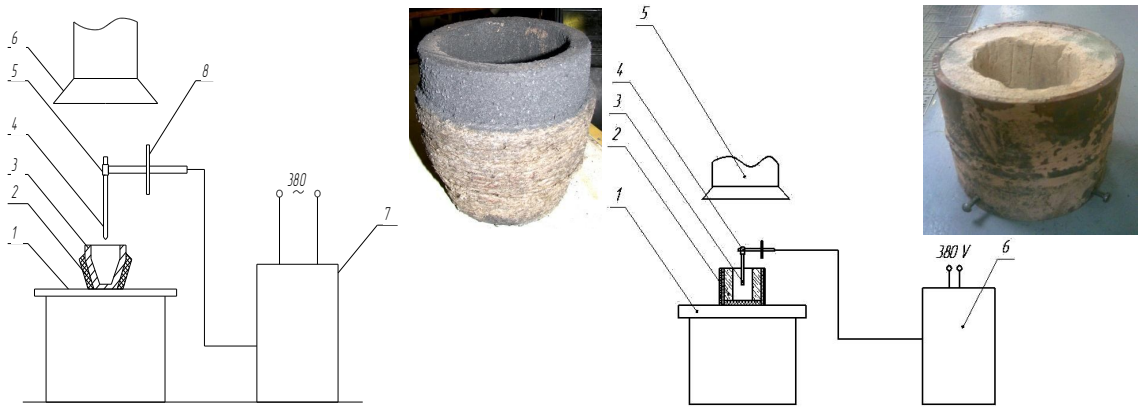
4.1.1 Электродуговая петургическая переработка природных и техногенных образований в монокомпонентные синтетические минеральные сплавы

Характеристика сырья и оборудования для лабораторной переработки нерудных горных пород. Одним из приоритетных направлений в стратегии социально-экономического развития Пермского края по изучению природно-сырьевой базы для получения сварочных материалов является изготовление и исследование сварочных флюсов. Определив ранее, что минеральное сырье по своему химическому составу в различных областях производства (технологии каменного литья) и по технологическим свойствам подходит для производства сварочных плавленых флюсов, необходимо разработать технологию получения флюса в лабораторных условиях. Минеральное и техногенное сырье для электродуговой переработки представлено отсевами горных пород Ломовского и Первоуральского месторождений, базальтовой фиброй в процессе изготовления базальтового волокна и отходы камнелитейного производства.

После переплава габброидных и базальтоидных пород получается однородный расплав, имеющий однородный химический состав, строение, свойства во всем его объеме. Данный

расплав получил название «симинал». Симиналы – шлаковая основа сварочных материалов, полученные в результате сплавления шихтовых материалов, в своем составе содержат оксиды, связанные в сложные соединения. Отличается минимальным содержанием примесей (S и P).

Когда необходимо получать расплав в небольших количествах, наиболее целесообразно использовать дуговые установки для выплавки сварочных плавленых материалов (рис. 4.1, а), так как в твердом состоянии шлак не электропроводен, то для начала процесса зажигают дугу между электродом 4 и графитовым тиглем 3 и подают порошкообразную шихту в зону дуги. После образования жидкого расплава в тигле процесс идет через этот расплав [93, 94].



а б

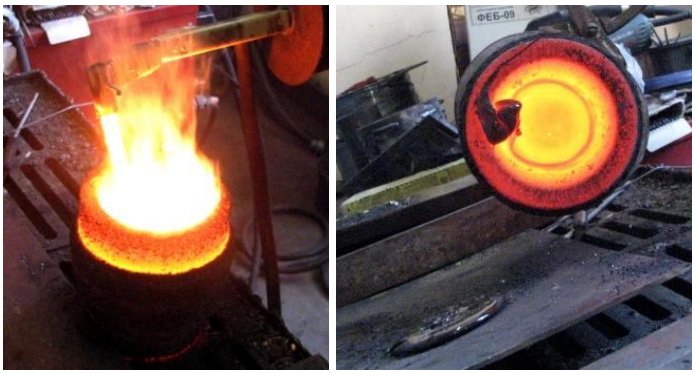
Рис. 4.1. Лабораторная плавка: а - схема флюсоплавильной лабораторной установки: (1-сварочный стол; 2-теплоизоляционный асбестовый кожух тигля; 3-графитовый тигель; 4-электрод; 5-электрододержатель; 6-вытяжной зонт; 7-сварочный трансформатор; 8-защита от теплового излучения); б – с использованием шамотного тигля

Лабораторная установка разработана таким образом, что позволяет плавить на рабочем месте сварщика, сварочное оборудование легко и быстро перенастраивается под режимы плавки, сокращая время на выполнение работы. Лабораторная переплавка минерального сырья и техногенных образований горнодобывающего и перерабатывающего комплекса Урала позволяет получить опытные образцы для проведения сварочно-технологических испытаний. Полученная методика плавки рекомендована для получения сварочных плавленых флюсов из всех магматических горных пород без подшихтовки и с подшихтовкой компонентов различного минерального сырья для придания необходимого химического состава. Процесс лабораторной плавки, представленный на рис. 4.2, режимы и операции плавки описаны в [95].

Режимы плавки зависят от конфигурации тигля, от источника питания, используемого электрода и материала, который плавят, поэтому режимы лабораторной плавки варьируются в широком диапазоне от 50 до 500 А.

Если использовать теплоизоляцию, например как показано на рис. 4.2, а, то время плавки может сократиться в несколько раз (в зависимости от толщины и материала изоляции, от

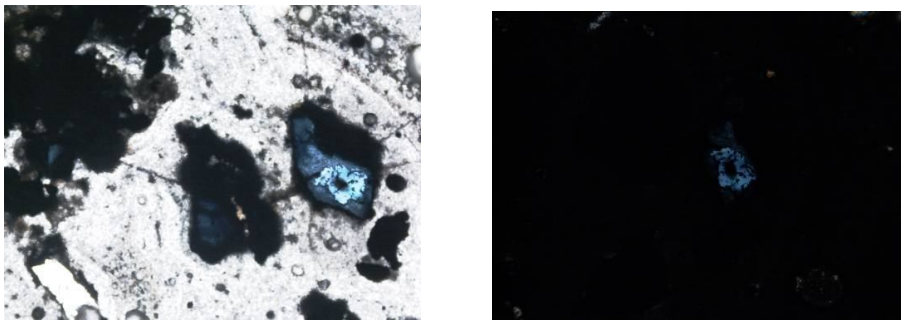
конфигурации тигля и процесса плавки). Время варьируется также в широком диапазоне от 20 до 150 мин.



а б

Рис. 4.2. Получение сварочного плавленого флюса из вторичных ресурсов: а – процесс плавки, б – сухая грануляция

Разработка методики переработки сырья в гранулы с карбидсодержащими добавками. Повышение эффективности изготовления прочных гранул сварочного флюса, содержащие неметаллические компоненты и карбиды является актуальной задачей. Использование в качестве шихты флюса смеси, содержащей неметаллические компоненты и карбиды, позволяет получить гранул на воздухе с возможностью создавать дополнительные среды [96]. Карбиды шихты флюса требуют для расплавления значительно большей энергии, чем неметаллические компоненты, так как карбиды имеют более высокую теплопроводность, способствующую рассеиванию тепловой энергии по всему объему частицы. В результате этого за время воздействия короткого замыкания электрической дугой карбиды не подвергаются полному расплавлению, а растворяются или переходят в естественном виде (состоянии) в расплав флюса (рис. 4.3). Карбиды вводятся с целью оценить эффективность метода по получению прочных гранул и получить определенную восстановительную среду, а не с целью задать те или иные параметры стали с помощью легирования шва.



а б

Рис. 4.3. Петрографический анализ гранул: а - карбиды кремния в проходящем свете (х50), б - карбиды кремния в скрещивающимся свете (х50).

Кремний является одним из наиболее распространенных элементов, содержание которого в земной коре оценивается в 26 %. Карбид кремния также местного производства Пермского абразивного завода. Он не так сильно подвержен окислению в мелкодисперсном состоянии и более доступен и дешевле по сравнению с карбидом титана.

Кремнием легируют стали различного назначения: конструкционные (0,8 – 1,5% Si), инструментальные (1,2 – 1,6% Si), пружинно-ресорные (1,3 – 2,0% Si), жаро- и окалиностойкие (2,0 – 3,0% Si), электротехнические (2,5 – 4,5% Si) и др. Кремний, дегазируя металл, повышает плотность слитка. В тоже время обычно сталь легируют кремнием в сочетании с другими элементами, чаще всего в сочетании с кремнием и марганцем, но обычно не превышает 0,5–0,8 %, т.к. ограниченно раскислительной способностью и соотношением кремний-марганец. Предложенный способ позволяет расширить номенклатуру сварки углеродистых и низколегированных сталей шлаковыми основами для сварочных флюсов из минерального сырья Урала [97].

Предложенный способ имеет отличие от способа Н.А. Козырева, и В.Ф. Игушева, идея которого заключается в добавлении фторуглеродосодержащих добавок в известные плавленые флюсы марок АН-348 и АН-60 [98]. Оба способа позволяют уменьшить общее содержание кислорода и уровень загрязненности металла неметаллическими включениями, как следствие, значительно увеличить комплекс требуемых механических свойств и ударной вязкости сварных соединений, однако второй менее экологичен и ведет к увеличению затрат на дополнительное получение плавленого флюса и последующего плавления углеродосодержащих веществ.

4.1.2 Технология изготовления опрессовкой покрытых электродов

Для исследования применимости минерального сырья и техногенных для создания сварочных материалов из минерального сырья Урала вторым приоритетным направлением в стратегии социально-экономического развития Уральского региона является изготовление и исследование покрытых электродов. Для разработки сварочных электродов на основе минерального сырья Урала было решено использовать габбро-диабазы как основной компонент покрытия. Отсевы габбро-диабаза взяты с северного склона Ломовского месторождения в Горнозаводском районе, после чего осуществлялось дробление породы до фракции 5 мм, далее дробление производилось на шаровой мельнице.

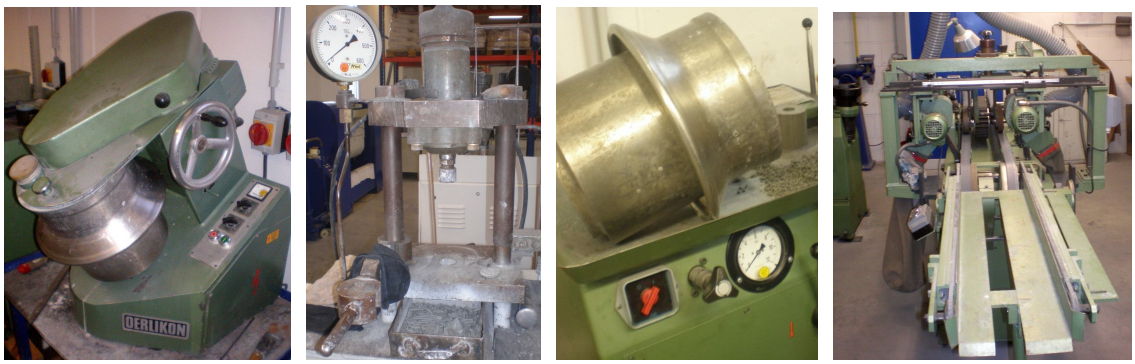
В Университете Ганновера им. Лейбница для получения порошков из габбро-диабазов с целью применения их как компонент шихты в электродном покрытии был осуществлен помол на шаровой мельнице FRITSCH puloerisette до фракции 300 мкм, и для проверки фракционного состава был проведен ситовый анализ (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Масса фракций порошка габбро-диабаза

Тип мельницы	Сита, мкм	Масса, гр.	Процент объема, %
Шаровая мельница с горизонтальной осью вращения	более 400	11	0,93
	400-315	18	1,40
	315-200	74	5,77
	200-63	533	41,57
	менее 63	646	50,39
Шаровая мельница с вертикальной осью вращения FRITSCH	более 400	-	-
	400-315	5	0,62
	315-200	33	3,96
	200-63	322	40,10
	менее 63	443	55,17

Полученный порошок габбро-диабаза на приведенных в таблице мельницах имеет требуемую фракцию для использования его в качестве основы электродного покрытия, Таким образом, ситовый анализ в полной мере позволил определить однородность порошка с отбором необходимой фракции. Параллельно с операциями помола материала и проведения ситового анализа осуществлялась просушка порошка габбро-диабазов на режимах 150 ºС в течение суток. Изготовление покрытых электродов осуществлялось малотоннажным производством и исследованием технологических свойств покрытых электродов методом опрессовки в фирме Kjellberg-Finsterwalde (рис. 4.4).



а б в г

Рис. 4.4. Технологическое оборудование для малотоннажного изготовления покрытых электродов: а – высокоинтенсивный смеситель; б – пресс для получения брикетов; в – пресс для оценки реологических свойств; г – опытная установка для получения покрытых электродов

Изготовление сварочных электродов опрессовкой покрытия проводилось на опытной установке OERLIKON 8050 (рис. 4.4, г). Составы основных типов покрытий представлены в таблице 4.2. Технологические условия изготовления покрытых электродов представлены в табл. 4.3. Разработанные составы шихты электродных покрытий соответствуют основным типам покрытия классификации электродов. Технологические характеристики в процессе изготовления и контроля по 8 покрытиям приведены в таблице 4.2: Р1 – рутиловое, Р2 –

основное, Р3 – кислое, Р4 – монокомпонентное, Р5 – кислое, Р6 – основное, Р7 – целлюлозно-рутиловое, Р8 – плавленое.

Таблица 4.2

Компонентный состав электродных покрытий на основе габбро-диабазов Пермского края, %

№ покрытия / Компоненты	Р1	Р2	Р3	Р4	Р5	Р6	Р7	Р8
Габбро – диабаз	48	45	45	100	60	44	50	-
Рутил	48	-	-	-	-	-	25	15
Ильменит	-	-	30	-	20	-	-	-
Известняк	-	45	-	-	-	30	-	30
Полевой шпат	-	-	-	-	-	10	-	5
Плавиковый шпат	-	10	-	-	-	10	-	15
Плавленые габбро	-	-	-	-	-	-	-	25
Карбоксимелцеллюлоза	-	-	-	-	-	1	-	-
Каолин	-	-	-	-	15	-	-	5
Магнетит	-	-	12	-	-	-	-	-
Гаусманит	-	-	13	-	-	-	-	-
Целлюлоза	-	-	-	-	-	-	20	-
FeMn	4	-	-	-	5	5	5	5
Режим сушки, ºС	120	450	120	120	120	450	120	450

Таблица 4.3

Технологические условия по производству покрытия

№ пок.	Металл. стержни, мм	Вес смеси, кг	Кол-во ж/с, мл	Давление на пластичность, Кр/см^2	Давление в прессе, Кр/см^2	S пок., мм	Цвет покрытия
Р1	3,25/350	2	325	45	230-260	4,85 5,45	темно-коричневый
Р2	3,25/350	2	390	48	190-250	4,85 5,45	серый с оттенком коричневого
Р3	3,25/350	2	300	52	200-400	4,85 5,45	рыжий
Р4	3,25/350	2	500	50	150-300	4,85 5,45	темно-коричневый
Р5	3,25/350	2	480	52	120-150	4,85 5,45	серый
Р6	3,25/350	2	470	52	120-150	4,85 5,45	серо-белый
Р7	3,25/350	2	700	52	180-200	4,85 5,45	серо-зеленый в черную крап.
Р8	3,25/350	2	320	62	180-200	4,85 5,45	серый с синим оттенком

В процессе изготовления покрытых электродов из минерального сырья Урала, а именно габбро-диабаза Ломовского месторождения, определена реология электродообмазочной массы (рис. 4.4, б) и непосредственно в рабочей части пресса при изготовлении электродов (рис. 4.4, г). Установлено, что для электродообмазочной смеси на минеральной основе из отсевов габбро-

диабаза требуемое давление через пресс должно составлять 50-55 Кр/см^2, в случае, если требовалось уменьшить вязкостное давление увеличивали концентрацию жидкого стекла в смесителе. После получения брикетов (рис. 4.4, в) определена реология в рабочем прессе, где достигнутое давление в прессе при изготовлении однокомпонентных покрытых электродов составило 180-200 Кр/см^2, в шихте на основе габбро-диабаза до достижения требуемых технологических свойств давление может достигать 400 Кр/см^2 и более.

Построив кривую течения, т.е. зависимость напряжения сдвига на стенке капилляра τ_w от эффективной скорости сдвига $\gamma_{эф}$, полученный график позволяет определить наличие эффектов скольжения. На рис.4.5 приведены примеры: а) проскальзывание исследуемого материала на стенках капилляра отсутствует; б) скольжение существенно, т.к. для капилляров с различными радиусами своя кривая течения $\tau_w = f(\gamma_{эф})$. Анализ результатов показывает, что получение качественных электродных покрытий возможно при значениях сдвигающихся напряжений $\tau_{СД}$ массы в пределах $2\text{-}4 \cdot 10^4$ Па, предел прочности на разрыв такой обмазочной массы составляет 0,36 - 0,44 кг/см^2.

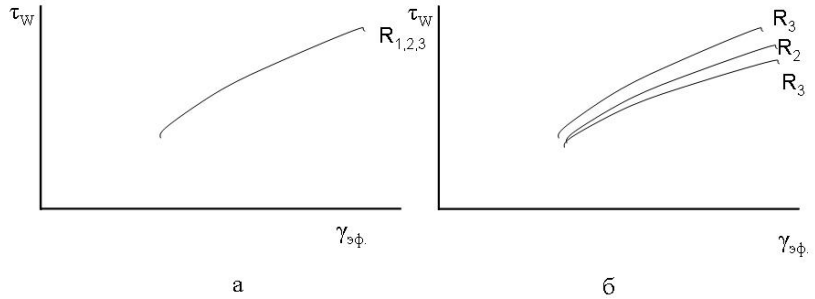


Рис. 4.5. Кривые течения при отсутствии проскальзывания (а) на стенках капилляра и при наличии скольжения (б) [99]

Таким образом, были получены покрытые электроды состава на основе габбро-диабаза и жидкого стекла, а так же комплексная шихта рутилового, целлюлозного, основного и смешанного типа покрытия. Кроме того, проведено исследование и технологических свойств изготовления керамических флюсов методом высокоинтенсивного гранулирования. Для определения рекомендуемых режимов эксплуатации и конструктивных параметров рабочей части лопасти, проведены испытания опытного образца гранулятора периодического действия. Более подробные результаты исследования представлены в [100].

По РД 03-613-03 [101] определено, что покрытые электроды по геометрии состояния поверхности ровные, гладкие, без дефектов (за исключением однокомпонентного покрытия Р4). На определение прочности покрытия по методике ударения электродов с определенной высоты об бетонную поверхность откол покрытия не наблюдался. Таким образом, изготовленные сварочные электроды обладают требуемым качеством по нанесению покрытия,

равномерностью распределения компонентов, отсутствием дефектов, все это говорит о качестве используемого минерального сырья в шихте электродных покрытий.

4.1.3 Технология изготовления плавленых сварочных флюсов

При производстве сварочного флюса необходимо организовать общий производственный поток, представляющий собой параллельно-последовательное выполнение операций. Для этого в соответствующих местах по ходу процесса изготовления флюса проектируются рабочие места и участки. Такой принцип формирования цеха характерен для среднесерийного производства. Проект участка по выплавке флюса был рассчитан на производство 1000 тонн сварочного плавленого флюса в год (рис.4.6).

Сливная яма возле опытной электропечи ПЗГО (рис.4.7, б) была приспособлена под бассейн для грануляции плавки флюса весом не более 5 т, выбраны закрома для сырых материалов и готового флюса с вентиляцией цеха в соответствие как в Украинском Научно-исследовательском трубном институте [123]. Грануляция флюса производится в струе проточной воды. По окончании грануляции корзина с флюсом вынимается с помощью крана и транспортируется в закрома-отстойники.

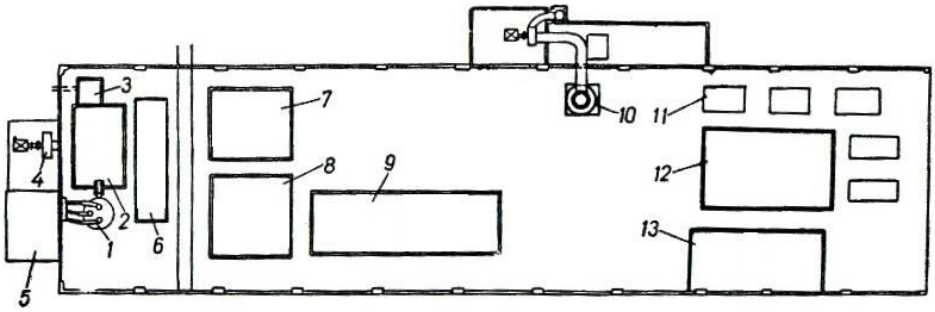
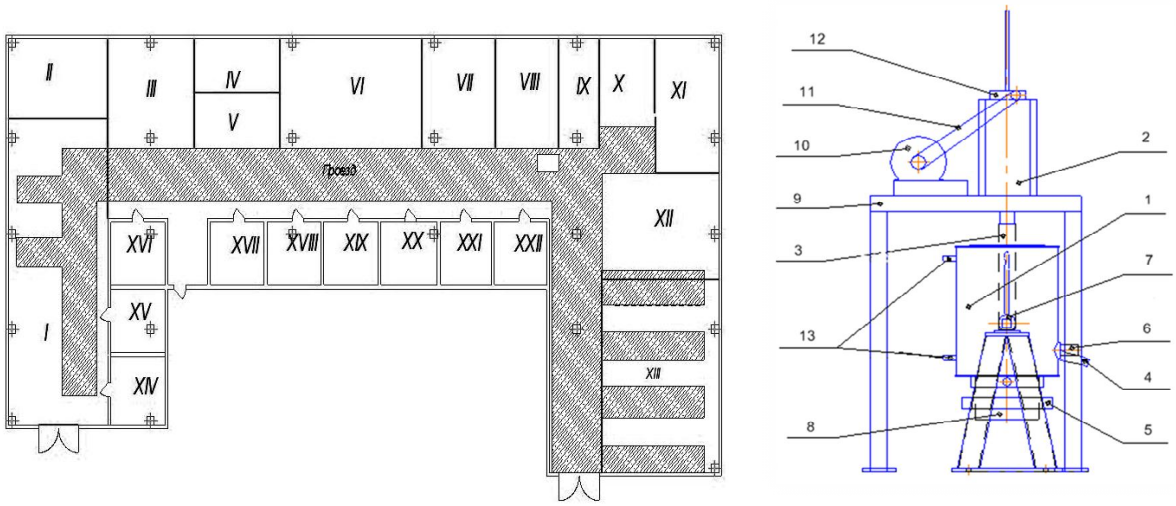


Рис. 4.6. План участка по выплавке и сушке флюса: 1 – электропечь, 2 - бассейн для грануляции флюса, 3 - бассейн для нейтрализации отходящих вод, 4 - вытяжной вентилятор, 5 - печная подстанция, 6 - закрома-отстойники, 7, 13 - закрома для готовой продукции, 8, 9 - закрома для шихтовых материалов и готовой продукции, 10 - стенд с вытяжной вентиляцией для набивки сменных кожухов, 11- электропечь для сушки флюса, 12 - паровая сушилка для флюса

Участок по выплавке и сушке флюса представлен на рис. 4.7, позициями VII и VIII. В нашем случае применяется компоновка цеха со стационарными рабочими местами и продольно-поперечным направлением производственного потока. Такая схема характеризуется тем, что процессы изготовления флюса расположены в параллельно-последовательной схеме в одних и тех же пролётах.

На рабочем месте дробления находится конусная дробилка РУВ-1200, на месте промывки и сушки промывочная камера и сушильные шкафы СМ 50/250-100-ШС. Рабочее

место дозирования и смешивания состоит из бункера дозирования и смесителя СБ-АПМ-1. На участке просеивания находятся блоки из вибросит №0.25 и №2.5 ГОСТ 3826-82. На рабочем месте по упаковке плавленого флюса расположена фасовочная машина МФ-Р. На каждом участке находятся баки для хранения материала. Перемещение флюса по цеху осуществляется с помощью трех кран балок.



а б

Рис. 4.7. Планировка цеха по производству плавленого сварочного флюса и флюсоплавильная печь: а – цех производительностью 1000 т. в год: I – участок складирования исходного материала, II – участок крупного дробления, III – участок промывки, IV – участок сушки, V – участок мелкого дробления, VI – участок смешивания и дозирования, VII – участок выплавки и грануляции, VIII – участок сушки, IX – участок просеивания, X – участок крупного дробления, XI – участок мелкого дробления и просеивания, XII – участок усреднения и упаковки, XIII – участок складирования готовой продукции, XIV – бюро контроля качества, XV – технологическое отделение, XVI – моечное отделение, XVII – помещение для мастеров, XVIII – ремонтное отделение, XIX – помещение для конструкторов и технологов, XX – склад приспособлений, XXI – склад образцов, XXII – бюро контроля качества; б - опытная печь ПЗГО по плавке горных пород (1 - корпус печи, 2 - электрододержатель с системой подъёма и опускания электрода, 3 - верхний электрод, 4 - лётка, 5 - медный токоподвод, 6 - графитовая заглушка, 7 - механизм наклона печи, 8 -нижний электрод, 9 - станина электрододержателя, 10 - электродвигатель, 11 - ременная передача, 12 - редуктор, 13 - система водяного охлаждения

Рассмотренная планировка участка с выбором и размещением оборудования для получения плавленых сварочных флюсов производительностью 1000 тонн в год дает первичное представление для организации производства сварочных материалов на Урале и послужит опорой для этапа получения промышленного образца.

4.2 Оценка сварочно-технологических свойств сварочных материалов предложенного рецептурного состава

4.2.1 Оценка основных показателей сварочно-технологических свойств сварочных материалов

Основываясь на результатах термического анализа, были проведены исследования, где гранулированный флюс из горных пород (габбро-диабаза Ломовского месторождения) прокаливали до температуры 260 ºС, соответствующей температуре прокалки флюсов перед сваркой, по достижению заданной температуры в течение 2 часов. Прокалка производилась в камерных печах сопротивления.

Параметры сварки на автомате А-1416 для пластины, толщиной 15мм (Ст3пс): I = 550А, U = 35В, $V_{СВ}$ = 30м/ч (реальная 29 м/ч шестерни №18 и №42). Чтобы зажечь дугу и произвести сварку под флюсом, гранулированный порошок из габбро-диабазов насыпался в центре пластины, где уже должен будет образовываться сварной шов, зажигание дуги и прекращение сварки производится под флюсом АН-348. Результаты сварки можно увидеть уже по шлаковой корке, образованной под тем или иным материалом (рис. 4.8). Стабильность параметров ухудшилась в области сварки под горными породами, в интервале 550±50 А. Отделимость шлаковой корки удовлетворительная.

Рис. 4.8. Распределение шлаковой корки. Зажигание дуги и завершение наплавки происходило под флюсом АН-348

В результате проведенной сварки под флюсом получили шлаковую неравномерную корку и, следовательно, сварной шов из-за использования разнородных материалов. На самом сварном шве (рис. 4.9.) видно пористый участок в том месте, где были насыпаны горные породы. Это обусловлено тем, что в горных породах содержатся гидраты и другие соединения с водой, которые обычной прокалкой не удаляются из-за сложных химических соединений с

породой. Это так же подтверждается и термическим анализом, где видно, что в породе при нагреве происходит дегидрация, на 3% потери веса пробы до температуры расплавления. При температуре 260 ºС потери массы габбро-диабаза составляют 0,28% от общего веса образца (рис. 3.6,а).

Рис. 4.9. Сварной шов не переплавленными габбро-диабазами Ломовского месторождения, прокаленные при 260 ºС

Решение данной проблемы возможно и без полного переплава горных пород, необходимо только провести прокалку высоких температур, пока не произойдет дегидрация, полностью убирая из породы влагу (900 ºС). Для проведения сварочно-технологических испытаний сварочных материалов (табл. 4.2, 4.4) были подобраны режимы, выбраны свариваемый и наплавочный материалы (табл. 4.5), после чего по РД 03-613-03 была проведена оценка основных сварочно-технологических параметров.

Таблица 4.4

Оксидный состав сварочных флюсов

Сварочный флюс	**Оксидный химический состав, мас. %**										
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	MnO	FeO+ Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O + Na_2O	P_2O_5	Sобщ	CaF_2
UV 418 TT	15		20		-	35		-	-	-	25
АН-348	40-44	-	<6,0	31-38	0,5-2,0	<7,0	<12	-	<0,12 (P)	<0,12	3-6
Шлаковая основа	**Компонентный состав сварочных флюсов, %**										
	Габбро-диабаз		Горнблендит		Кварцевый песок	Хромовая руда		Техн. обр. базальтового волокна		Плавиковый шпат	
№1	100		-		-	-		-		-	
№2	-		100		-	-		-		-	
№3	-		-		-	-		100		-	
№4	-		93		2	3		-		2	

Составы сварочных материалов, например сварочных флюсов - моносоставы на основе только одной горной породы, будь это сырье Ломовского, Первоуральского месторождений или

техногенные отходы камнелитейного производства, куда дополнительно вводят до 7% песок, плавиковый шпат и хромистой руды, обеспечивающее необходимые сварочно-технологические свойства и качественное формирование сварного шва. Поскольку моносоставы оказались близки к областям сварочных плавленых флюсов (рис. 3.4), необходимо уменьшить вязкость, добавив плавикового шпата в небольшом количестве (2 %). Чтобы уменьшить температуру ликвидуса шлаковой основы, а у горнблендита она из-за большего содержания оксида магния выше (1400 ºС), чем у габбро-диабаза (1350 ºС), необходимо ввести кварцевого песка до 2 %. Хромистая руда в шлаковой основе обеспечивает формирование шпинелей с оксидами железа, что уменьшает их окислительную активность. Однако хромистая руда дефицитный и дорогостоящий компонент, хоть и тоже месторождения Урала (Сарановское м/р, Пермский край), ввод его ограничен до 3 %.

После плавки фосфор содержится в плавленом флюсе, если имеется CaO в сырье в виде оксидного соединения, а оксид кальция содержится в исходном сырье до 9,5%, после концентрация может снизиться как в камнелитейном производстве до 6,7%. Однако этого достаточно для получения оксидного соединения $(CaO)_4P_2O_5$ и других сложных оксидных соединений. Доля его участия и взаимодействия в дальнейшем с металлом при сварке резко снижается. Помимо этого надо учитывать, что фосфор в исходном соединение находится хоть и тоже в оксидной форме, но не в столь устойчивом соединении. По данным химического анализа сырья его содержание низкое (до 0,6% P_2O_5) и влияние на химический состав наплавленного металла будет незначительный. Таким образом, предполагать, что фосфора должно быть меньше чем серы, не возможно ввиду изначально низкого содержания серы в породе (S<0,003%).

Таблица 4.5

Условия проведения сварочно-технологических испытаний на стали S235, S=10-15 мм, %

Условия	Характеристика									
1. Химический состав проволоки ОЕ-S2, %	C ≤0,22	Si ≤0,05	Mn ≤0,60	P ≤0,04	S ≤0,05	As ≤0,08	Cr ≤0,30	Cu ≤0,30	N ≤0,008	Ni 0,30
2. Режим сварки под флюсом	I (ток) = 550 А, U (напряжение) = 30 В, V(скорость сварки) = 54 см/мин									
3. Режимы РДС	I = 120 А, U = 22 В, Источник SHARC 420T									

Одним из преимуществ разработанных сварочных флюсов, высококремнистых безмарганцевых однокомпонентных флюсов в том, что они обладают хорошей отделимостью шлаковой корки с поверхности шва. Таким образом, обеспечивается в результате меньшего окислительного действия флюса на твердеющий металл шва, вследствие чего образование окисной пленки на поверхности шва происходит медленнее и сцепление шлака с этой поверхностью затрудняется. Установлено по РД 03-613-03, что наплавочные валики, выполненные под флюсами №1-4, а так же европейским и украинским аналогом UV 418 TT и

АН-348 обладают 4-5 баллом по отделимости шлаковой корки, т.е. отделимость шлаковой корки высокая, отделяется после сварки без дополнительного механического воздействия. Что обеспечивает уровень свариваемости низкоуглеродистых сталей не ниже импортных аналогов, которые в настоящее время занимают более 80% отечественного рынка. Лучшей отделимостью обладает шлаковая основа №4. Качество формирования шва в нижнем положении зависит в основном от подобранных режимов наплавки. Сварные швы, полученные под флюсами габброидной группы, базальтовым флюсом и аналогами обладают 4-5 баллом по качеству формирования шва - валик равномерный, гладкий или мелкочешуйчатый с плавным переходом к основному металлу. Стабильность горения дуги во всех условиях сварки высокая в 5 баллов - спокойно, равномерно горящая дуга без вибрации (мягкое шипение).

Если говорить про покрытые электроды, то наиболее больший интерес по качеству сварного шва вызывают сварочные электроды Р1 и Р8. При оценке сварочно-технологических показателей была выбрана система протоколирования испытания по каждому виду покрытия. Протоколы проведения наплавки с условиями сварки, приведенными в таблице 4.5, представлены в таблице 4.6 и для сравнительной оценки показателей сварочно-технологических свойств использованы в эксперименте электроды Phoenix Grün T, с рутиловым типом покрытия. Для ручной дуговой наплавки на пластины толщиной 10 мм был использован сварочный выпрямитель GTF 551.

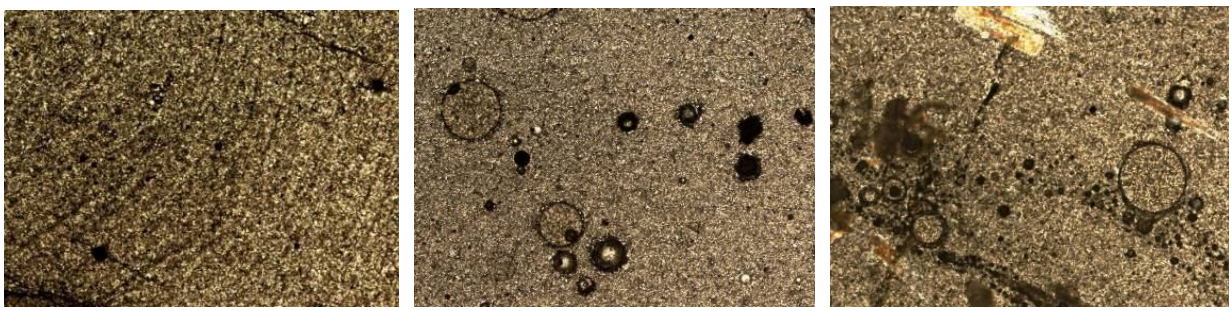
Таблица 4.6

Протоколы наплавки электродами Р1, Р7, Р8 и Phoenix Grün T

Электроды	Р1	Р7	Р8	Phoenix Grün T
форма шва позиция	Наплавка горизонтальная			
Свойства зажигания дуги	хорошие (10), горение дуги (9)	хорошие.(8), горение дуги (9)	хорошие (9), горение дуги (8)	хорошие (10)
Повторное зажигание дуги	хорошее (9)	хорошее (7)	хорошее (8)	хорошее (10)
Форма шлака цвет отделимость	мелкочеш., поверхность гладкая Темносерый с синим оттенком хорошая (9)	гладкая равном. корка, поры на внутренней поверх. Черный с синим оттенком. хорошая (8)	гладкая глянцевая корка, поры на внутренней поверхности. черный. плохая (5)	ровная поверх., мелкая чешуйч. Темно-серый с синим оттенком. хорошая (10)
Форма шва широкий/узкий плоский/ выпуклый Чешуйчатость	10 мм 2,5 мм равномерная	11 мм 2,5 мм равномерная	11 мм 2,5 мм грубая	10-11 мм 1,5 мм равномерная
Колебания дуги	нет (10)	нет (9)	нет (9)	нет (10)
Стабильность горения дуги	хорошая (9)	хорошая (9)	удовлетворительная (7)	хорошая (10)
Разбрызгивание	средний балл 8	средний балл 5	средний балл 7	средний балл 9
Примечания	рутиловое покрытие	целлюл.-рутиловое покрытие	покрытие с минеральным сплавом	рутиловое покрытие

*10-наилучшие положительные показатели, 1-наихудшие.

Петрографический анализ сварочных материалов и шлаковой корки. Сравнительный анализ шлаковых основ и АН-348 (рис. 4.10) показал, что микроструктура полученных однокомпонентных сварочных плавленых флюсов и корок однородная, равномернозернистая, окраска светло-коричневого оттенка. Структура основной массы равномерномикрозернистая, в которую хаотично погружены зерна рудного минерала. Рудный минерал образует правильные изометрические зерна с ровными контурами размером от 0,01 до 0,2 мм. Минеральных агрегатов не обнаружено. Во втором случае, когда сваривали под АН-348 установлено порфировое строение шлаковой корки (рис. 4.10, в), за счет присутствия кристаллов-вкрапленников, между которыми расположена основная масса микрокристаллической структуры. Порфировые вкрапленники (фенокристаллы) составляют 35% общего объема, 33% состоит из слюды (биотита) и 2-3% - рудного минерала, неравномерно распределенного в микрокристаллическом базисе (65 - 70%).



а б в

Рис. 4.10. Петрографический анализ шлаковых корок, х50: а – шлаковая корка габбро-диабаза; б – шлаковая корка (на основе №4), х50; в – шлаковая корка АН-348, х50

Минералогический состав шлаковых корок определен петрографическим анализом (рис.4.10), шлак переплавленного однокомпонентного флюса из габбро-диабаза и шлаковой основы №4 имеют однородный сплав, структура материала упорядочивается и упрощается, что характерно для образования пироксеновой структуры. Это обеспечивает равномерное формирование шва, стабильность процесса сварки и равномерное распределение химического состава сварного шва.

В результате проведенного петрографического анализа можно сказать, что структура шлаковой основы более однородная, содержит меньше разрозненных минеральных образований. Дополнительно можно сказать, что технология синтеза симиналов позволяет фиксировать процесс минералообразования на любой стадии даже до их неполного формирования.

По проведенной первичной оценке пригодности минеральных сырьевых ресурсов Урала для технологии производства сварочных материалов можно сказать, что минерально-сырьевая база Уральского региона может быть использована для получения плавленых сварочных материалов оксидного класса.

Дилатометрия шлаковых корок и сварных соединений. Одним из важнейших показателей определения сварочно-технологических свойств сварочных материалов и сварных соединений является отделяемость шлаковой корки от металла сварного шва, поскольку плохая отделимость приводит к дополнительным негативным дефектам в виде подрезов и неравномерному формированию шва. Кроме того это сказывается и на затрате времени сварщика на зачистку сварного шва, что сильно отражается на производительности [103].

Однако проблемы с использованием альтернативного сырья как заменителя традиционных дефицитных компонентов возникают чаще, чем с тем же традиционным минеральным сырьем в производстве сварочных материалов. Различия в химическом и минеральном составе, теплофизических характеристик альтернативного от традиционного сырья приводят к ухудшению сварочно-технологических свойств, как правило, из-за недостаточно апробированных разработок. Для решения изложенных проблем необходимо проводить комплексные исследования минерально-сырьевой базы, сварочных материалов и сварных соединений на современном технологическом оборудовании. Исследование и прогнозирование сварочно-технологических свойств разрабатываемых сварочных материалов на стабильность горения и эластичность дуги, формирование сварного шва и отделяемость шлаковой корки является актуальной задачей в сварочном производстве.

Объектом исследования являются горные породы Урала, а именно габбро-диабаз Ломовского месторождения Пермского края и шлаковая основа №4. Кроме того, для сопоставительного анализа коэффициентов термического расширения, переплавленные в процессе сварки горные породы в сварочные шлаки, сравниваются с аналогичным по шлаковой системе сварочным флюсом АН-348А [104].

Проведение дилатометрии позволит дополнить прогнозируемую оценку сварочно-технологических свойств сварных соединений и разрабатываемых сварочных материалов из минерального сырья Урала. Для исследования коэффициентов термического расширения шлаковых корок использован дилатометр NETZSCH DIL 402C. Образцы, вырезанные из сварочных шлаков разрабатываемых флюсов и АН-348А, имеют размеры 4х4х20 мм, диапазон нагрева 20 – 1000 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, скорость охлаждения 30 °С/мин.

Полученные результаты дилатометрии сварочных шлаков представлены на рис. 4.11. Коэффициенты линейного теплового расширения (α) образцов сварочных шлаков сопоставлены с металлом сварного шва стали 25, α металла шва определен по справочным данным [105].

Из рис. 4.11 видно, что наиболее высокой оценкой по отделяемости шлаковой корки обладает сварочный флюс шлаковой основы №4 и имеет наибольшее отклонение α от α_{Me} (α = 1,19-1,61•10^{-6}/°С в области температур 20 – 1000 °С), где по РД 03-613-03 был определен 5 максимальный балл. Шлак отделяется после сварки без дополнительного механического

воздействия. Однако флюс из габбро-диабаза имеет 4-5 балл, хорошая отделяемость шлаковой корки, которая отделяется при незначительном механическом воздействии. Это объясняется тем, что значения α на всех интервалах температур более близки к α_{Me} (α = 5,04-9,94•10^{-6}/°C в области температур 20 – 1000 °C). Сварочный флюс АН-348А обладает, как и флюс на шлаковой основе №4, высокой оценкой по отделяемости шлаковой корки (α = 0,71-2,59•10^{-6}/°C в области температур 20 – 1000 °C).

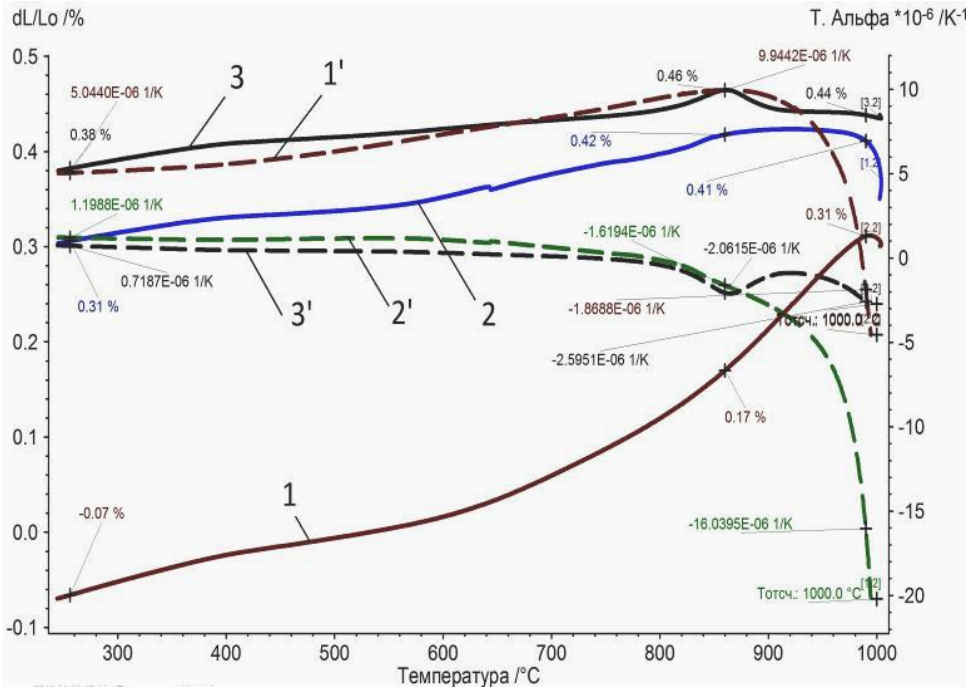


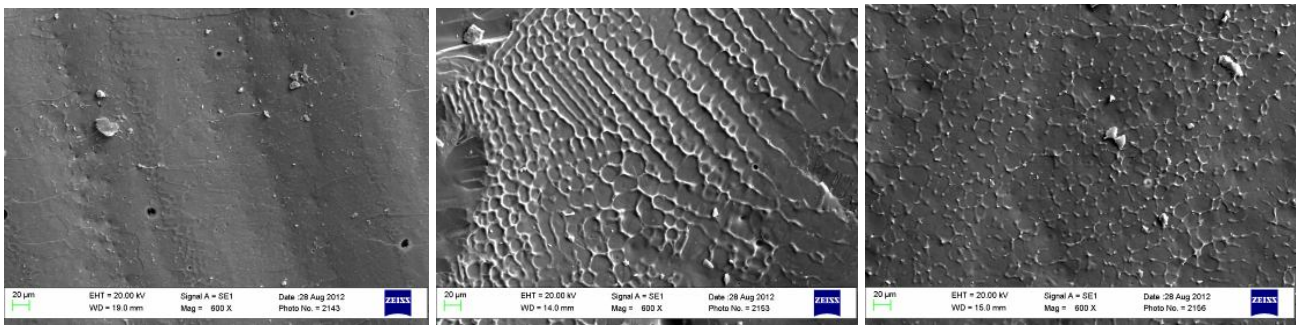
Рис. 4.11. Термограмма дилатометрии сварочных шлаков в диапазоне температур 20-1000 °C: 1 – шлак габбро-диабаза №1; 2 – шлак основы №4; 3 – шлак АН-348

Таким образом, благодаря исследованиям коэффициентов линейного теплового расширения можно достичь наилучшей оценки по отделяемости шлаковой корки и проводить корректировку химического состава на стадии апробации сварочных материалов. Например, кварц и слюда будут эффективно понижать α (0,7 – 3•10^{-6} °C^{-1}), известняк и оксид алюминия незначительно понижают, мрамор в зависимости от α = 5.5 – 14.1•10^{-6} °C^{-1}, марганец повышает α = 22•10^{-6} °C^{-1}. Одной из причин добавления кварцевого песка в шлаковую основу №4 является его низкий α.

Растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микрозондовым анализом сварочных материалов и шлаковых корок. В подтверждение полученным данным дилатометрии для поверхностной диагностики сварочных шлаков проведена растровая электронная микроскопия на оборудовании Carl Zeiss EVO50 XVP. Для проведения исследований взяты образцы после наплавки под флюсом с целью получения плотного и беспористого сварочного шлака для проведения дилатометрии и в достаточном объеме для

проведения растровой электронной микроскопии на режимах: I = 550 А, $V_{св.}$ = 55 см/мин, U = 30 В (рис. 4.12).

Исходя из рис. 4.12 видно, что сварочный шлак флюса АН-348А имеет небольшую волнистость и возможные микроскопические газовые поры диаметром до 10 мкм, поверхность гладкая и шлаковая корка хорошо отделяется с поверхности сварного шва. Однако сварочный шлак габбро-диабаза имеет большую шероховатость по сравнению с АН-348А (рис. 4.12,б), шлаковая корка отходит не самопроизвольно из-за этого, но легко отделяется, количество газовых пор на поверхности шлака ниже, чем у АН-348, что подтверждается ранее проведенной дифференциальной сканирующей калориметрией. Больший интерес вызывает сварочный шлак флюса на основе №4 (рис. 4.12, в). Мелкая чешуйчатость и шероховатость поверхности, мелкие газовые поры размером до 2-3 мкм говорят об хорошей отделяемости шлака с поверхности сварного шва, что подтверждается отделением сварочного шлака с поверхности шва без механического воздействия [106].



а б в

Рис. 4.12. Поверхность шлаковой корки со стороны сварного шва, х600: а) флюса АН-348А; б) флюса из габбро-диабаза; в) флюса (шлаковая основа №4)

По данным таблицы 4.7 видно, что 35,64 % во флюсе занимает кислород, который связан в оксидные соединения с металлами, большая часть которых состоит из кремния, кальция, алюминия, магния. Содержание углерода в сварочных флюсах и в шлаковых корках обусловлено, прежде всего, попаданием его из газовой атмосферы при технологии изготовлении флюса и в процессе сварки из металла шва и проволоки.

По степени основности по табл. 4.8 установлено, что разработанные плавленые флюсы относятся к кислому типу (В < 1), а UV 418 к основному (В > 1). В разработанных флюсах активность иона кислорода или весьма невелика или же равна нулю, так как ионы кислорода в них в значительной степени или полностью связаны в комплексные кремнийкислородные либо алюмокислородные анионы.

Таблица 4.7

Химический элементный состав флюсов и шлаковых корок, %

Элементы	Расч. состав флюсов, %			Расч. состав шлаковых корок, %		
	габбро №3	базальт №2	UV 418 TT №6	габбро №3	базальт №2	UV 418 TT №6
C	-	1,774	1,532	0,238	0,469	0,277
O	52,493	44,176	40,881	36,607	40,570	37,836
F	-	0,389	5,913	-	-	7,774
Na	1,492	2,110	5,060	2,516	3,133	3,797
Mg	6,021	3,431	7,092	5,920	4,469	7,971
Al	7,712	10,141	8,640	7,830	9,550	6,100
Si	20,724	21,666	11,945	24,664	21,718	9,202
K	0,351	0,851	1,408	0,470	0,876	1,172
Ca	5,405	9,510	16,564	8,946	8,910	23,223
Ti	0,591	0,820	0,545	0,903	0,837	0,470
Cr	0,212	-	-	0,374	-	-
Mn	-	2,873	-	0,289	4,886	0,759
Fe	4,990	2,255	0,415	11,236	4,577	1,413

Таблица 4.8

Химический оксидный состав флюсов и шлаковых корок, %

Соединения	Расч. состав флюсов, %			Расч. состав шлаковых корок, %		
	габбро №3	базальт №2	UV 418TT №6	габбро №3	базальт №2	UV 418TT №6
SiO_2	39,520	38,794	17,503	40,255	37,364	13,451
Al_2O_3	26,396	33,909	23,641	23,862	30,675	16,648
MgO	8,874	5,491	9,309	8,659	6,893	10,430
CaO	6,737	7,802	11,118	6,686	7,025	15,554
MnO	-	1,576	-	0,143	2,585	-
TiO_2	0,877	0,678	0,363	0,675	0,654	0,317
Cr_2O_3	0,547	-	-	0,458	-	-
K_2O	0,752	1,246	1,663	0,621	1,212	1,394
Na_2O	3,582	5,812	11,409	6,330	8,301	8,546
Fe_2O_3	12,714	2,703	0,389	12,313	5,29	1,382
CaF_2	-	1,989	24,604	-	-	32,278
Степень основности	0,495	0,436	1,976	0,543	0,516	3,141

Перевод элементного в оксидный состав осуществляется по методике расчета оксидного состава (раздел 2.3). На первом этапе водятся табличные значения:

C := 12 F := 19 Ca := 40.1 Ti := 48 Cr := 52 Mn := 55 Fe := 56

Na := 23 Mg := 24.3 Al := 26.1 Si := 28.1 K := 39.1 O := 16

SiO2 := Si + 2·O CaO := Ca + O MgO := Mg + O Al2O3 := 2·Al + 3·O TiO2 := Ti + 2·O

MnO := Mn + O K2O := 2·K + O Na2O := 2·Na + O Cr2O3 := 2·Cr + 3·O FeO := Fe + O

Fe2O3 := 2·Fe + 3·O

1. %Na := 1.49 %Mg := 6.00 %Al := 7.71 %Si := 20.72 %K := 0.35

%Ca := 5.40 %Ti := 0.59 %Cr := 0.21 %Fe := 4.99 %Mn := 0

Далее осуществляется формулировка оксидных соединений и рассчитывается ошибка перевода:

$$mSiO2 := \frac{SiO2}{Si}\cdot\%Si \quad mTiO2 := \frac{TiO2}{Ti}\cdot\%Ti \quad mNa2O := \frac{Na2O}{Na}\cdot\%Na \quad mMgO := \frac{MgO}{Mg}\cdot\%Mg$$

$$mAl2O3 := \frac{Al2O3}{Al}\cdot\%Al \quad mMnO := \frac{MnO}{Mn}\cdot\%Mn \quad mK2O := \frac{K2O}{K}\cdot\%K \quad mCr2O3 := \frac{Cr2O3}{Cr}\cdot\%Cr$$

$$mFeO := \frac{FeO}{Fe}\cdot\%Fe \quad mFe2O3 := \frac{Fe2O3}{Fe}\cdot\%Fe \quad mCaO := \frac{CaO}{Ca}\cdot\%Ca$$

$$Sum1 := mSiO2 + mTiO2 + mNa2O + mMgO + mAl2O3 + mMnO + mK2O + mCr2O3 + mFe2O3 + mCaO$$

$$Sum1 = 112.134 \qquad Error := Sum1 - 100 \quad Error = 12.134$$

С учетом ошибки производится расчетное оксидное содержание:

$$rSiO2 := mSiO2\cdot\frac{100}{Sum1} \qquad rNa2O := mNa2O\cdot\frac{100}{Sum1} \qquad rTiO2 := mTiO2\cdot\frac{100}{Sum1}$$

$$rMgO := mMgO\cdot\frac{100}{Sum1} \qquad rAl2O3 := mAl2O3\cdot\frac{100}{Sum1} \qquad rMnO := mMnO\cdot\frac{100}{Sum1}$$

$$rK2O := mK2O\cdot\frac{100}{Sum1} \qquad rCr2O3 := mCr2O3\cdot\frac{100}{Sum1}$$

$$rFe2O3 := mFe2O3\cdot\frac{100}{Sum1} \qquad rCaO := mCaO\cdot\frac{100}{Sum1}$$

$rSiO2 = 39.52$ $\quad rBaO := 0$

$rAl2O3 = 26.396$ $\quad rSrO := 0$

$rMgO = 8.874$ $\quad rZrO2 := 0$

$rCaO = 6.737$ $\quad rCaF2 := 0$

$rFe2O3 = 12.714$

По табл. 4.8 видно, что в шлаке содержится несколько больше окислов железа и CaO, чем в исходном флюсе для немецкого аналога и базальтового флюса (содержание оксида железа в базальтовом флюсе увеличилось на 2,6%, в зарубежном аналоге содержание CaO увеличилось на 4,4%, а оксида железа на 1%). Поэтому шлак по сравнению с флюсом имеет более низкую стойкость против образования кристаллизационных трещин и пор в металле шва и не может служить полноценной заменой флюса при сварке, хотя допускается частичное добавление измельченной шлаковой корки во флюс.

Дополнительно были проведены испытания прочности гранул переплавленного флюса №1 с добавлением карбида переходных металлов (SiC). Механическая прочность по сравнению с плавлеными флюсами выше за счет получения композиционных гранул, что эффективней обеспечивает отсутствие пылевидности. Испытания механической прочности гранул флюсов, полученных известным и предлагаемым способом, проведены по ГОСТ 21560.2-82 и представлены в таблице 4.9 [118]. Механическая прочность гранул шлаковой основы №1 с SiC заявляемым способом 19,9 Н/мм^2 выше плавленого флюса шлаковой основы №4 17,4 Н/мм^2, что также обеспечивает отсутствие пылевидности.

Таблица 4.9

Механическая прочность гранул флюсов по ГОСТ 21560.2-82 [119]

Способ	Механическая прочность гранул, Н/мм^2
шлаковая основа №1 с SiC	19,9-24,0
шлаковая основа №4	17-23
керамических флюсов	9-12

4.2.2 Оценка морфологии, дисперсности природы и химического состава твердой составляющей сварочных аэрозолей

Состав сварочного аэрозоля зависит от состава сварочных и свариваемых материалов. Это указывает на большое разнообразие твердых частиц аэрозоля, как по составу, так и по морфологии. Однако согласно существующим нормам, контролю не подвергается ни состав в каждом случае, ни морфология, а только ПДК сварочных аэрозолей (СА).

Однако медицинскими исследованиями установлено, что вредность СА зависит не только от ПДК вредных веществ в воздухе на месте проведения сварочных работ, но и от их морфологии, дисперсности, состава и структуры. Поэтому исследования по оценке морфологии, состава, структуры и дисперсности ТССА при различных способах сварки актуальны и своевременны с точки зрения безопасности и охраны труда и промышленной медицины.

Известно [107,108], что сварочные аэрозоли состоят двух составляющих: твердая составляющая сварочного аэрозоля (ТССА) – непосредственно твердые мелкодисперсные частицы, а газовая составляющая (ГССА) дисперсионная среда. Изучены механизмы образования СА, первый предполагает последовательность Испарение-Конденсация-Окисление, а второй Испарение-Окисление-Конденсация [109,110]. Ранее установлены взаимосвязи технологических параметров сварки с характеристиками ТССА и ГССА [111,112].

Однако исследований посвященных морфологии, составу и другим физическим параметрам ТССА было проведено не много, поскольку они лишь не так давно стали возможны при использовании современных методов исследований, таких как растровая электронная микроскопия (РЭМ), спектральный микрозондовый анализ, лазерный анализ дисперсности порошков и коллоидных растворов (фотонная корреляционная спектроскопия) и т.д.

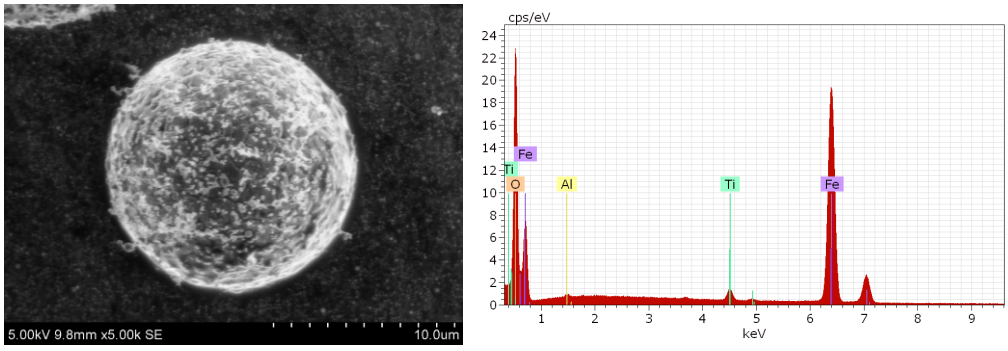
Поэтому задачей исследовательской работы является оценка морфологии, состава, структуры и дисперсности ТССА на базе современных методов и оборудования с применением РЭМ, рентгеноспектрального микрозондового, рентгеноструктурного и лазерного анализов дисперсности порошком и коллоидных растворов.

В рамках данной работы, объектом исследования являются ТССА, осажденные на поверхность углеродного скотча при ручной дуговой сварке пластин стали Ст3, толщиной 10 мм, электродами ОК 46.00 и электродами состава Р4, d=3мм на сварочном токе 90 А с использованием сварочного выпрямителя ВД-306. В процессе проведения сварочных работ, местной принудительной вентиляцией создавали направленный поток аэрозолей для обеспечения более равномерного оседания частиц на углеродистый скотч. Опыт производился электродами в количестве 5 шт. Углеродному скотчу устанавливался от сварочной дуги на расстоянии 300 мм.

По морфологии все частицы ТССА можно условно разделить на четыре размерные группы: сферы 5-10 мкм, агломераты 1-3 мкм, кластеры 1-2 мкм и цепочки размером до 1 мкм. Сферические частицы, относящиеся к первой группе, можно разделить на два типа: с волокнистой и с гладкой поверхностью. Сферические частицы так же могут быть и меньше 5 мкм, однако, в этом случае они входят в состав других частиц, образуя агломераты, кластеры и цепочки.

Согласно данным рентгеноспектрального анализа (рис. 4.13, а, б), сферические частицы, которые являются, основным компонентом ТССА указывает не разницу химического состава частиц с волокнистой и гладкой поверхностью. Оба типа сферических частиц представляют собой соединение на основе продукта окисления железа, содержащие примеси алюминия и титана, но в первом случае, когда поверхность волокнистая дополнительно присутствуют кремний и калий, а во втором нет.

Обнаруженные характерные особенности при исследовании химического состава частиц указывает на то, что в действительности они состоят в большой степени из сложных комплексных минералого-подобных соединений, а не из отдельных оксидов, как считалось ранее. Кроме того, сложный состав части указывает на наличие взаимодействия между частицами аэрозолей в процессе формирования. Данные особенности строения в совокупности с различиями в химическом составе указывают на то, что, не смотря на одинаковый размер и морфологию, сферические частицы имеют разное происхождение и структуру.



а

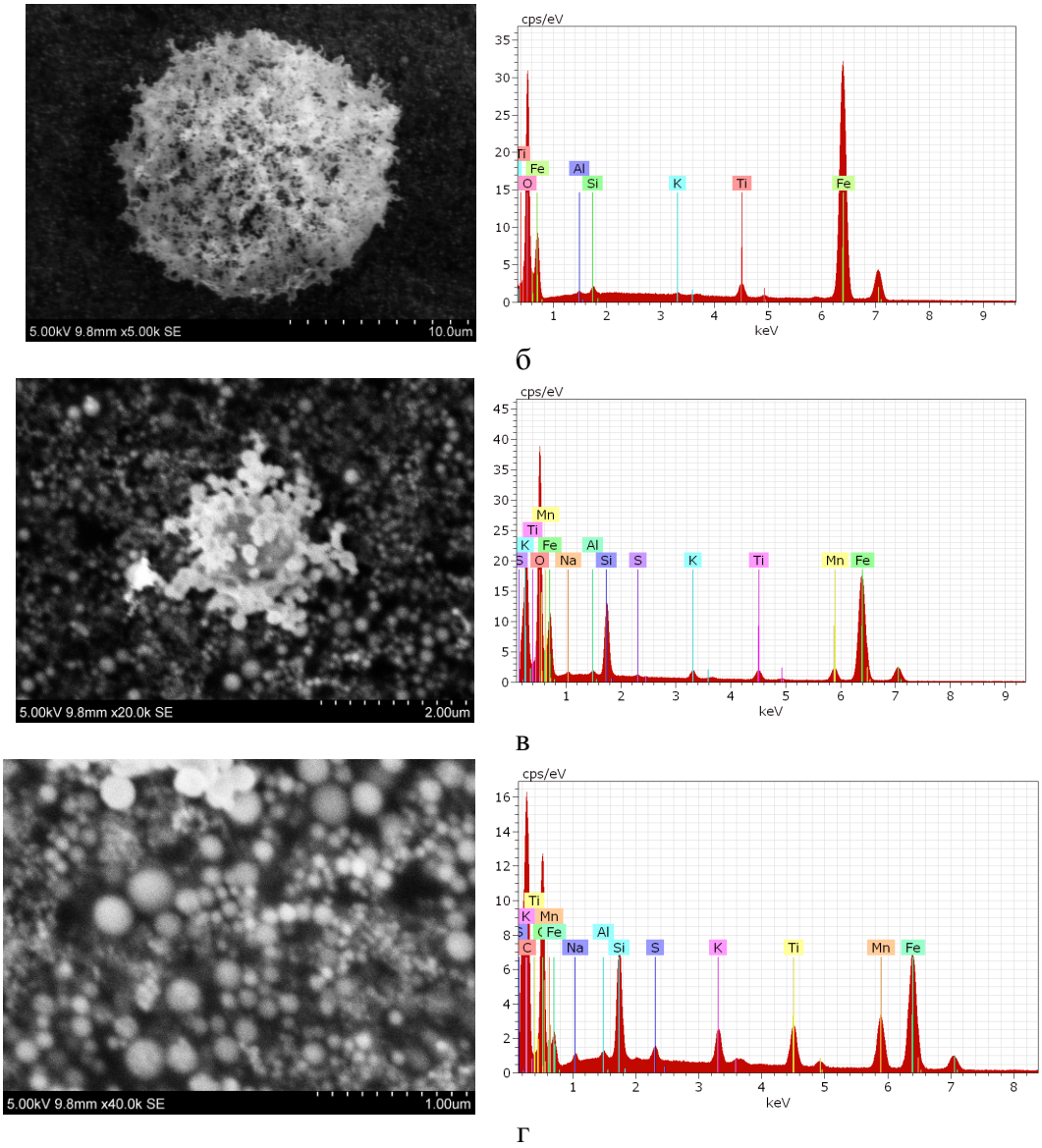


Рис. 4.13. Частицы и результаты рентгеноспектрального микрозондового анализа ТССА: а – сферическая частица с гладкой поверхностью, б – сферическая частицы с волокнистой поверхностью, в – взаимное расположение крупных сферических частиц, г –цепочка из сферических частиц менее 1 мкм

Частицы с волокнистой поверхностью содержащие кремний и калий имеет шлаковое происхождение, волокнистая поверхность свидетельствует о том, что основой роста частицы были образования железа восстановленного из шлака. Анализ показывает, что частица многокомпонентная и состоит из оксида железа и минералого-подобного образования $K(Al,Fe^{3+})Si_2O_6$. Частицы с гладкой поверхностью и прожилками вероятнее всего представляет собой застывшую смесь двух несмешивающихся жидких фаз, одна из которых представлена алюмосиликатом, а другая стеклообразная с примесью железа и титана.

Агломераты с точки зрения химического состава (рис. 4.13, в) представляют собой многокомпонентную смесь состоящую из Fe_2O_3, $Fe_3(SO_4)$ и ортоклаза $K(AlSi_3O_8)$ с примесями

Ti. Агломераты могут иметь смешанное происхождение, то есть могут быть образованы в результате взаимодействия частиц, испарившихся и с основного металла и со шлака.

Цепочки из мельчайших частиц ТССА, по набору элементов мало чем отличаются от кластеров (рис. 4.13, г), но присутствует разница в соотношение компонентов. В цепочках выше концентрация железа и марганца и ниже концентрация углерода, это указывает на то, что цепочные образования концентрируют нефракционные частицы основного металла, образовавшиеся при воздействии дуги о его поверхность и перешедшие в ТССА из материала сердечника электрода.

Оценить диапазон фракции частиц ТССА представляется возможным при анализе методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС). Для ФКС использовался раствор, в котором крупные частицы фракцией более 20 мкм не участвовали, так как они не могли находиться в жидкости во взвешенном состоянии. Результаты анализа фракционного состава ТССА представлены на рис. 4.14. Согласно полученным данным основную массу ТССА составляют частицы от 110 до 1200 нм, причем частицы размером 600 нм составляют приблизительно 96% от общей массы анализированных частиц, около 4% от общей массы составляют частица размером 6000 нм.

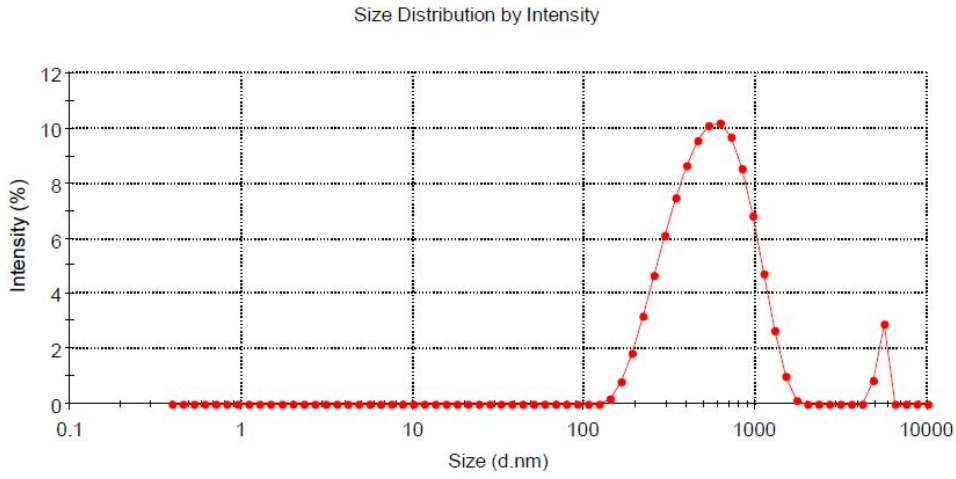


Рис. 4.14. Диаграмма фракционного состава ТССА

Полученные результаты указывают на то что, основная масса сварочной аэрозоли состоит из сферических частиц, причем, практически все они находятся в одном диапазоне, 4% крупных частиц приходится на агломераты и кластеры, которые являются не устойчивыми образованиями. Следовательно, фракционный и морфологический состав ТССА достаточно равномерный, за тем исключением что, сферические частицы могут быть двух видов и их соотношение остается не установленным.

Морфология и дисперсность частиц влияет не только на то, могут ли они проникнуть в организм, но и то каким образом будут на него воздействовать. Следовательно, оценка негативного воздействия ТССА на организм, а так же выбор метода защиты от него должен учитывать не только сам факт существования аэрозолей, но и их характеристики. Широкий диапазон размерности частиц указывает, что мельчайшие частицы настолько малы, что могут не задерживаться в используемых сейчас фильтрах, а ведь именно они опаснее всего, ведь чем меньше размер частиц, тем легче они проникают и задерживаются в тканях. Поэтому проводить оценку эффективности средств защиты надо не просто по количеству задерживаемых частиц, а то какие именно частицы задерживаются, а какие пропускаются.

Основная масса частиц ТССА как правило представлена в размерном диапазоне до 1 мкм, при этом она представляет собой, минеральное соединение. Биологические исследования, проведенные отечественными учеными, указывают на то, что частицы минералов размером 0,1-1 мкм являются токсичными по отношению к тканям почек, что проявляется в некротических процессах [113]. Однако, в зависимости от типа минералов, их микрочастицы могут вызывать разные ответные реакции, проявляя как антиоксидантное, так и прооксидантное действие. Частицы кварца, и ряда минералов на силикатной основе с размером 0,1-1 мкм проявляют антиоксидантные свойства [114].

Указанные результаты свидетельствуют в пользу того, что сварочные материалы на основе минерального сырья Урала экологически безопасны в процессе сварки, т.к. аэрозоли не образуют вредные химические соединения на основе марганца и других, вредоносных для организма металлов.

4.3 Оценка физико-химических и механических свойств металла сварных швов и сварных соединений

4.3.1 Химический состав и структура металла сварных швов

Для проведения химического анализа сварных швов были подготовлены пластины толщиной 10 мм при следующих условиях: скорость сварки под слоем флюса для всех проведенных экспериментов V = 54-55 см/мин (60 м/ч), оборудование - сварочный аппарат KA-1 UP (максимальная скорость движения 120 м/ч).

№1 сварка под флюсом из габбро пород, режим наплавки: I = 650 А, U = 30 В, Ø флюса 0-4 мм; №2 сварка под флюсом (базальт), режим наплавки: I = 650 А, U = 30 В, Ø флюса 0,4-2 мм; №3 сварка под флюсом из габброидных пород, режим наплавки: I = 650 А, U = 30 В, Ø флюса 0,4-2 мм; №4 сварка под флюсом (базальт) 2-ух проходная, режим: I = 550 А, U = 30 В, Ø

флюса 0,4-2 мм; №5 сварка под флюсом габброидных пород, 2-ух проходная, режим: I= 550 А, U=30 В, Ø флюса 0,4-2 мм; №6 сварка под флюсом UV 418: I= 650 А, U=30 В.

Условия проведения сварки были выбраны исходя из благоприятного формирования сварного шва и регламентированных значений толщины свариваемой стали от режимов сварки под флюсом. Результаты проведенного химического анализа подготовленных образцов после сварки с условиями №1 по №6 представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10

Химический состав сварных швов полученных при условиях сварки №1-6, %

Элементы	№ образцов, % средний состав					
	1	2	3	4	5	6
Fe	98,346	98,024	98,384	97,519	98,036	98,213
C	0,071	0,081	0,071	0,070	0,061	0,085
Mn	0,533	0,681	0,542	0,828	0,464	0,689
Si	0,193	0,346	0,199	0,718	0,353	0,075
P	0,012	0,024	0,010	0,029	0,011	0,012
S	0,015	0,015	0,015	0,012	0,015	0,012
Cr	0,013	0,005	0,012	0,008	0,024	0,005
Ni	0,042	0,042	0,045	0,047	0,055	0,053
Cu	0,055	0,061	0,062	0,083	0,085	0,069
Al	0,029	0,032	0,029	0,016	0,014	0,026
Nb	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003
Sb	0,008	0,009	0,007	0,007	0,012	0,009
Sn	0,055	0,015	0,014	0,006	0,035	0,019
Ti	0,031	0,034	0,032	0,029	0,031	0,028
V	0,020	0,022	0,021	0,021	0,027	0,021
W	0,053	0,059	0,056	0,059	0,074	0,070
Mg	0,003	0,003	0,002	0,003	0,005	0,004

Реакции вытеснения преимущественно ведут к обогащению или обеднению металла шва легирующими элементами, реакции распределения – к образованию в металле шва неметаллических включений. Так, в сварных швах №1 и №3 уменьшается содержание марганца, что говорит о протекании реакции обеднения металла шва такими легирующими элементами как Mn, Ni, Cr и Cu. В отличие от количества марганца, переходящего в шов (табл. 4.9, сварные швы №2, 4), количество кремния, переходящего из сварочного шлака в металл шва, обычно не велико (0,19-0,35%) пропорционально концентрации кремнезема в шлаке и меньше зависит от степени окисленности шлака. Содержание примесей в сварных швах в пределе нормы, не превышая 0,03 % (S = 0,012-0,015 %, P = 0,011-0,029 %), что говорит о чистоте металла шва от содержания сульфидов и сложных оксидов фосфора. Низкое содержание вредных примесей в металле шва обусловлено низким содержанием серы и фосфора во флюсе, следовательно, в магматических горных породах Урала, что было доказано ранее.

В подтверждение полученных данных были подготовлены еще 4 флюса (табл. 4.4). Составы сварочных флюсов являются отходами горнометаллургического комплекса и

камнелитейного производства Урала. Условия проведения сварки представлены в табл. 4.5., химической состав сварных швов в табл. 4.11.

По содержанию марганца химический состав сварных швов близок (0,481-0,569 %), однако имеется заметное отличие по содержанию кремния: чем выше содержание Mn, тем меньше Si (0,191% Si - 0,569% Mn; 0,328% Si - 0.481% Mn). Это обусловлено, прежде всего, химическим составом сварочных флюсов, где у №2 и 4 всех выше SiO_2, а у №3 ниже, однако больше MnO. По основным легирующим элементам все сварные швы имеют значения в пределах нормы по сравнению с основным металлом, для дальнейшего влияния химического состава сварных швов требуется провести механические испытания.

Таблица 4.11

Химический состав сварных швов выполненных сваркой под флюсом

№ обр.	Химические элементы												
	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Co	Ti
№ 1	99,351	0,047	0,291	0,569	0,005	0,003	0,023	0,031	0,006	0,029	0,02	0,012	0,004
№ 2	99,431	0,046	0,328	0,481	0,004	0,003	0,041	0,026	0,006	0,032	0,012	0,011	0,007
№ 3	99,375	0,053	0,191	0,569	0,045	0,002	0,028	0,027	0,006	0,03	0,016	0,012	0,009
№ 4	99,547	0,049	0,317	0,509	0,005	0,002	0,083	0,018	0,004	0,031	0,014	0,01	0,004

Кроме того, надо учитывать и содержание примесей серы и фосфора, где значения не превышают регламентированных пределов (S = 0,002-0,003 %; P = 0,004-0,005 %). Однако в образце №3 увеличенное содержание фосфора 0,045 %, что можно объяснить как попаданием шлаковых включений или фосфидов сварной шов из флюса, либо плохой зачистки свариваемых кромок.

Следующим этапом исследований по химическому составу сварных швов является проведение ручной дуговой сварки покрытыми электродами из минерального сырья Урала. Минеральный состав сварочных электродов и условия сварки представлены в таблицах 4.2 и 4.5. Химический состав сварных швов выбранных как с наиболее благоприятными сварочно-технологическими свойствами и аналогом представлен в таблице 4.12.

Таблица 4.12

Химический состав сварных швов выполненных РДС покрытыми электродами

№	Химические элементы, %												
	Fe	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Co	Nb	Ti
P1	98,359	0,038	0,112	0,185	0,024	0,016	0,011	0,064	0,094	0,006	0,024	0,036	0,029
P7	98,094	0,053	0,321	0,447	0,012	0,010	0,023	0,070	0,082	0,006	0,020	0,031	0,024
P8	98,602	0,046	0,181	0,043	0,013	0,010	0,021	0,072	0,085	0,006	0,024	0,032	0,015
Phoenix	98,167	0,064	0,398	0,381	0,018	0,006	0,017	0,068	0,076	0,003	0,020	0,028	0,023

В сварном шве P1 как и в аналоге с рутиловым покрытием №9 увеличенное содержание фосфора (P = 0.018-0.024 %) и легирующих элементов, однако в P1 марганца и кремния меньше из-за уменьшения рутила заменой отсевами габбро-диабаза Ломовского месторождения.

Однако в рутилово-целлюлозном покрытии Р7 легирующих элементов не меньше чем в аналоге, хотя и основной компонент является габбро-диабаз. Кроме того в Р8 габбро-диабаз переплавлен и выполняет роль шлакообразующего монокомпонента, что ведет к большему раскислению легирующих компонентов и уменьшает содержание в сварном шве (Mn = 0,181%, Si = 0,043%), но заметно уменьшает содержание примесей (P = 0,013%, S = 0,010%) и увеличивает железа в шве (98.602 %).

Многие легирующие компоненты влияют в значительной мере на свойство стали с концентрацией от 0,1% масс. Ванадии и титан - сильные карбидообразующие элементы, которые вводят в небольшом количестве (до 0,3% V и 0,1% Ti) в стали, содержащие хром, марганец, никель, для измельчения зерна. Максимальное содержание в полученных образцах титана в пределах 0,004-0,01%, а ванадия еще меньше, следовательно, особо не влияющие на свойство стали. Это касается и других элементов в стали, предельное содержание которых не превышает 0,1%, а то и тысячных. Низкое содержание примесей серы и фосфора в наплавленном металле (до 0,024% P и 0,016% S) достигается за счет использования чистых сталей S235, предположительно полученные выплавкой на горючем с низким содержанием примесей. Для подтверждения данной гипотезы был проведен дополнительно химический анализ основного металла (табл. 4.13).

Таблица 4.13

Химический состав основного металла S235 перед наплавкой

элементный химический состав (среднее значение по 5 точкам), % масс.						
Fe	C	Si	Mn	P	S	остальное
99,200	0,086	0,007	0,438	0,014	0,014	0,196

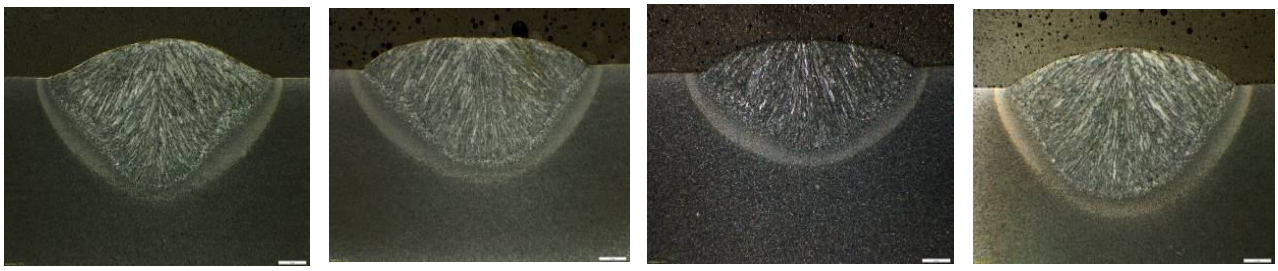
Помимо этого, низкое содержание вредных примесей в наплавленном металле достигается за счет низкого содержания их и в исходном сырье (S<0,003%). В ряде случаев за счет высокотемпературных процессов и возможных реакций обесфосфоривания и обессеривания наблюдается уменьшение вредных примесей в наплавленном металле в сравнении с исходной сталью из таблицы 4.13 (P 0,005%; S 0,003%). Таким образом, хоть и европейским стандартом предусмотрено максимальные содержания вредных примесей до 0,045%, используемая сталь именно производства Европы, ssab либо другой фирмой, что объясняет низкое содержание S и P в наплавленном металле и его сопутствующие высокие механические свойства. Металл обретает высокую пластичность, повышенную ударную вязкость, улучшенную свариваемость, что и подтверждается в дальнейшем механическими испытаниями. При загибе металла более чем на угол 145° разрушения и дефектов не наблюдается. Ударная вязкость достигает до 118 Дж/см^2.

Исходя из проведенного дополнительного химического анализа основного металла, в данном случае стали S235 установлено, что как такового понижения содержания углерода нет, если в стали 0,086%, а в наплавленном металле 0,038-0,064% в допустимых пределах объясняющих выгорание в процессе сварки и взаимодействия со шлаком. Кроме того и наплавочная проволока изначально низкоуглеродистая, что подтверждает полученные данные.

Таким образом, химический состав сварных швов выполненных сварочными материалами на основе минеральных и вторичных ресурсов горнометаллургического комплекса Урала схож с зарубежными и отечественными аналогами сварочных материалов (под сходимостью подразумевается их близкие сварочно-технологические, технологические свойства сварочных материалов, механические свойства наплавленного металла).

4.3.2 Оценка морфологии, дисперсности, природы и химического состава неметаллических включений

В процессе прокалки или переплавки сырьевых и вторичных ресурсов получены флюсы, составы которых представлены в таблице 4.4 и проведены сварочно-технологические испытания на режимах, представленных в таблице 4.5. Стабильный процесс сварки, благоприятная форма шва (рис. 4.15), глубина проплавления, отделимость шлаковой корки говорит о хороших сварочно-технологических свойствах и о пригодности техногенных образований Урала для производства сварочных материалов.



а б в г

Рис. 4.15. Макрошлифы: а) флюс №1, б) флюс №2, в) флюс №3, г) флюс №4

Исследование неметаллических включений (НВ) показало, что основной объем включений 3-5 балла, что говорит о чистоте металла сварного шва и пригодности сварочных материалов на основе сырьевых и вторичных ресурсов Урала для сварки под слоем флюса (рис.4.16). Модернизированная схема включает и изучение морфологии НВ в сварных швах, где на примере сварки под флюсом АН-348 в сварных швах оценивалась форма, размер и расположение неметаллических включений при помощи растровой электронной микроскопии и томографии (рис.4.17). Выявлено, что условно НВ можно разделить на 6 классов,

отличительными признаками которых являются минералогический состав, размерность и форма НВ, экзогенный и эндогенный характер появления [115].

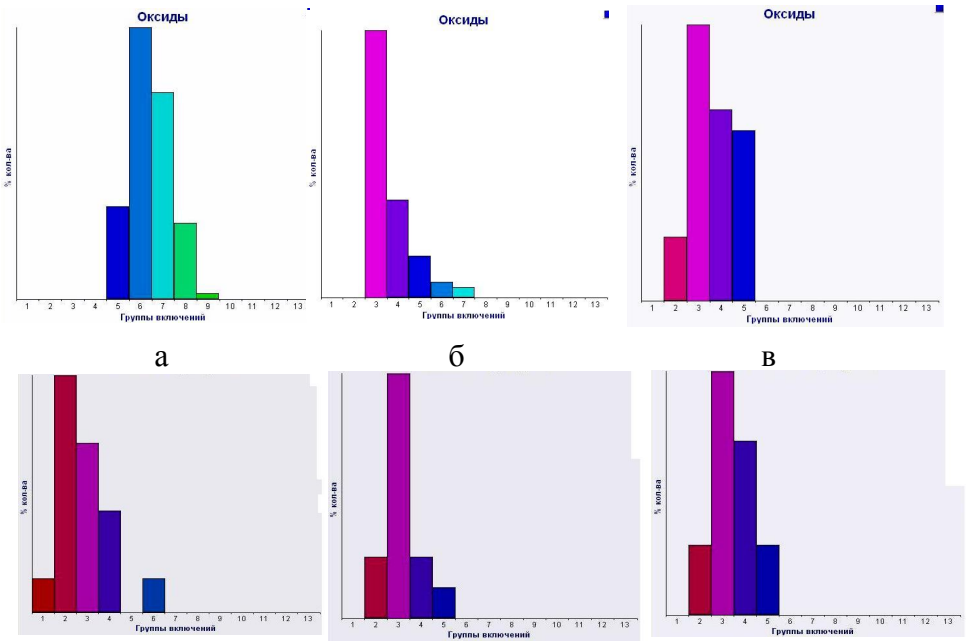


Рис. 4.16. Неметаллические включения в сварном шве: при условиях сварки I= 650 А, U=30 В: а) под флюсом №3, б) под флюсом №2, в) под флюсом UV 418 TT; при условиях сварки: I= 500 А, U=34 В: г) под флюсом №1, д) под переплавленным флюсом №1, е) под флюсом АН-348

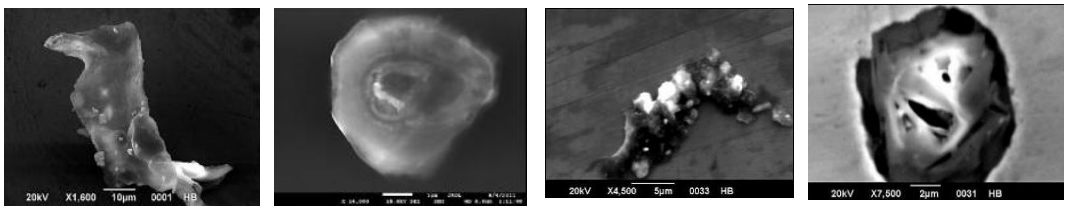
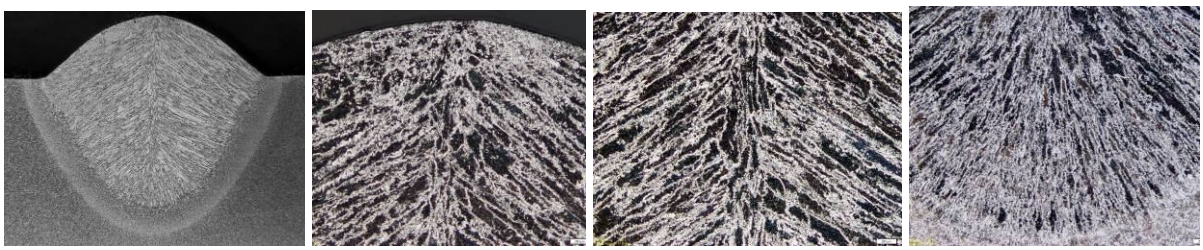


Рис. 4.17. Морфология неметаллических включений: а – силикат (тип Б); б – (тип Г); в – силикат (тип Д); г – многокомпонентные образования (тип Е).

Сварка под флюсом (базальт) (№2), режим наплавки: I = 650 А, U = 30 В, V = 55 см/мин. Фракция 0,4-2 мм, толщина пластины 10 мм. После травления наблюдаем макроструктуру металла шва, отображенную на рис. 4.18 а. Шов имеет ярко выраженную столбчатую структуру, указывающую на направление кристаллизации от корня шва к валику. Хорошо видна зона сплавления металла шва с основным металлом. Центральная часть шва достаточная широкая, шире, чем у других рассматриваемых флюсов. Такая структура центральной части обеспечивает равномерный направленный рост кристаллов при кристаллизации сварного шва.

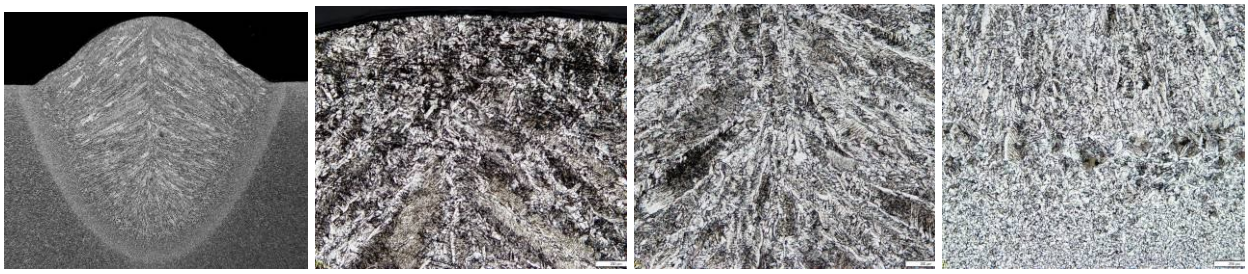


а б в г

Рис. 4.18. Структура сварного шва с условиями сварки №2: а – сварной шов, х0,39 (2 mm); б – валик сварного шва, х2,5; в – центр сварного шва, х2,5; г – корень шва, х2,5 (200 μm)

Сварка под флюсом габбро пород (№3), режим наплавки: I = 650 А, U = 30 В, V = 55 см/мин. Фракция 0,4-2 мм, толщина пластины 10 мм.

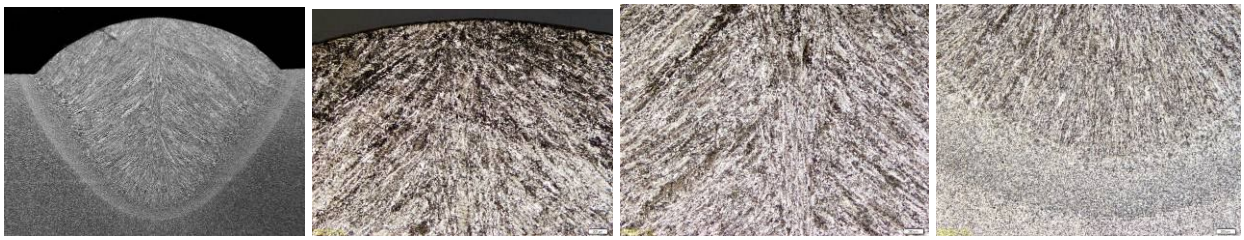
После травления имеем макроструктуру металла шва (рис. 4.19,а). Видно, что шов имеет ярко выраженную направленную столбчатую структуру, указывающую на направление кристаллизации от корня шва к валику (рис. 4.19 б, в). Сварной шов без подрезов, пор и других дефектов.



а б в г

Рис. 4.19. Структура сварного шва с условиями сварки №3: а – сварной шов, х0,39 (2mm); б – валик сварного шва, х5; в – центр сварного шва, х5; г – корень шва, х5 (200μm)

Флюс UV 418 TT (№6). I= 650 А, U=30 В, V=55 см/мин. Толщина пластины 10 мм.



а б в г

Рис. 4.20. Структура сварного шва сварки с условиями сварки №6: а – сварной шов, х0,32 (2mm); б – валик сварного шва, х2,5; в – центр сварного шва, х2,5; г – выше корня шва, х2,5 (200μm)

Используя программу «ВидеоТест–Размер 5.0» можно проанализировать форму шва, размер ЗТВ, зоны перегрева при равных условиях сварки и дать оценку сварочным флюсам на то, как они влияют на геометрические параметры сварных швов.

В сварных швах, полученных в результате наплавки под флюсами №1, 2, 3, наблюдается увеличение ЗТВ от верхней части до максимальной глубины проплавления до 1200-1300 мкм, в

отличие от зарубежного аналога, где ЗТВ наоборот уменьшается (табл. 4.14). Это обусловлено тем, что тепловложения в процессе сварки сосредоточены не в глубину шва, а на поверхности, в отличие от разработанных флюсов с условиями сварки № 1, 2 и 3. Это можно подтвердить и геометрией сварных швов, где сварные швы с условиями сварки №1-4 имеют меньшую ширину шва и большую глубину проплавления (табл. 4.16), чем по сравнению с зарубежным аналогом с условиями сварки №6. Например, при равных условиях сварные швы №1, 2 и 3 имеют в среднем ширину шва 10,64-10,75 мм, а глубину проплавления 6,26-6,74 мм в отличие от аналога, у которого ширина шва составляет 11,87 мм, а глубина 6,27 мм. В основном при прочих равных условиях влияние оказывает химический состав флюсов, где такие благоприятные характеристики достигаются за счет высокого содержания оксида кремния.

Зона перегрева сварных швов №2 и №4 равномерная, однородная (табл. 4.15), варьируется от 483 до 512 мкм, в отличие от зарубежного аналога, где видна неравномерная зона перегрева в интервале 431-501 мкм. Кроме того, самая низкая доля зоны перегрева в ЗТВ у базальтового флюса, составляя 36,75%, что отличается от аналога 57,97%.

Таблица 4.14

Влияние флюсов на размер зоны термического влияния сварных швов

Область	Размер ЗТВ, мкм			
	Габбро №1	Базальт №2	Габбро №3	UV 418 TT №6
левая	796,43	950,23	778,28	859,73
корень	1221,85	1312,34	1158,37	588,24
правая	751,62	1013,57	796,43	851,11
среднее знач.	923,30	1092,05	911,03	766,36

Таблица 4.15

Влияние флюсов на размер зоны перегрева сварных швов

№ измерения	Размер зоны перегрева, мкм			
	Габбро №1	Базальт №2	Габбро №3	UV 418 TT №6
1	512,25	479,51	492,13	472,09
2	515,96	524,15	501,44	447,29
3	511,69	378,91	507,23	431,12
4	483,89	322,95	468,47	370,36
5	-	301,10	510,73	500,63
среднее знач.	505,95	401,32	496,00	444,30
Доля зоны перегрева в ЗТВ	54,79%	36,75%	54,45%	57,97%

Таблица 4.16

Влияние флюсов на глубину проплавления и ширину сварного шва

Геометрические характеристики	Размеры глубины проплавления и ширины шва, мкм			
	Габбро №1	Базальт №2	Габбро №3	UV 418 TT №6
ширина сварного шва	10757,98	10749,26	10640,62	11868,15
глубина проплавления	6742,23	6262,76	6742,38	6270,75

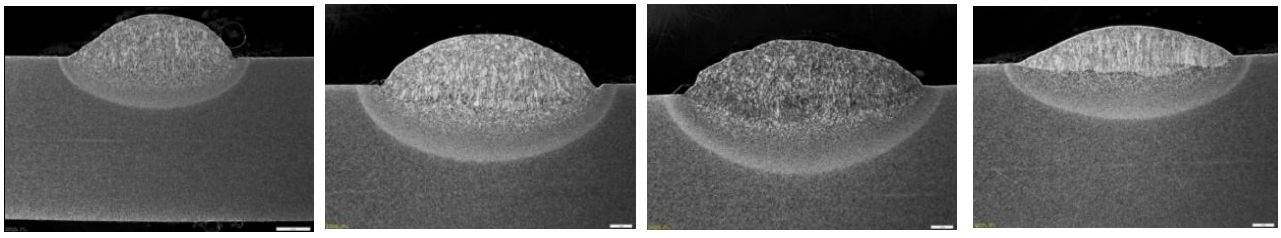
Сварочные флюсы влияют на геометрические характеристики сварных швов, которые обладают благоприятной формой швов и размерами ЗТВ, не уступая зарубежному аналогу. Представленные структуры имеют благоприятную форму, направленность и размер неметаллических включений в пределах нормы, как у разработанных сварочных флюсов, так и у аналога, что говорит о качестве сварочных материалов, следовательно, и о качестве минеральной рецептуры шихты, где в разработанных флюсах выступали горные породы Урала.

В процессе проведения сварочно-технологических испытаний покрытых электродов были отобраны 3 состава (табл. 4.17), которые показали удовлетворительные результаты, а именно: благоприятную форму сварного шва и низкий балл неметаллических включений в регламентированных значениях для сварных швов, выполненных ручной дуговой сваркой покрытыми электродами (рис. 4.21). Для проведения сравнительного анализа свойств, химического состава наплавленного металла и сварного соединения был выбран покрытый электрод марки Phoenix (Grunt T).

Таблица 4.17

Компонентный состав покрытых электродов

№ состава	Компоненты, масс. %								
	габбро-диабаз	симинал	рутил	плавиковый шпат	полевой шпат	известняк	каолин	целлюлоза	FeMn
Р1	48	-	48	-	-	-	-	-	4
Р7	50	-	25	-	-	-	-	20	5
Р8	-	25	15	15	5	30	5	-	5



а б в г

Рис. 4.21. Макрошлифы сварных швов и неметаллические включения в наплавленном металле по ГОСТ 1778-70: а - наплавка электродами №1 (Р1), балл НВ V; б - наплавка электродами №7 (Р7), балл НВ III; в - наплавка электродами №8 (Р8), балл НВ IV; г - наплавка электродами №9 (Phoenix), балл НВ III

Комплекс проведенных исследований сварочно-технологических свойств сварочных флюсов, а так же дополнительно и покрытых электродов, говорят о пригодности использования сырьевых и вторичных ресурсов Урала в ресурсосберегающем производстве сварочных материалов, что так важно в стратегии социально-экономического развития Пермского края.

4.3.3 Твердость металла сварных швов

Для исследований пригодности минерального сырья Пермского края в качестве электродного покрытия выбрано измерение твердости поперек сварного шва в линию длиною 20-25 мм (рис. 4.22), в зависимости от того, чтобы с каждой стороны был охвачен основной металл. Шаг измерений 0,5 мм.

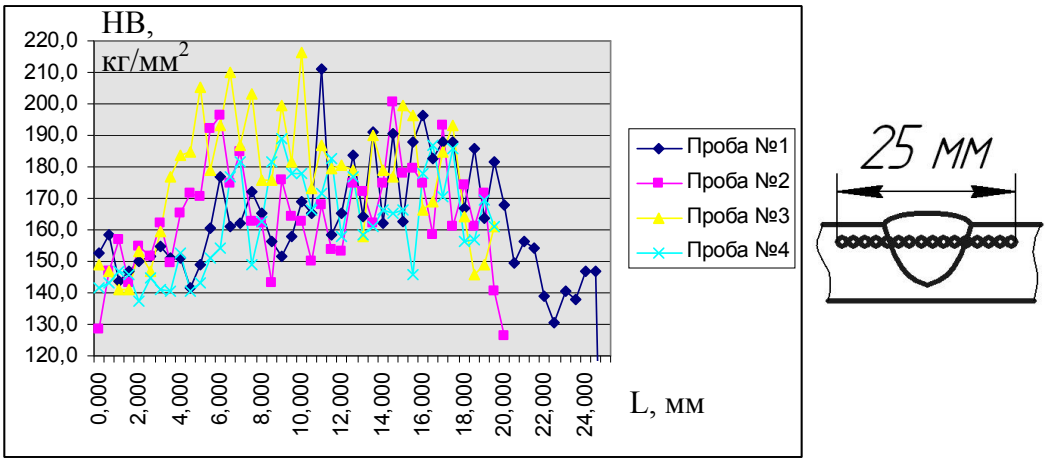


Рис. 4.22. Диаграмма измерения твердость сварных швов со схемой снятия показаний при определении твердости: проба №1 - Р1, проба №2 - Р7, проба №3 - Р8, проба №4 – Phoenix

Применен метод с оценкой разброса значений микротвердости в металле (служит косвенной оценкой прочностной микронеоднородности материала). На исследуемой поверхности металлографического шлифа было нанесено более 40 отпечатков с последующим их измерением и определением микротвердости. Установлено, что значения твердости близки к аналогу электродам Phoenix и варьируются от 130 до 215 кг/мм^2 в зависимости от участка образца. Также определялась твердость основного металла и металла шва, выполненные сваркой под флюсом. Данные по твердости приведены в таблице 4.18.

Таблица 4.18

Результаты измерений твердости сварного шва

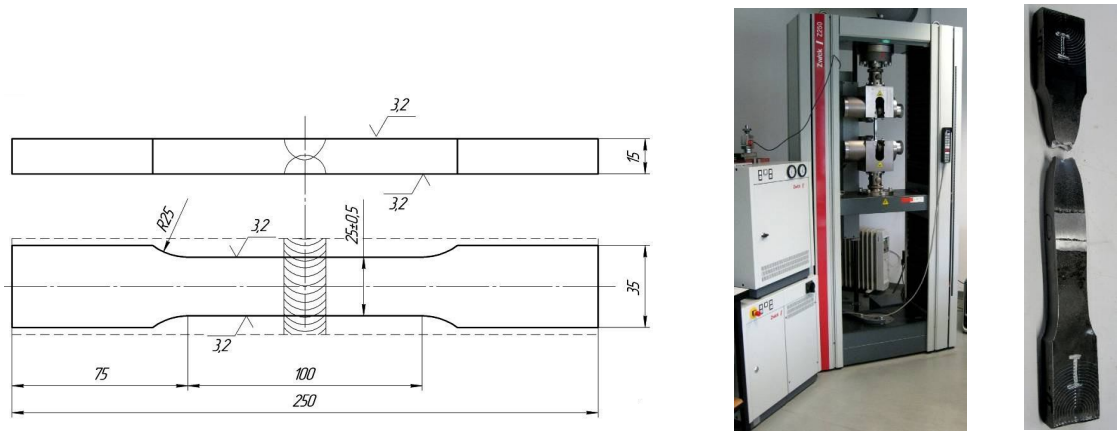
Флюс / Место пробы	Базальтовый		Габброидный	
	$d_{от}$, мм	Величина твердости, НВ	$d_{от}$, мм	Величина твердости, НВ
Основной металл	2,4	156	2,4	156
Центр шва	2,35	163	2,4	156

Из данной таблицы следует, что здесь так же основной металл и сварочный шов имеют незначительное отклонение и близкие значения. Основной металл и сварочный шов имеют одинаковую твердость, что говорит о равнопрочности основного металла и металла шва.

4.3.4 Механические свойства металла сварных швов и сварных соединений при сварке конструкционных сталей

Испытания сварных соединений на статическое растяжение. Механические испытания проводились в соответствии с ГОСТ 6996-66 [116]. Образцы для испытаний отбирались из специально сваренных для проведения испытаний контрольных соединений.

Испытания проводилось для металла шва, образцы для которого подготовлены по схеме рис. 4.23, а. Испытание на статическое растяжение проводилось в соответствие с европейскими нормами DIN EN ISO 6892-1/B. Машина для испытания Zwick Z250 (250N5A) с датчиком усилия 250 кН (рис. 4.23, б). Результаты испытаний представлены в таблице 4.18, в. Рабочая длина L_0 = 80 мм, это длина на которой фиксируются датчики, регистрирующие относительное удлинение образца. Выявлено разрушение образцов в зоне основного металла (рис. 4.23, в).



а б в

Рис. 4.23. Испытание на статическое растяжение: а - подготовка образцов по ГОСТ 6996-66 и РД 26-11-08-86 [117]; б – оборудование; в – образец после испытания на статическое растяжение

Разрушение образцов было в основном по основному металлу, что говорит о высоких механических свойствах сварного шва, предел прочности при растяжении близок к основному металлу, относительное удлинение при испытании в пределах нормы (табл. 4.19).

Таблица 4.19

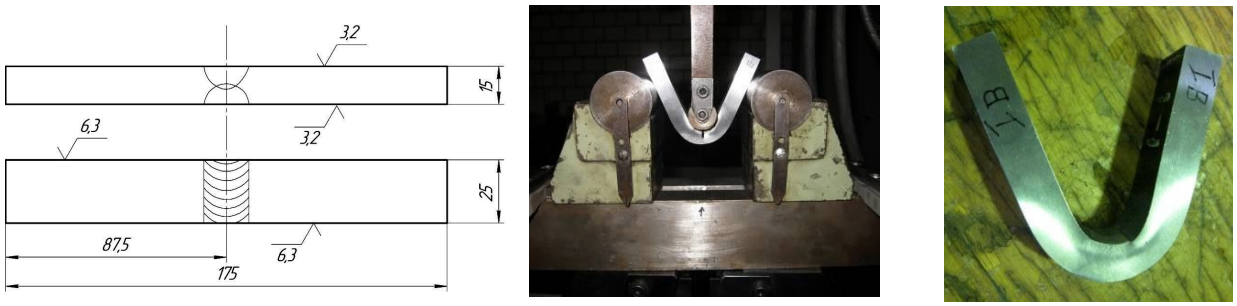
Экспериментальные данные статического растяжения образцов

Основа №	σ_T, МПа	Fmax, кН	σ_B, МПа	А, %
№1	271	144,57	381	14,8
	290	145,23	393	16,5
№2	281	142,34	384	24,4
	286	143,86	389	24,5
№3	344	154,65	421	14,3
	372	154,61	423	13,5
№4	331	152,48	415	14,6
	336	152,18	414	14,2

Установлено что увеличенное содержание фосфора в сварном шве №3 не повлияло на механические свойства при испытании на растяжение и близки к сварным швам №2 и 4 и, следовательно, к основному металлу.

Испытания сварных соединений на статический изгиб. Испытания проводилось для стыковых соединений. При испытании определяли способность соединения принимать заданный по размеру и форме изгиб. Эта способность характеризуется углом изгиба, при котором в растянутой зоне образца образуется первая трещина, развивающаяся в процессе испытания. Так же необходимо определить место образования трещины или разрушения.

Для проведения механических испытаний на статический изгиб образцы вырезались по схеме рис. 4.24, а. Диапазон измерения составлял 100 кН/100 мм. Межосевое расстояние роликов – 75 мм, диаметры ролика пуансона 25 мм, опорных роликов 50 мм. Скорость изгиба составляла 5 мм/мин. Результаты испытания представлены в табл. 4.19.



а б в

4.24. Испытание на статический изгиб: а - подготовка образцов по ГОСТ 6996-66 и РД 26-11-08-86; б – процесс испытания; в - образец после испытаний на статический изгиб

Установлено по данным таблицы 4.20, что при статическом изгибе разрушения не произошло, проявления трещин и других дефектов не обнаружено, а угол изгиба составил более 145 ºС, следовательно, образцы с сварными швами выполненными сваркой под разработанными флюсам №2-4 выдержали данные механические испытания.

Таблица 4.20

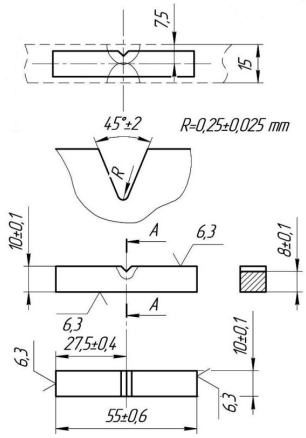
Экспериментальные данные статического изгиба образцов

№ флюса	Fmax, кН	Длина в Fmax, мм	Угол изгиба, град.
№1	28,571	27,432	>145
	28,744	28,519	>145
№2	28,277	27,814	>145
	28,383	28,204	>145
№3	30,853	28,455	>145
	30,247	30,084	>145
№4	29,257	28,661	>145
	29,580	29,720	>145

Испытания на ударную вязкость. При испытании на ударный изгиб определяли ударную вязкость и работу удара при толщине основного металла 2 мм и более. Ударную вязкость определяли в Дж/см^2 (кгс·м/см^2), поскольку нет указаний в соответствующих стандартах или другой НТД.

Для проведения механических испытаний на ударный изгиб образцы вырезались поперек сварному шву с размерами 55х10х10 мм с рабочим сечением 8±0,075 с V-образной разделкой (Рис. 4.25, а). Проведение испытаний и протокол составлялись в соответствии с DIN EN ISO 148-1. Полученные данные с перерасчетом работы в KCV представлены в таблице 4.21. Испытания на удар проводились при комнатной температуре.

Работоспособность оборудования MFL составляет 450 Дж (Рис.4.25, б). Установлено, что полученная ударная вязкость варьируется от 110 до 120, что соответствует средним механическим характеристикам данной стали.



а

б

в

Рис. 4.25. Испытание на ударный изгиб: а - подготовка образцов по ГОСТ 6996-66 и РД 26-11-08-86; б – оборудование; в - образцы после испытаний на ударный изгиб

Таблица 4.21

Экспериментальные данные ударного изгиба образцов

Основа №	Температура °С	Работа (Дж)	KCV (Дж/см^2)
№1	Rt	90,2	112,60
№2	Rt	91,5	114,30
№3	Rt	90,0-94,5	112,50-118,12
№4	Rt	92,0-93,0	115,00-116,25

Испытания на ударную вязкость показали, что значения KCV близки к основному металлу Ст3пс, что говорит об однородности механических свойств (табл. 4.21). Все механические испытания металла шва так же говорят о соответствии сварочных материалов и пригодности их использования для дуговой сварки низкоуглеродистых сталей.

Выводы по главе 4

Предложены технологические рекомендации получения минеральных сплавов в лабораторных условиях, в опытно-промышленных условиях покрытых электродов опрессовкой и сварочных плавленых флюсов в электродуговой печи ПЗГО с последующей мокрой грануляцией. На основании этого разработаны методические указания, технологические регламенты и оформлены патенты на составы шихт сварочных материалов на основе природных и техногенных ресурсов горно-металлургических предприятий Уральского региона.

Определены технологические свойства сварочных материалов и физико-химические свойства сварочных шлаков на основе природных и техногенных образований горнометаллургического комплекса Урала. Оценены сварочно-технологические характеристики сварочных материалов, химический состав, твердость, механические характеристики сварных швов и соединений. Металл шва содержит минимальное содержание вредных примесей, не превышая 0,03% (S = 0,012-0,015 %, P = 0,011-0,029 %); равнопрочность (твердость основного металла и сварного шва равны 156 НВ), при растяжении R_m = 381-423 МПа, что соответствует стали ст3пс, изгиб сварных соединений составил более 145º, а KCV сварных соединений не ниже основного металла, все это говорит о пригодности природных и техногенных образований Уральского региона как шлаковая основа сварочных материалов.

Отвечая на вопрос, к чему стремились и что же лучше разрабатываемые, отечественные или зарубежные аналоги, можно сказать, что стремился исследовать применимость минерального сырья техногенных образований Урала для разработки шлаковой основы в создании импортозамещаемых сварочных материалов. Получил такие шлаковые основы, которые не повлияли на содержание примесей в наплавленном металле и небыли их источниками при сварке, обеспечивающие уровень свариваемости низкоуглеродистых сталей не ниже импортных аналогов, которые в настоящее время занимают более 80% отечественного рынка.

Общие выводы по диссертационной работе

Определена и составлена последовательность исследований по применимости шлаковой основы для разработки сварочных материалов из минерального сырья Уральского региона.

На основании исследований свойств и составов минерального сырья и техногенных образований Уральского региона по определенному набору характеристик установлено, что шлаковая основа сварочных материалов из габбро-диабаза Ломовского м/р ($К_{общ}$=1,19, $К_{п}$<2, до 15% оксида железа), горнблендита Первоуральского м/р ($К_{общ}$=1,5, $К_{п}$<2, до 15% оксида железа), и техногенных образований на их базе соответствуют выбранным критериям пригодности.

Для минерального сырья и техногенных образований, выбранных в качестве основы шихты сварочных материалов, уточнены данные по физико-химическим свойствам (вязкость 2-2,5 пз, $Т_{пл}$=1350°С, α=1,19-9,94•10^{-6}/°С, основность В<1), которые близки соответственно к характеристикам плавленых оксидных флюсов.

На основе анализа физико-химических свойств минерального сырья и техногенных образований с учетом их происхождения и назначения подобрано количественное соотношение компонентов (кварцевого песка до 2%, плавикового шпата до 2%, хромистой руды до 3%), обеспечивающее необходимые сварочно-технологические свойства и качественное формирование сварного шва (5 балл по РД 03-613).

Установлены закономерности взаимодействия компонентов шлаковой основы сварочных материалов, обеспечивающие образование шпинелей $MgFeCr_2O_4$ и других сложных оксидных соединений в процессе затвердевания шлаковой корки, уменьшение окислительной способности основы, хорошую отделимость шлаковой корки (5 балл по РД 03-613) и низкое содержание примесей в металле шва (серы и фосфора до 0,002-0,024, мас.%). Высокой пластичности с относительным удлинением до 24,5% и углом загиба более 145 град., прочности до 423 МПа наплавленного металла при дуговой сварке низкоуглеродистых сталей (0,0149% S и 0,0143% P). Минералообразование сварочных аэрозолей проходит без формирования токсичных оксидов, имеющие основу оксид железа.

Библиографический список

1. ГОСТ Р 7.0.11-2011 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления. – М. : Стандартинформ. 2012, – 12 с.

2. Производство сварочных электродов // Металлургический бюллетень. – 2003. – №15-16. 2.

3. Петров Г. Л. Сварочные материалы. Уч. пособие для вузов. – Ленинград, Машиностроение, 1972, – 280 с.

4. Потапов Н.Н. Основы выбора флюсов при сварке сталей. – М. Машиностроение, 1979. – 168 с.

6. Плешаков, Ю.В. Разработка технологии получения компонентов сварочных материалов из сырья Кольского полуострова : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 05.16.02 / Плешаков Юрий Валентинович. – Апатиты, 2006. – 23 с.

7. Матафонов, А.А. Разработка электродных покрытий на основе минерального сырья восточно-сибирского региона : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 05.02.10 / Матафонов Алексей Андреевич. – Барнаул, 2012. – 19 с.

8. Николаев, А.И. О перспективах создания производства сварочных электродов на ОАО «Апатит» / А.И. Николаев, Н.Я. Васильева, Ю.В. Плешаков, Ю.Д. Брусницын, В.Б. Петров, Ю.Г. Быченя//Комплексная переработка Хибинских апатитонефелиновых руд: сб. науч. тр. – Апатиты: КНЦ РАН, 1999. – С. 90-97.

9. Игнатов М.Н., Ханов А.М. Основы технологии электродного производства. – Пермь, 1997. – 112 с.

10. Наумов С.В. Современные методы определения гранулометрического состава порошкообразных компонентов сварочных материалов // Вестник ПГТУ. Машиностроение, Материаловедение. – 2012. – Т.14, №1. – С. 76-84

11. Наумов С.В. Технология и организация производства сварочных материалов из минерального сырья Пермского края – Материалы I студенч. регион. конкурса инновац. проектов по программе «У.М.Н.И.К.». – Пермь: Интер-ЕС. – 2010. – С. 47-49

12. Наумов С.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Разработка сварочных материалов на минеральной основе из горных пород Западного Урала Пермского края. – Сб. аннотаций проектов Молодежного инновационного форума ПФО «Ульяновск-2011». – Ульяновск: УлГТУ. – 2011. – С. 107-110

13. Корниенко А.М. История сварки. XV-середина XX ст.. – Ростов н/Д: Феникс, 2004. - 212 с

14. Бизнес план предприятия по производству покрытых сварочных электродов из минерального сырья Пермского края : отчет о НИР / Шмырин С.М. – Пермь : РМЦПК, 2011. – 59 с.

15. Формирование эффективной системы принятия решений в условиях динамично развивающейся среды ЗАО «Электрод». дипл. работа. – 79 с.

16. Костин А.М. Сварочные материалы. – Миколаїв: НУК, 2004. – 225с.

17. Подгаецкий В.В., Люборец И.И. Сварочные флюсы. – К.: Техніка, 1984. – 167 с.

18. Макаров Э. Л. Сварка и сварочные материалы / Э. Л. Макаров. В 3 т. - М.: Металлургия, 1991. – 328 с.

19. Мазуровский, В.Л. Физико-химические основы разработки современных сварочных материалов: автореф. дис. ...канд. техн. наук : 02.00.04, 05.03.06 / Мазуровский Владимир Львович. – Екатеринбург, 2004. – 23 с.

20. Макиенко, В.М. Совершенствование процессов создания шлаковых систем и получение сварочных материалов с использованием минерального сырья Дальневосточного региона : автореф. дис. ...д-ра. техн. наук : 05.02.10 / Макиенко Виктор Михайлович. – Барнаул, 2009. – 35 с.

21. Игнатова А.М., Наумов С.В. Исследование доли летучих компонентов при термическом разложении сварочных материалов на основе синтетических минеральных сплавов. – Сб. мат-ов конф. «Исследование материалов с использованием метод термического анализа, калориметрии и сорбции газа». – СПб: ООО «Гипроникель». – 2012. – С. 14–22.

22. Дзюба, О.В. Разработка низководородных электродов на основе компонентозамещения и новых методов обработки компонентов покрытия: автореф. дис. ...канд. техн. наук : 05.02.10 / Дзюба Олег Вячеславович. – Ростов-на-Дону, 2011. – 23 с.

23. Рухлин, Г.В. Защита окружающей среды утилизацией отходов минерального сырья : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 25.00.36 / Рухлин Георгий Владимирович. – Владикавказ, 2004. – 24 с.

24. Байматов, А.М. Утилизация отходов полиметаллических руд в ресурсосберегающем производстве сварочных материалов : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 25.00.36 / Байматов Андрей Михайлович. – Владикавказ, 2004. – 23 с.

25. Наумов, С.В. Сварочные плавящиеся флюсы на основе минерального сырья Пермского края. – Сб. мат-ов всерос. заоч. науч.-техн. конф. «Современные проблемы повышения эффективности сварочного производства» / С.В. Наумов, А.О. Артемов, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Тольятти: ТГУ. – 2011. – С. 145-150

26. Наумов С.В., Игнатова А.М., Кучев П.С. Минеральное сырье Пермского края как основное сырье технологии производства сварочных материалов. – Сб. тр. VI междунар. науч.-практ. конф. «Качество науки – качество жизни». – Тамбов. – 2010. С. 32-34

27. Минералого-петрографическая характеристика техногенных минеральных ресурсов Урала и Предуралья для их переработки петрургией / А.О. Артемов, С.В. Наумов, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Георесурсы. - 2012, №6 (48). – С. 79-83.

28. Игнатова А.М., Артемов А.О., Наумов С.В. Информативность методов и алгоритм оценки и выбора петрургического сырья // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 4. – С. 111-115.

29. Проблемы магмы и генезиса изверженных горных пород. // Сб. под ред. Афанасьева Г.Д. и др. – М.: Изд-во АН СССР. – 1963. - 272 с.

30. Гинзберг А.С. Влияние изменения химического состава различных окислов на свойства плавленых горных пород //Труды Петрографического института АН СССР, вып. 1. – М.: Изд-во АН СССР, 1938. – 45-67 с.

31. Заварицкий А.Н. Изверженные горные породы – М.: Изд-во АН СССР. – 1962. - 487 с.

32. Ормонт Ю.Ф. О применении несимметричных диаграмм состояния при исследовании сложных систем// ЖФХ. – 1946, № 9. – 21 -39 с.

33. Котлова А.Г. Некоторые данные по кристаллизации базальтовых и пироксеновых расплавов и стекол//Тр. Ин-та геологии руд. месторождений, петрографии, минералогии и геохимии.-1958. -Г 30. -С. 56-87.

34. Рашин Г.А. Петрохимический метод оценки сырья для каменного литья// Изв. высш. уч. завед. Геология и разведка - 1964, № 9. - с.71-80.

35. Хан Б.Х. Оценка технологических характеристик петрургических расплавов при использовании пироксенового модуля//Сб. Проблемы каменного литья. - Киев: Наукова Думка, 1975. - 184-192 с.

36. Игнатова А.М., Юдин М.В. Аналитическая оценка пригодности нерудных материалов Пермского края для камнелитейного производства. – Тр. VIII Всерос. школы-семинара с международным участием «Новые материалы. Создание, структура, свойства-2008». – Томск: ТПУ, 2008. – с. 228 -231.

37. Чернов В.П. Влияние химического состава и технологических факторов на структуру и механические свойства шлако-каменного литья// Вопросы прикладной химии: Межвуз. сб. тр. — Магнитогорск: МГТУ, 1999.-с. 135-142.

38. Наумов С.В., Игнатова А.М. Использование сырьевых и вторичных ресурсов горнодобывающего и перерабатывающего комплексов Урала в технологии производства

сварочных материалов. – Мат-лы Всерос. науч. конф. мол. ученых «Наука. Технологии. Инновации». – Новосибирск: НГТУ. – 2012. – С. 216-219

39. Игнатова А.М., Наумов С.В., Кучев П.С. Минерально-сырьевой потенциал Пермского края для организации производства сварочных материалов. – Материалы краевой дистанционной НПК молодых ученых и студентов «Молодежная наука Прикамья-2010», секция «Машиностроение и металлургия». – [электронный ресурс]. – http://tt.pstu.ru/mnp10/mnp10/s4 – Пермь. – 2010.

40. Годовиков А.А., Ненашева С.Н. Структурно-химическая систематика минералов. - М, 2007. - 296 с.

41. Еремин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые: Учебное пособие. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007. – 459 с.

42. Министерство природных ресурсов Пермского края. Минерально-сырьевые ресурсы. Экспертиза запасов общераспространенных полезных ископаемых [эл. ресурс]. http://priroda.perm.ru/mineral/expert/

43. Заварицкий А.Н. Изверженные горные породы. М, 1956. – 480 с.

44. Наумов С.В. Рациональное использование минеральных нерудных ресурсов Пермского края для производства сварочных материалов. - Мат-лы работ победителей и лауреатов Всероссийского конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области технических наук. – СПб: СПбГТУ. – 2012. – С. 205-207

45. Наумов С.В. Использование минеральных и техногенных горнометаллургических ресурсов Пермского края в производстве сварочных материалов. – Сб. докл. науч. техн. конф. «Сварка и диагностика - 2012». – Екатеринбург: ЗАО «Уральские выставки». – 2012. – С. 129-133

46. Наумов С.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Опыт использования минерального сырья Пермского края в производстве сварочных материалов. – Сб. тр. МНТК «Современные проблемы машиностроения». – Томск: НИ ТПУ. – 2010. – С. 372–377.

47. Канина, А.В. Сопоставительный анализ компонентов газошлаковой основы сварочных материалов с минерально-сырьевым потенциалом Пермского края – Сб. мат-ов всерос. молодеж. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Инженерная мысль машиностроения будущего» / А.В. Канина, С.В. Наумов, А.И. Черняев, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Екатеринбург: УрФУ. – 2012. – С. 128-131

48. Николаев С. Ф., Шумилов Е. Н. Сараны // Материалы по Перм. обл. к Урал. ист. энцикл. Пермь, 1994. Вып. 1. – С. 106-107

49. Закон Пермского края (принят Законодательным Собранием Пермского края 6 декабря 2012) от 20.12.2012 г. №140 ПК <О Программе социально-экономического развития Пермского края на 2012-2016 годы>

50. Минералого-петрографическая характеристика техногенных минеральных ресурсов Урала и Предуралья для их переработки петрургией / А.О. Артемов, С.В. Наумов, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Георесурсы. - 2012, №6 (48). – С. 79-83.

51. Ефремова С.В., Стафеев К.Г. Петрохимические методы исследования горных пород: Справочное пособие. - М.: Недра, 1985. - 511 с.

52. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, 1984. - 226 с.

53. Игнатова А.М., Наумов С.В., Ханов А.М. Методики определения технологических, механических и физических свойств каменного литья – Материалы междунар. науч.-техн. конф. «Перспективные технологии и материалы». – Пермь: ПГТУ. – 2008. – С. 177-183

54. Батурин В.П. Петрографический анализ геологического прошлого по терригенным компонентам. - М.-Л.: АН СССР, 1947. – С. 125-141

55. Игнатова А.М., Наумов С.В. Подготовка прозрачных шлифов синтетических минеральных сплавов для оценки их структуры // Вестник ПГТУ. Машиностроение, Материаловедение. – 2010. – Т.12, №2. – С. 116-130

56. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова [и др.]; Министерство геологии СССР, Геол. ин-т. – Л.: Недра; Ленингр. отд., 1974. – 399 с.

57. Гавриленко В.В. Современные методы исследования минералов, горных пород и руд. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. Ун-та, 1997. – 137 с.

58. Бокай Г.Б., Порай-Кошиц М.А., Рентгеноструктурный анализ, М., 1964.

59. Шпанченко Р.В., Розова М.Г. Рентгенофазовый анализ. Методич. разработка. МГУ: М., 1998

60. Васильев В.К., Нахмансон М.С. Качественный фазовый анализ. Новосибирск, 1986.

61. Верховодов П.А. Рентгеноспектральный анализ: раздельный учет физических процессов. – Наукова Думка, 1992. – 232 с.

62. Тронева Н.В., Тронева М.А.. Электронно-зондовый микроанализ неоднородных поверхностей. - Москва: Металлургия. 1996.-208 с.11. М.А.Блохин. Методы рентгеноспектральных исследований. - М.: Физматгиз. 1959. - 366 с

63. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. - М.: Техносфера, 2008. - 232 с.

64. Батырев В.А.. Рентгеноспектральный электроннозондовый микроанализ. - М.: Металлургия. 1982

65. Энгель Л., Клингеле Г. Растровая электронная микроскопия. Разрушение: Справочник. Металлургия: 1986. – 232

66. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Кн. 2. – 1984

67. Андреев С. Е., Перов В. А., Зверевич В. В., Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых, 3 изд., М., 1980.

68. ГОСТ 6613-86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

69. Специальные методы металлографического анализа : учеб. пособие / Л. П. Зайцева ; Ленингр. политехн. ин-т им. М. И. Калинина (Ленинград). - Л.: ЛПИ, 1979. - 67 с.

70. ГОСТ 1778-70 Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений

71. Аматуни А.Н. Методы и приборы для определения температурных коэффициентов линейного расширения материалов. – М., 1972. – 140 с.

72. Наумов С.В. Кузнецов Д.А. Характеристика твердой составляющей сварочных аэрозолей различных видов электродных покрытий. – Сб. докл. науч. техн. конф. «Сварка и диагностика - 2012». – Екатеринбург: ЗАО «Уральские выставки». – 2012. – С. 110-114

73. Кузнецов Д.А. Исследование физико-химических характеристик твердой составляющей сварочных аэрозолей. - Мат-лы работ победителей и лауреатов Всероссийского конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области технических наук. – СПб: СПбГТУ. – 2012. – С. 205-207

74. Исследование физико-химических характеристик твердой составляющей сварочных аэрозолей. – Тез. докл. XIX рабочей группы «Аэрозоли Сибири» / Д.А. Кузнецов, С.В. Наумов, А.Д. Симонович, А.М. Игнатова // Томск: Ин-т оптики атмосферы СО РАН. – 2012. – С. 78

75. Чжан Сяолэй. Фотонная корреляционная спектроскопия молекулярного рассеяния света в белковых растворах при воздействии различных внешних факторов [Текст]: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / Чжан Сяолэй. – М., 2012. 23 с.

76. Pike E.R., Abbiss J.B. eds. Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy. Kluwer Academic Publishers, 1997

77. Наумов С.В. Алгоритм полного цикла разработки сварочных материалов от оценки пригодности минерального сырья месторождений до технологических характеристик

сварных соединений. – Сб. трудов всерос. молодеж. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Инженерная мысль машиностроения будущего». – Екатеринбург: УрФУ, 2012. – С. 132-136.

78. Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Базальтовое литье. Минеральное сырье. № 4. 1927. 23-27.

79. Игнатова А.М., Наумов С.В., Кучев П.С. Использование силикатного анализа для оценки пригодности минеральных ресурсов Пермского края в качестве сырья сварочных материалов. – Сб. науч. тр. краев. дистанц. науч.-практ. конф. «Молодежная наука Прикамья-2010». – Пермь: ПГТУ. – 2010. – С. 131-134.

80. Данилевич И.С., Захаров Л.И., Козлов А.С., Пушкин С.А. Облицовочные и поделочные камни Пермской области. ПГГП "Пермгеолнеруд". – Пермь, 1998.

81. Богатиков О.А. Магматические горные породы. Кислые и средние породы. - М.: Наука, 1987. - 375 с.

82. Бетехтин А.Г. Курс минералогии : учеб. пособие / А.Г. Бетехтин. – М.: КДУ, 2008. – 98-111 с.

83. Семенов Е.И. Систематика минералов. Справочник. М.: Недра, 1991. – 334 с.

84. Игнатова А.М., Игнатов М.Н., Наумов С.В. Применение дифференциальной сканирующей калориметрии для оценки минерального сырья Пермского края в производстве сварочных материалов // Вестник ПГТУ. Машиностроение, Материаловедение. – 2010. – Т.12, №5. – С. 107-116.

85. Китайгородский И.И. О некоторых закономерностей начальных стадий образования стеклокристаллических структур/ И.И. Китайгородский, Э.М. Рабинович, В.И. Шелюбский // Стекло и керамика. – 1963. – № 12. – С. 45–56

86. Взаимодействие компонентов электродных покрытий с жидким стеклом при нагревании / А.Н. Николаев, С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина [и др.] // Вопросы Материаловедения, 2009, №3 (59). – С. 397-403

87. Наумов С.В., Игнатова А.М. Исследование физико-химических процессов, протекающих при сварке в сварочных материалах на основе техногенных образований // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 4. – С. 150-153.

88. Оценка пригодности и доступности базальтоидных и габброидных комплексов Западного Урала (Пермский Край) для производства сварочных материалов / А.М. Игнатова, С.В. Наумов, М.Н. Игнатов, С.А. Пушкин, С.Б. Суслов // Вестник ПГТУ. Машиностроение, Материаловедение. – 2010. – Т.12, №4. – С. 104-116.

89. Аликин Э.А. Минерально-сырьевые ресурсы Пермского края. Энциклопедия. – Пермь, 2006. – 463 с.

90. Наумов С.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н., Проект разработки технологии производства плавленых сварочных флюсов на базе камнелитейного производства – Сб. науч.

тр. I междунар. науч.-практ. интернет-конф. «Инновационные технологии: теория, инструменты, практика (INNOTECH 2009)». – Пермь: ПГТУ. – 2010. – С. 73-79

91. Наумов С.В. Технология и организация производства сварочных материалов из минерального сырья Пермского края // Лучшие инновационные проекты Пермского края. – Сб. аннотаций проектов. – Пермь: Перм. науч. центр УрО РАН. – 2010. С. 44

92. Наумов С.В., Шмырин С.М., Канина А.В. Проект завода производства сварочных покрытых электродов производительностью 1400 тонн в год. – Сб. трудов I междунар. науч.-практ. конф. «Молодые ученые Прикамья – 2011». – Пермь: ПНИПУ. – 2011. – С. 192-195

93. Игнатова А.М., Наумов С.В., Кучев П.С. Методика плавки сварочных плавленых флюсов из сырья Пермского каря. – – Материалы краевой дистанционной НПК молодых ученых и студентов «Молодежная наука Прикамья-2010», секция «Машиностроение и металлургия». – [электронный ресурс]. – http://tt.pstu.ru/mnp10/mnp10/s4 – Пермь. – 2010

94. Игнатова А.М., Наумов С.В., Кучев П.С. Разработка методики получения сварочных плавленых материалов из минерального сырья Пермского края. – Сб. тр. I всерос. молодеж. науч.-техн. интернет-конф. «Новые материалы, наносистемы и нанотехнологии». – [электронный ресурс] CD-R. – Ульяновск: УлГТУ. – 2010

95. Игнатова, А.М. Технология лабораторной, опытной и промышленной переработки горных пород для производства симиналов / А.М. Игнатова, С.В. Наумов, А.О. Артемов, М.Н. Игнатов, А.М. Ханов // Вестник ПГТУ. Машиностроение, Материаловедение. – 2010. – Т.12, №5. – С. 117-129

96. Артемов, А.О. Разработка методики и оборудования для получения синтетических минеральных сплавов. – Материалы I междунар. науч.-практ. конф. «Молодые ученые Прикамья-2011» / А..О. Артемов, С.В. Наумов, А.М. Игнатова, С.М. Шмырин, А.А. Овсянников // Пермь: ПНИПУ. – 2011. – С. 183-188

97. Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Наумов С.В. Патент РФ № 2494847 МПК B 23 K 35/40, B 01 J 2/02, опубл. 10.10.2013. «Способ гранулирования флюса».

98. Использование углеродсодержащих добавок для сварочных флюсов/ Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Голдун З.В., Крюков Р.Е., В.М. Шурупов// Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2012. – №10. – С. 35 – 38.

99. О фракционном составе сварочных флюсов / С.В. Наумов, А.Е. Канина, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 2. – С. 166-169.

100. Формирование гранул керамического флюса из техногенных образований месторождений минерального сырья в воздушном потоке скоростного смесителя-гранулятора периодического действия / С.В. Наумов, А.Е. Канина, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 2. – С. 170-176.

101. РД 03-613-03 «Порядок применения сварочных материалов при изготовлении, монтаже, ремонте и реконструкции технических устройств для опасных производственных объектов: Технологический регламент проведения аттестации сварочных материалов»

102. Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Наумов С.В. Патент РФ №2504465 МПК В 23 К 35/365 опубл. 20.01.2014. «Электродное покрытие»

103. Подгаецкий В.В., Кузьменко В.Г. Сварочные шлаки. Справочное пособие. – Киев, 1988. – 253 с.

104. Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Наумов С.В. Патент РФ № 2448824 МПК В 23 К 35/362, опубл. 27.04.2012. «Шихта для получения сварочного плавленого флюса»

105. Зубченко А.С., Колосков М.М., Каширский Ю.В. и др. Марочник сталей и сплавов. – Машиностроение, 2003. – 784 с.

106. Исследование зависимости коэффициентов термического расширения металла шва и сварочных шлаков от температуры в диапазоне 100...1000 ºС / Е. Е. Корниенко, М. Н. Игнатов, А. М. Игнатова, С. В. Наумов, А. Ю. Чумаченко // Обработка металлов. – 2012. – № 3 (56). – С. 116-119.

107. Гришагин В.М. Сварочные аэрозоли: образование, исследование, локализация, применение: монография/ В.М. Гришагин; Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 213 с.

108. Фролов В.В. Физико-химические процессы в сварочной дуге. – М.: Машгиз, 1954. – 131 с.

109. Исследование химических соединений в твердой фазе сварочных аэрозолей/ Т.С. Веблая, А.П. Головатюк, Н.П. Харченко, Л.А. Шевченко// Комплексные средства защиты оператора при дуговой сварке и перспективные направления работ в этой области. – М.: Информэлеткро, 1978. – 11 с.

110. Ерохин А.А. Основы сварки плавлением: Физико-химические закономерности. – М.: Машиностроение, 1973. – 448 с.

111. Кузьменко, В. Г. Санитарно-гигиенические характеристики сварочных флюсов с локально измененным химическим составом зерен [Текст] / В. Г. Кузьменко, В. И. Гузей // Автоматическая сварка. - 2006. - №2. - С. 41-43.

112. Некоторые особенности горения дуги и переноса металла при сварке под водой самозащитной порошковой проволокой. Автомат. сварка, 1990, №9, с.1-4. Походня И.К., Горпенюк В.Н., Кононенко В.Я., Пономарев В.Е.

113. Голохваст К.С., Памирский И.Э. Экологические и нанотоксикологические аспекты взаимодействия минералов и белков // Вестник новых медицинских технологий, 2010. Т. XVII, №2. С. 53-55.

114. Памирский И.Э., Голохваст К.С., Паничев А.М и др.. Влияния нано- и микрочастиц природных минералов на агрегацию тромбоцитов человека // Известия Самарского научного центра РАН, 2010. - Т. 12, №4(3). - С. 725-728.

115. ГОСТ 1778-70. «Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений»

116. ГОСТ 6996-66. «Сварные соединения. Методы определения механических свойств»

117. РД 26-11-08-86 «Соединения сварные. Механические испытания»

118. ГОСТ 21560.2-82 «Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул»

119. Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Наумов С.В. Патент РФ № 2497646 МПК В 23 К 35/36, опубл. 10.11.2013. «Минеральный сплав для покрытий сварочных электродов».

120. Артемов, А.О. Исследование влияния режимов сварки под слоем флюса на форму и проплавление угловых швов / А.О. Артемов, В.В. Каратыш, В.М. Язовских, Е.С. Плюснин, С.В. Наумов // Вестник ПГТУ. Машиностроение, Материаловедение. – 2010. – Т.12, №5. – С. 130-142

121. Канина, А.В. Разработка сварочных материалов и технологий повышения качества сварочных соединений магистральных трубопроводов для обеспечения эксплуатационной безопасности. – Сб. мат-ов всерос. молодеж. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Инженерная мысль машиностроения будущего» / А.В. Канина, С.В. Наумов, А.И. Черняев, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Екатеринбург: УрФУ. – 2012. – С. 126-127

122. Черняев, А.И. Разработка технологий очистки металла от неметаллических включений для снижения брака металлургической и сварочной продукции – Сб. мат-ов всерос. молодеж. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Инженерная мысль машиностроения будущего» / А.И. Черняев, А.В. Канина, С.В. Наумов, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Екатеринбург: УрФУ. – 2012. – С. 156-157

123. Самойлов Г.Д. опыт выплавки флюса в больших электрических печах // автоматическая сварка // Автоматическая сварка. -1959. №3. С. 86-92