# МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный государственный университет путей сообщения» (ФГБОУ ВО ДВГУПС)

# МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» (ФГБОУ ВО КнАГУ) На правах рукописи

Атеняев Александр Валерьевич

# РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ ФЛЮСОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО РЕГИОНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАПЛАВЛЕННОГО СЛОЯ ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Специальность:

05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

# **ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор МАКИЕНКО ВИКТОР МИХАЙЛОВИЧ

A. Fam

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ	
ВОПРОСОВ СОЗДАНИЯ ФЛЮСОВ	12
1.1. Анализ литературных источников	12
1.2. Металлургические процессы при электротермических процессах	
с использованием флюсов	16
1.3. Анализ минерального сырья Дальневосточного региона	25
1.4. Постановка цели и задач исследования	33
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ И	
МАТЕРИАЛЫ	35
2.1. Методика исследований	35
2.2. Оборудование	45
2.2.1. Оборудование для приготовления шихты	45
2.2.2. Технологическое оборудование	46
2.2.3. Оборудование для исследований	46
2.3. Выводы	48
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ШЛАКОВОЙ ОСНОВЫ ФЛЮСОВ	
ИЛЬМЕНИТО-ФЛЮОРИТНОГО ТИПА	49
3.1. Выбор компонентов шлаковой основы	49
3.2. Термодинамический расчет окислительно-восстановительных	
реакций в исследуемом флюсе-шлаке	51
3.3. Расчет состава компонентов, основности, химической активности	
флюса-шлака и коэффициентов перехода легирующих элементов в	
наплавленный металл	59
3.4. Экспериментальные исследования по созданию шлаковой	
основы флюсов	69
3.5. Выводы	77

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ПЛАВЛЕНО-КЕРАМИЧЕСКИХ	
ФЛЮСОВ НА БАЗЕ ПОЛУЧЕННОЙ ШЛАКОВОЙ ОСНОВЫ	79
4.1. Постановка задачи исследования	79
4.2. Разработка флюсов для восстановления деталей строительных	
дорожных машин и подвижного состава	80
4.2.1. Выбор легирующих элементов	80
4.2.2. Экспериментальные исследования по созданию флюсов	82
4.3. Выводы	90
5. ИСЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ	
металла, наплавленного опытными образцами	
ФЛЮСОВ	91
5.1. Исследование состава, структуры и свойств наплавленных слоев	
металла	91
5.2. Микрорентгеноспектральный анализ наплавленного металла	95
5.3. Исследование элементного и фазового составов наплавленных	
слоев металла	105
5.4. Выводы	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	117
ПРИЛОЖЕНИЯ	131

# **ВВЕДЕНИЕ**

# Актуальность темы исследования

В условиях современной рыночной экономики у промышленных предприятий все больше появляется необходимость в получении материалов, отвечающих требуемым свойствам. В настоящее время для создания электродов, порошковых проволок, флюсов и других материалов используют дорогостоящее сырье в виде оксидов различных металлов, фтористых и хлористых соединения, а также других веществ, не содержащих кислород. Поэтому в условиях жёсткой конкуренции предприятия вынуждены искать пути снижения себестоимости продукции. Минеральное сырьё, используемое в виде отходов производства не подвергающееся полной технологической обработки, это и есть один из способов уменьшения себестоимости при производстве материалов.

# Степень разработанности темы исследования

В дальневосточном регионе (ДФО) добывается достаточно большое количество полезных ископаемых (минерального сырья), и как следствие появляются в большом количестве отходы горнорудного производства, в состав которых входят элементы, которые используются для изготовления различных материалов (цирконий, бор, марганец, вольфрам и другие элементы). Из-за многокомпонентности данного сырья появляются временные сложности, затрачивающиеся на выбор шлаковой основы. Одним из решений данного вопроса являются научные исследования, изыскания новых методик и способов создания материалов, суть которых в обеспечении требуемых технологических характеристик, а также свойств и качества формируемых покрытий.

Исследованию по созданию плавленых и керамических флюсов посвящены труды Е.О. Патона, Б.И. Медовара, К.В. Любавского, И.И. Фрумина, В.В. Подгаецкого, К.К. Хренова, Н.А. Ольшанского и других ученых. Для создания флюсов применялось переработанное сырье в виде оксидов. В настоящее время для производства материалов начали использовать руду и отходы промышленных предприятий. В работах Г.В. Самсонова, Н.П. Лякишева, Ю.В. Цветкова, Ри Хосена, В.А. Резниченко, А.Д. Верхотурова, И.А. Подчерняевой, Э.Г. Бабенко,

С.Н. Химухина, С.В. Николенко, В.М. Макиенко и других ученых, приведены результаты использования минерального сырья.

Данная работа посвящена разработке новых плавлено-керамических флюсов с использованием минерального сырья Дальневосточного региона для восстановления изношенных поверхностей деталей машин и механизмов. В этих целях используется методика, заключающаяся в изучении термодинамических свойств шлаков и экспериментальных исследований, позволяющих получать материалы с требуемыми технологическими характеристиками.

Флюс при электротермических процессах выполняет важные функции:

- обеспечение устойчивости процесса;
- хорошее формирование наплавленного металла;
- защита расплава от доступа воздуха;
- предупреждение образования в наплавленном слое дефектов;
- управление химическим составом наплавленного металла;
- обеспечение требуемых механических и эксплуатационных свойств восстанавливаемых деталей;
  - обеспечение легкой отделимости шлаковой корки с поверхности металла.

Это подтверждает актуальность создания экономичных и экологически чистых флюсов, обеспечивающих высокие свойства и качество формируемых покрытий.

**Цель работы.** Исследование и разработка плавленно-керамических флюсов, обеспечивающих требуемые механические и эксплуатационные свойства формируемых покрытий на основе минерального сырья Дальневосточного региона.

# В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- выполнить анализ минерального сырья;
- выполнить термодинамический расчет в целях определения возможных химических реакций и восстановления легирующих компонентов при электротермических процессах;

- на основе расчета оксидного состава, основности и активности флюса, а также экспериментальных исследований разработать новую шлаковую основу ильменито-флюоритного (солеоксидного) типа с использованием Дальневосточного минерального сырья, обеспечивающую требуемые технологические свойства и качество формируемых покрытий;
- выполнить экспериментальные исследования по разработке флюсов на базе полученной шлаковой основы и установить зависимости влияния состава шихты на требуемые свойства формируемых покрытий;
- исследовать состав, структуру и свойства формируемых покрытий,
   полученных с использованием разработанных флюсов;
- провести опытно-сравнительные испытания полученных флюсов в условиях эксплуатации;
- определить экономическую эффективность применения разработанных материалов.

#### Научная новизна работы.

- 1. Дано научное обоснование результатам разработки рационального состава флюсов путём термодинамического анализа окислительно восстановительных реакций в исследуемом флюсе шлаке, определены основность и химическая активность шлака, обеспечивающего требуемые технологические характеристики и качество наплавленного покрытия. Рациональный состав шлаковой основы флюса обеспечивается при содержании в нем 50 масс. % ильменито-флюоритного типа Дальневосточного минерального сырья (масс. % 9 флюорита, 14 гранодиорита, 10 мрамора, 9 титаномагнетита, 15 шеелита, 3 браунита) и 50 масс. % стандартных флюсов (АН 22 или АНЗ48А).
- 2. Экспериментально-статистическим методом установлены связи между входными параметрами шлакообразующими (флюоритом, мрамором, гранодиоритом X1), стабилизирующим (титаномагнетитом X2) и легирующими (шеелитом, браунитом X3) и выходными параметрами пористостью (П) и зернистостью (3):

- по результатам экспериментальных исследований были составлены математические зависимости (3) и (П), и получены диаграммы влияния с использованием разработанной программы (свидетельство от 05 августа 2016 г. №2016618684), позволяющие установить рациональные значения входных параметров для обеспечения минимальной пористости и максимального балла зерна формируемых наплавочных покрытий; подтверждение адекватности полученных математических уравнений (3) и (П) осуществлялось по критерию Фишера (F<Fкр.);
- на основе разработанных уравнений и диаграмм влияния соотношения массовых долей входных параметров на пористость и зернистость, наплавленного материала выбран рациональный состав шлаковой основы, масс. %: 40 шлакообразующего вещества (27,35 флюорита, 42,38 гранодиорита, 30,27 мрамора), 44 стабилизирующего (100 титаномагнетит), 16% легирующие (62,5 шеелит, 37,5 браунит), обеспечивающий требуемые качество и технологические свойства покрытий.
- 3. Для повышения требуемых технологических, механических и эксплуатационных свойств разработанную шлаковую основу дополнительно легировали Cr, Mn, Zr и другими элементами:
- методом математического планирования экспериментов исследовано влияние легирующих компонентов (феррохрома, ферромарганца, циркониевого концентрата и графита) на твёрдость и износостойкость, а так же на составы наплавленных материалов; получены математические уравнения и построены диаграммы, позволяющие определить рациональные составы входных параметров системы в зависимости от требуемых свойств наплавленного металла (масс. %: 5,8 гранодиорит; 3,7 флюорит; 4,1 мрамор; 4,9 циркониевый концентрат (бадделеит); 19,6 ферромарганец; 3,7 титаномагнетит; 1,2 браунит; 5,5 графит; 28,9 графит; АН22 или АН348А 20,6%). Твердость наплавленного слоя 47-50 HRC; Кі 8,5-10; при этом значение ударной вязкости КСU 36-39 Дж/см²;
- микрорентгеноспектральным анализом формируемого слоя металла установлено, что составы разработанных флюсов АН22ПК-ДМС и АН348АПК-ДМС способствуют восстановлению хрома, марганца, вольфрама и других

элементов (в металле, наплавленном под флюсом АН22ПК-ДМС, максимальное содержание хрома достигает 15 атом %, марганца 6 атом % и вольфрама 0,4 атом %, а в металле, наплавленном под флюсом АН348АПК-ДМС, максимальное содержание хрома достигает 7,4 атом %, марганца 3,98 атом % и вольфрама 21,34 атом %);

- результатами исследований фазового состава подтверждена возможность образования в наплавленном слоях карбидов хрома  $Cr_7C_3$  и железа  $Fe_3C$  при использовании флюса  $AH22\Pi K$ - $\mathcal{I}MC$  и  $AH348A\Pi K$ - $\mathcal{I}MC$ . Это обеспечило высокую твердость и износостойкость формируемых покрытий.
- 4. По химическому составу наплавленный металл на поверхность стали Ст3 с использованием флюсов АН22ПК-ДМС и АН348АПК-ДМС соответствует заэвтэктоидной стали:
- под флюсом АН22ПК-ДМС, масс %: 1,4-1,7 С; 0,894 Al; 2,129 Si; 1,282 Ni; 0,251 Ti; 8,326 Mn; 9,374 Cr; 0,390 Zr; 0,087 W. Механические свойства: твердость 47 HRC; коэффициент износостойкости относительно стали 20, Ki = 8,5; ударная вязкость КСU 39 Дж/см $^2$ ;
- под флюсом АН348АПК-ДМС, масс %: 1,4-1,7 С; 0,026 Al; 0,248 Si; 1,288 Ni; 0,025 Ti; 4,488 Mn; 7,992 Cr; 0,09 Zr; 1,746 W. Механические свойства: Твердость 50 HRC; коэффициент износостойкости относительно стали 20, Ki = 10; ударная вязкость КСU 36 Дж/см $^2$ .

Таким образом, наплавленный металл имеет твёрдость 47-50 HRC, высокую износостойкость относительно стали 20 Ki 8,5-10 и ударную вязкость KCU 36-39 Дж/см<sup>2</sup>, что значительно превышает требования технических условий эксплуатации железнодорожного подвижного состава. Высокая твёрдость обусловлена образованием легированного цементита и карбидов.

# Практическая значимость работы.

1. Разработана шлаковая основа ильменито-флюоритного типа с использованием Дальневосточного минерального сырья, обеспечивающая требуемые технологические характеристики и качество покрытия за счет рационального сочетания компонентов в составе шлака: флюорит - 9%;

- гранодиорит 14%; мрамор 10%; титаномагнетит 9%; шеелит 5%; браунит 3%; стандартный флюс (АН22, АН348А) 50%.
- 2. Получены плавлено-керамические (солеоксидные) флюсы ильменитофлюоритного типа с использованием многокомпонентного минерального сырья Дальневосточного региона для восстановления деталей строительно-дорожных машин и подвижного состава следующих марок:
- -АН22ПК-ДМС основный флюс, обеспечивающий твердость наплавленного металла 47 HRC, коэффициент износостойкости 8,5, ударную вязкость 39 Дж/см<sup>2</sup>. Состав флюса: АН22 20,6%; гранодиорит 5,8%; флюорит 3,7%; мрамор 4,1%; титаномагнетит 3,7%; браунит 1,2%; шеелит 2,1%; циркониевый концентрат 4,9%; ферромарганец 19,6%; графит 5,5%; феррохром 28,9%;
- АНЗ48АПК-ДМС нейтральный флюс, обеспечивающий твердость наплавленного металла 50 HRC, коэффициент износостойкости 10, ударную вязкость 36 Дж/см². Состав флюса: АНЗ48А 20,6%; гранодиорит 5,8%; флюорит 3,7%; мрамор 4,1%; титаномагнетит 3,7%; браунит 1,2%; шеелит 2,1%; циркониевый концентрат 4,9%; ферромарганец 19,6%; графит 5,5%; феррохром 28,9%.
- 3. Разработана программа ЭВМ (Свидетельство № 2016618684 от 05.08.2016) для расчета математических зависимостей и построения диаграмм влияния состава шихты на свойства формируемых покрытий. Программа значительно сокращает время обработки полученных результатов при проведении экспериментальных исследований.
- 4. Проведенные опытно сравнительные испытания созданных флюсов в условиях эксплуатации (Амурская механизированная дистанция инфраструктуры филиал открытого акционерного общества «Российские железные дороги») подтвердили высокие свойства формируемых покрытий (Приложение 4).
- 5. Технико-экономическим расчетом установлено, что разработанные флюсы не уступают аналогам по технологическим свойствам, при этом их стоимость на 40-50 % ниже стандартных.

#### Методология и методы исследования

Для изготовления флюсов, как правило, используют теоретический метод, который основывается на исследовании взаимосвязи «состав-структура-свойство» между металлом и шлаком с применением диаграмм плавкости [9]. В этой работе применена методика, заключающая в изучении термодинамических свойств шлаков и экспериментальных исследований, позволяющих получать материалы с требуемыми технологическими, механическими и эксплуатационными свойствами. Кроме того, данная методика позволяет значительно сократить время разработки новых материалов.

# Положения, выносимые на защиту.

- 1. Разработанная шлаковая основа флюсов ильменито-флюоритного типа на основе минерального сырья Дальневосточного региона и стандартных флюсов, обеспечивающая требуемые технологические свойства и качество формируемых покрытий.
- 2. Разработанные наплавочные флюсы основного и нейтрального типов, обеспечивающие требуемые механические и эксплуатационные свойства наплавленного металла.
- 3. Результаты исследований структуры, микрорентгеноспектрального анализа, механических свойств, а также элементного и фазового составов наплавленных слоев металла.

# Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается теоретическими расчетами и экспериментальными исследованиями, с использованием сертифицированного оборудования, применением математических способов обработки экспериментальных данных, современных методов определения состава, структуры и свойств материала, а также положительными результатами стендовых и опытно-сравнительных испытаний.

Основные результаты исследований были представлены: 25-26 апреля 2019 года в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения

Российской академии наук, 24-26 октября 2019 года на международной научной конференции «Инновационные технологии развития транспортной отрасли»; на заседаниях кафедр: «Транспортно-технологические комплексы» ДВГУПС (г. Хабаровск, 2020 г.); «Литейного производства и технологии металлов» ТОГУ (г. Хабаровск, 2020 г.); «Материаловедение и технология новых материалов» КнАГУ (г. Комсомольск-на-Амуре, 2020 г.).

# Публикации по теме диссертации

Основное содержание диссертации опубликовано в 8 научных работах, в числе которых 2 статьи в периодических журналах перечня ВАК, 3 статьи в периодических журналах перечня Scopus. Получено одно свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Подана заявка для оформления патента.

Личный вклад автора заключается в самостоятельном выполнении расчетов И экспериментальных исследований, теоретических анализе интерпретации полученных результатов, написании диссертационной работы. Экспериментальные исследования проводились в лабораториях Дальневосточного государственного университета путей сообщения, Тихоокеанского государственного университета, Института материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, Института химии ДВО РАН, Института тектоники и геофизики ДВО РАН, Комсомольского-на-Амуре государственного университета.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложений. Содержит 112 страниц основного текста, включая 59 таблиц, 45 рисунков и список литературы из 133 наименований.

# ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ВОПРОСОВ СОЗДАНИЯ ФЛЮСОВ

# 1.1. Анализ литературных источников

Флюсы оказывают большое влияние на формирование поверхности наплавленного металла, защиты от атмосферного воздуха, устойчивость электротермического процесса и получение заданных свойств наплавленного слоя. Поэтому совершенствование состава флюсов является одним из направлений развития материаловедения.

Создание флюсов для электротермических процессов началось в 1930-х годах. Работа над новыми составами флюсов-шлаков продолжалась и в годы Великой Отечественной войны в основном с целью использования недефицитных компонентов. В то время высококремнистый марганцевый флюс ОСЦ-45, предложенный К.В. Любавским (ЦНИИТМАШ) в 1941 г., обеспечивающий высокое качество наплавленного слоя, не был запущен в массовое производство из-за дорогостоящих компонентов [1]. Но в послевоенные годы он получил широкое признание благодаря стойкости металла против пор и трещин, а также возможности применения в сочетании с нелегированными низкоуглеродистыми проволоками.

В послевоенные годы при разработке сварочных материалов учитывались такие факторы, как необходимость сварки металла, подверженного коррозией и с повышенным содержанием серы. Это обусловлено наличием в стране больших залежей высококачественных марганцевых руд. Кроме того начали создавать флюсы для сварки цветных металлов и сплавов. Особой задачей явилась разработка «скоростной сварки», флюсов ДЛЯ на которую переходило производство труб, широкополочных балок И других элементов металлоконструкций [2,3].

Большой вклад в создании флюсов внесли ученые ИЭС им. Е.О. Патона. Их исследования привели к получению в 1946 г. среднемарганцовистого флюса АН-3, предназначенного для автоматической сварки низкоуглеродистой стали обычной низкоуглеродистой и среднемарганцовистой электродной проволокой

[1]. В 1947-1948 г.г. коллективом сотрудников (И.И. Фрумин, Д М. Рабкин, В.В. Подгаецкий, Е.И. Лейначук) был создан высокомарганцовистый флюс марки АН-348 [1]. В дальнейшем (1951 г.) были разработаны флюсы АН-348А для автоматической сварки низкоуглеродистой И некоторых марок низколегированных сталей проволокой диаметром 3 мм и более, а также АН-348М для сварки полуавтоматической, сталей проволокой диаметром до 3 мм [1]. Для механизированной сварки на больших скоростях углеродистых низколегированных сталей в ИЭС им. Е. О. Патона был разработан пемэовидный высококремнистый марганцовистый флюс АН-60, для электрошлаковой сварки – АН-22 и др. В 1952 г. Д. М. Рабкин, А. М. Макара и Ю.Н. Готальский разработали низкокремнистые и низкомарганцовистые плавленые флюсы марок АН-15 и АН-42. Более низкое содержание фосфора в металле шва даёт Флюс АН-15, применяемый для сварки легированных сталей типа «ЗОХГСА», чем флюсы АН-42 и АН-22, а при применении в процессе проволоки «18XMA» достигает хладноломкость металла шва ниже минус 70°C [1].

В 1949-1950 г.г. в МВТУ им. Н. Э. Баумана под руководством Н.А. Ольшанского был разработан флюс для сварки угольной дугой [1]. Этот способ с подачей присадочного металла в дугу нашел применение, в частности, при сварке медных листов небольшой толщины. Он обеспечивал высокое качество сварного шва при упрощенной подготовке кромок к сварке, а также позволял производить сварку бронзы со сталью при минимальном проплавлении стального листа.

Для сварки в несколько слоёв низколегированных безмарганцевых сталей, в «ЦНИИТМАШ» был разработан флюс ФЦ-12, в котором отсутствуют оксиды марганца, поэтому практически [1] не обогащает металл шва фосфором, который имеется в большом количестве в марганцевой руде [1]. Легирование металла шва марганцем осуществлялся с помощью сварочной проволоки.

Для сварки высоколегированных сталей наиболее удачным оказался разработанный в ИЭС им. Е.О. Патона Б.И. Медоваром флюс АН-26 [1,3]. Его широко используют в настоящее время при использовании современных способов сварки высоколегированных коррозионностойких и жаропрочных сталей [1] К.В.

Любавским разработаны флюсы ФЦЛ-1 и ФЦЛ-2, используемые для высоколегированных сталей аустенитно-ферритного класса [1].

В процессе сварки нержавеющих и жаропрочных сталей и сплавов, а также алюминия и сплавов на его основе Б.И. Медоваром и С.М. Гуревичем разработан флюс бескислородного типа на основе фторидов и хлоридов щелочноземельных элементов АНФ-1 [1,2]. Характерной особенностью сварки флюсами такого типа является высокая плотность швов и отсутствие в них пор.

Низкокремнистый флюс пемзовидного строения АН-70 был создан для наплавки легированных сталей [1]. Его малая объемная масса обеспечивает высокую подвижность сварочной дуги, что позволяет формировать более широкие швы с меньшей высотой усиления, чем при сварке под стекловидным флюсом. При такой форме шва уменьшается опасность не сплавления шва с основным металлом, что особенно важно при сварке на большой скорости.

Одновременно с разработкой плавленых флюсов проводили работы по созданию и использованию не плавленых (керамических) флюсов. Так в 1948 г. К.К. Хреновым разработан первый керамический флюс К-1 [1,2,3]. В дальнейшем для сварки низкоуглеродистых сталей начали использовать флюсы К-11 и КВС-19 с пониженной чувствительностью к ржавчине и влаге на свариваемых кромках. Керамические флюсы превосходят плавленые флюсы аналогичных марок по стойкости против пор и уступают им по пластичности металла шва и стабильности его химического состава. Исследования по созданию керамических флюсов были продолжены К.В. Багрянским (Ждановский металлургический институт). В 1950 г. он разработал серию флюсов типа ЖС для наплавки узлов и металлургического оборудования. Кроме деталей ΤΟΓΟ были керамические флюсы для наплавки штампов и металлорежущего инструмента из быстрорежущей стали Р9 и Р18 с использованием низкоуглеродистой сварочной проволоки. Способам получения флюсов уделялось значительное внимание в Японии, США, Франции, Чехословакии, КНР, Польше, Болгарии и других странах [2,3]. Например, в Японии разработаны активирующие флюсы, в целях повышения качества формируемых покрытий.

В дальнейшие годы интенсивно развивалось машиностроение, что требовало создания новых качественных, экологически чистых и не дорогих сварочных материалов. Для создания сварочных материалов кроме переработанного сырья в виде оксидов, начали использовать руду и отходы промышленных предприятий, что позволило сократить стоимость электродов, флюсов и порошковых проволок. Были созданы флюсы для сварки и наплавки с использованием минерального сырья и отходов горнорудных предприятий, некоторые из них представлены ниже [5, 6, 7]:

- «патент № 2471601 выдан 10.01.2013 на керамический флюс, содержащий компоненты в следующем соотношении, масс. %: карбонат кальция 20-25, плавиковый шпат 50-60, глинозем 10-20, полевой шпат 3-6, магнезит 1-3, ферромарганец до 1, комплексная лигатура 3-15. Комплексная лигатура состоит из никеля 50-70 масс. % и внедренных в его поверхность нанодисперсных тугоплавких компонентов 30-50 масс. %. Применение данного состава флюса при сварке низкоуглеродистых и низколегированных сталей обеспечивает повышение пластичности и ударной вязкости наплавленного металла и металла сварных швов» [5];
- $N_{\underline{0}}$ 2313435 выдан 27.12.2007 на керамический флюс для автоматической сварки низколегированных сталей, содержащий компоненты в %: следующем соотношении, масс. обожженный магнезит 26,4-30,0, электрокорунд 18,6-22, плавиковый шпат 20,0-20,5, сфеновый концентрат 12,2-14,5, диоксид титана синтетический 98%-ный 5,0-6,5, марганец металлический 2,0-3,1, ферротитан 0,25-0,5, ферросилиций 0,5-0,8, титаномагнетит 0,5-0,63, ферробор 0,2-0,4, силикат натрия-калия 6,55-8,1. Данный флюс позволяет использовать недорогие низкоуглеродистые проволоки вместо более дорогих низколегированных и легированных при сварке ответственных конструкций, работающих в области отрицательных температур (-40) - (-60)°C, и обладает повышенными сварочно-технологическими свойствами при сварке стыковых соединений с глубокой разделкой кромок» [6];

— «патент № 2304501 выдан 20.08.2007 на флюс для электродуговой сварки, содержащий компоненты в следующем соотношении, масс. %: SiO<sub>2</sub> 28-34; MnO 24-29; MgO 18-22; CaO 5-7; CaF<sub>2</sub> 5-7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 5; TiO<sub>2</sub> до 2,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 2,5. Основность флюса составляет 1,10...1,16. Использование флюса позволяет наплавлять детали из конструкционных сталей с высокими качественными показателями, износостойкость наплавленных поверхностей составляет 157% по отношению к не наплавленным» [7]. Оригинальность флюса заключается в том, что входящие в состав флюса оксиды магния, натрия и калия способствуют легкой отделимости шлаковой корки с поверхности металла сварного шва и наплавленного металла и устранению эффекта "побитости", вызываемого повышенной склонностью флюса к гидратации [7].

Проблема разработки необходимыми новых материалов c эксплуатационными свойствами актуальна и в текущий момент времени [2]. Это более обусловлено использованием технологичных сталей сплавов применяемых для производства различной техники её узлов, механизмов и элементов, требующих порой ремонта путём восстановления и укрепления их в процессе работы [3].

Для изготовления флюсов, как правило, используют теоретический метод, который основывается на исследовании взаимосвязи «состав-структура-свойство» между металлом и шлаком с применением диаграмм плавкости [9]. В этой работе применена методика, заключающая в изучении термодинамических свойств шлаков и экспериментальных исследований, позволяющих получать материалы с требуемыми технологическими, механическими и эксплуатационными свойствами. Кроме того, данная методика позволяет значительно сократить время разработки новых материалов.

# 1.2. Металлургические процессы при электротермических процессах с использованием флюсов

Флюсы классифицируются по ряду признаков [4]:

- способу производства (плавленые, керамические, плавлено-керамические);
- химическому составу (оксидные, солевые, солеоксидные);

- основности (кислые, основные, нейтральные);
- внешним характеристикам (стекловидные, пемзовидные, кристаллические);
- назначению (общего назначения, специальные);
- химической активности [4].

При разработке флюсов необходимо учитывать особенности процессов, происходящих в сварочной ванне [8]. В условиях только большого градиента температур протекают металлургические процессы при электротермических, а так же кратковременности и большой степени смешания присутствующих фаз [8].

Условно взаимодействие между шлаком, газом и металлом делят на две стадии: капли и ванны [8]. Такое деление подчёркивает различие термодинамических, температурных, временных, массовых и геометрических условий, в которых протекают процессы на этих стадиях и разную их зависимость от режима сварки [8].

На стадии капли наивысшая температура металла составляет 2000-2300°C. Несмотря на кратковременность (0,01-0,8 сек), взаимодействие на стадии капли проходит интенсивно и практически полностью завершается легирование металла из флюса [8]. Однако на этой стадии наиболее значительны потери легирующих элементов от окисления кислородом газовой фазы и от испарения [8].

Стадия ванны характеризуется сравнительно невысокой температурой металла (1700-1800°C) [8]. Несмотря на значительное время контакта металла с газом и шлаком (5-50 c), перечисленные выше процессы почти не получают развития на стадии ванны [8].

Установлено, собственно, что наплавляемый металл в значимой мере считается продуктом взаимодействия металла стержня электрода и главного металла с газами, покрытиями и флюсами-шлаками [9]. При применении раскрытой ДУГИ ПО причине улетучивания усиливаются издержки легкоиспаряющихся составляющих элементов, значимо растет содержание в металле шва азота, а так же водорода, извлекаемых из сварочной ванны металлом в жидком состоянии [9]. Легкие (летучие) элементы переходят в газовую фазу, а чистые металлы частично растворяются в каплях электродного металла, а отчасти

окисляются и уходят в шлак [9]. Из паров металла, компонентов шлака и продуктов диссоциации сложных соединений состоит газовая фаза, её активность (химическая) по отношению к металлу определяется содержанием в ней азота, свободного кислорода и водорода [9]. В результате растворения газообразного кислорода он попадает в металлическую ванну. Окисление является следствием взаимодействия металла с окислами, содержащимися во флюсах. При взаимодействии кислорода с расплавом происходит его растворение в металле. А кислая фаза образуется при достижении концентрации насыщения. После идет окисление примесей находящихся в металле и легирующих элементов. В основном окисляются компоненты, имеющие наибольшее родство с кислородом [4].

Окисление металла приводит к ухудшению его механических и технологических свойств. Исключением является окисление углерода, серы, фосфора, что рафинирует металл и уменьшает растворимость водорода. Негативные последствия окисления металла возможно убрать использованием бескислородных флюсов, составленных из солей металлов (NaF, KF, CaF<sub>2</sub>, KCl, NaCl), применением различных проволок, содержащих в себе компоненты с большим сродством к кислороду (Св-08ГС, Св-08Г2С и пр.) [39].

Источниками обогащения водородом являются влага, различные соединения, коррозия и масла. Флюсы всегда содержат адсорбированную влагу, оптимальное содержание которой варьируется в пределах 0,1-0,3%. Например, при термическом процессе (сварка) стали влага переходит в пар, повышая количество водорода в газовой фазе. После частицы водорода диффундируют в кристаллической решетке железа. При остывании металла после его расплава (в распада аустенита), атомарный процессе водород выделяется кристаллизующего металла и переходит в молекулярное состояние. Этот процесс сопровождается повышением давления в микрополостях (порах) металла и создает большое давление, вызывая появление трещин [39].

Содержание водорода в сварочной ванне можно ограничить прокалкой флюсов, а также связыванием его в химические соединения, нерастворимые в

металле (HF, OH). Температура прокалки флюсов зависит от основности, химического состава и физического строения зерен (пемзовидное, стекловидное). Связывание водорода флюсами, содержащими в своем состава CaF<sub>2</sub>, происходит по реакции:

$$2CaF_2 + 3SiO_2 = 2CaSiO_2 + SiF_4$$

$$(1.1)$$

$$SiF_4 + 3H = SiF + 3HF \tag{1.2}$$

$$SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HF \qquad (1.3)$$

Связывание водорода гидроксильной группой ОН протекает по реакциям:

$$CO_2 + H = CO + OH. \tag{1.4}$$

$$O + H = OH. (1.5)$$

$$O_2 + H_2 = 2OH.$$
 (1.6)

Из воздуха в зону сварки попадает азот. Он растворенный в металле остаётся в шве в полном объеме. Исходя из этого, определяют качество газовой и шлаковой защиты от воздуха. Со многими элементами он образует нитриды. Кроме того азот способен растворяться в железе, что является причиной образования пор и склонности к старению. Уменьшение азота в металле шва достигается введением элементов, имеющих большое сродство к азоту (марганец, титан), способствующих образованию нитридов, переходящих в шлак [10].

Шлаковая фаза при сварочном процессе, является результатом плавления керамических флюсов [4]. Следствием этого является, что легкие элементы преобразуются в газовую фазу, а более тяжелые (металлические) растворяются в каплях металла образуемого электродом и окисляются, переходя в шлак [4]. Для плавленых флюсов данные процессы проходят в ходе их изготовления, из-за этого они считаются готовыми шлаками [4].

В шлаке окислы кислого ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$ ) и основного типа (CaO, MgO, MnO, FeO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) часто образуют различные соединения – силикаты: (CaO)<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>, (MnO)<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> и прочие [4], и они не принимают участие в химических реакциях. Содержанием свободных окислов шлака определяется только химическая активность [4]. Их количественный состав зависит как от содержания

окислов, так и от количественного соотношения основных и кислых окислов [4]. Химическая активность окислов в шлаке приближённо может быть оценена по величине коэффициента основности [4]:

$$B = CaO, \% + MnO, \% + MgO, \% / SiO2, \%$$
(1.7)

Основные шлаки ( $B\ge 1$ ) в состав которых входят CaO, MnO отлично очищаю металл от серы и фосфора [4]. Если в их состав входит MnO в этом случае хорошо протекают процессы легирования марганцем [4]. Но в основных шлаках активность кремнезёма  $SiO_2$  понижена; в виду этого слабо протекают процессы легирования металла кремнием и плохо удаляют из металла растворённый в нём кислород [4].

Кислые шлаки ( $B \le 1$ ), напротив активно воздействуют на легирование шва кремнием, являются хорошей связью закиси железа благодаря образованию силикатов закиси (FeO)<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>, но недостаточно очищают металл шва от серы и фосфора [4]. При производстве и разработке материалов необходимо учитывать, что основность шлака оказывает большое влияние на исход реакций окисления элементов шихты [4].

Вместе с окислительно-восстановительными реакциями в шлаковой ванне проходят и ряд других процессов. К примеру, переход таких элементов как сера и фосфор в наплавку уменьшают его свойства, из-за появления различных трещин. Из шлаков в расплав попадают сера и фосфор, в которых содержатся серные и фосфорные компоненты. Данные примеси убирают путем внедрения в сварочный процесс элементов, которые вмести, с ними образуют соединения и всплывают в шлак. Для избавления от серы в сварочную ванну как правило добавляют Мп и MnO и CaO в виде негашеной извести [4]. Сера, кальций и марганцем образуют достаточно крепкие сульфиды которые почти нерастворимые в жидком металле [4]. Фосфор из сварочной ванны удаляется путем его окислении и в дальнейшем фосфорного связывании анидрида в иное комплексное соединение, не растворимое в сварочной ванне. СаО и МпО чаще всего вводят для этого в сварочную ванну. Сначала в расплавленном металле происходит процесс

(окисления) фосфора, который находится в нем как фосфид, а после фосфорный ангидрид образует комплексные соединения [4].

Проблема легирования металла при электротермических процессах с использованием флюсов является важной. Из металла в момент расплава уходят определенные нужные примеси не только из-за окисления, а так же по причине прямого испарения. Для их замены, и для попадания в расплав определенных добавок разных компонентов с целью улучшения качества и различных свойств, в расплав вводят различные легирующие компоненты. Легирование металла происходит через металлическую и шлаковую фазу. Например, легирование через металлическую фазу происходит путем добавления этих элементов в стержень электрода или присдочную проволоку и проплавления легированного основного металла и перехода этих элементов в расплавленный металл. Легирвание через шлаковую фазу («восстановлением элементов из окислов»), происходит путем добавления легирующих компонентов в флюс. Первый путь легирования более эффективный, в виду того что уход легирующих элементов незначителен и проценты перехода их в наплавку достаточно высоки. Легирующие компоненты из флюса в наплавленный металл обычно переходят несколько меньше, чем из добавочного материала, причиной тому это наиболее сильное воздействие раскислителей, в следствии их выделения из шлака, и возможно неполного растворения компонента. Однако легирование металла через флюс является наиболее простым и экономичным способом, так как расширяется возможность использования минерального сырья (в том числе без глубокой технологической переработки).

Основной интерес проявляется к многокомпонентному минеральному сырью Дальневосточного региона в виде концентратов и отходов горнообогатительного производства, которое содержит в себе многочисленные оксиды (хрома, вольфрама, циркония, титана, бора и других элементов), именно легирования металла происходит за счет этих оксидов, для улучшения различных свойств наплавленного металла. Кроме того в составе минерального сырья присутствуют компоненты, которые используются для защиты от внешней среды

а так же механической обработки расплавленного металла, это и позволяет комплексно применять его в качестве шлаковых основ флюсов.

В работе разработке данной при плавлено-керамических флюсов использовались стандартные плавленые флюсы АН348A, АН22 а так же местное минеральное сырье (флюорит, гранодиорит, мрамор, титаномагнетит, шеелит, циркониевый концентрат, феррохром, ферромарганец, браунит, графит). Это сырье содержит оксиды, марганца, кремния, вольфрама, титана, циркония, хрома и других элементов. При плавлении на границе раздела шлак-металл компоненты шихты оказывают значительное влияние на металлургические процессы и восстановление элементов в формируемом покрытии, так как в расплаве возможно прохождение множество реакций. Компонентами указанных реакций могут быть различные соединения (железа, марганца, кремния, титана, вольфрама и других элементов) в виде оксидов, значительно снижающих механические свойства. В целях уменьшения влияния окислительных процессов необходимо использовать восстановители, обладающие большим сродством к кислороду, чем железо (углерод, алюминий, марганец, кремний и др.).

Для оценки термодинамической вероятности протекания окислительновосстановительных процессов с участием Al, C, Mn, Si и других элементов, были рассмотрены возможные реакций при электротермических процессах.

#### Окисление металла:

$$2Fe + O_2 = 2FeO.$$
 (1.8)

$$2Mn + O_2 = 2MnO.$$
 (1.9)

$$Si + O_2 = SiO_2. \tag{1.10}$$

$$C + O_2 = CO_2$$
. (1.11)

$$4/3A1 + O_2 = 2/3 Al_2O_3. (1.12)$$

$$2/3W + O_2 = 2/3WO_3. (1.13)$$

$$Ti + O_2 = TiO_2. (1.14)$$

$$Zr + O_2 = ZrO_2$$
 (1.15)

$$Cr + O_2 = CrO_2 \tag{1.16}$$

#### Раскисление металла:

$$FeO + C_{TB} = Fe + CO.$$

$$FeO + Mn = Fe + MnO.$$

$$2FeO + Si = 2Fe + SiO_2.$$

$$3FeO + 2 Al = 3Fe + Al_2O_3.$$

$$2FeO + Ti = 2Fe + TiO_2.$$

$$MnO + C_{TB} = Mn + CO.$$

$$MnO + 1/2Si = Mn + 1/2 SiO_2.$$

$$MnO + 2/3Al = Mn + 1/3Al_2O_3.$$

$$MnO + 1/2Ti = 2 Mn + 1/2TiO_2.$$

$$SiO_2 + 2C_{TB} = Si + 2CO.$$

$$SiO_2 + 2Mn = Si + 2MnO.$$

$$3SiO_2 + 4Al = 3Si + 2Al_2O_3.$$

$$SiO_2 + Ti = Si + TiO_2.$$

$$TiO_2 + 2C = Ti + 2CO.$$

$$TiO_2 + 2 = Ti + 2MnO.$$

$$TiO_3 + 2 = TiO_3 + 2MnO.$$

(1.40)

 $ZrO_2 + 2Mn = Zr + 2MnO$ .

$$ZrO_2 + Si = Zr + SiO_2$$
 (1.41)

$$3ZrO_2 + 4Al = 3Zr + 2Al_2O_3. (1.42)$$

$$ZrO_2 + Ti = Zr + TiO_2$$
 (1.43)

$$WO_3 + 3C = W + 3CO.$$
 (1.44)

$$WO_3 + 3Mn = W + 3MnO.$$
 (1.45)

$$2WO_3 + 3Si = 2W + 3SiO_2 \tag{1.46}$$

$$2WO_3 + 4Al = 2W + 2Al_2O_3. (1.47)$$

$$2WO_3 + 3Ti = 2W + 3TiO_2. (1.48)$$

Данные реакции будут использоваться для расчета энергии Гиббса в целях оценки термодинамической вероятности протекания окислительновосстановительных процессов.

# 1.3. Анлиз минерального сырья Дальневосточного региона

В настоящий момент при создании флюсов применяют сырье в виде оксидов, фторидов, хлоридов и других компонентов. Наиболее широкое распространение получили следующие флюсы [4]:

- марганцево-силикатный (MnO + SiO<sub>2</sub>);
- кальциево-силикатный (CaO + MnO + SiO<sub>2</sub>);
- глиноземно-рутиловый ( $A1_2O_3 + TiO_2$ );
- глиноземно-основный (A1 $_2$ O $_3$  + CaO + MnO);
- фторидо-основный (CaO + MnO + MnO + CaF<sub>2</sub>).

В данной работе при разработке плавленно-керамических флюсов дополнительно использовалось минеральное сырье, расположенное в Буреинской, Сихотэ-Алиньской, Хингано-Баджальской, Торомской, Верхне-Амгунской и других зонах Дальнего Востока, [9].

Таблица 1.1 – Минеральное сырье Дальнего Востока

Тип руды	Место	Основные	Основное
(концентрата)	расположения	элементы	назначение
Марганцевая руда (пиролюзит)	ЕАО (Малый Хинган), Хаб. Край (Ванданаский), Прим. Край (Уссурийский), Хабаровский край (Удско- Шантарский, Анюйский), Якутия (Ботомский), Камчатский край, (Камчатский и Олюторский), Магаданская обл. (Сеймчанский).	≥45 MnO <10 SiO <sub>2</sub> <3 A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Шлакообразование , стабилизация горения дуги
Концентрат Ильменитовый (титановый)	Хаб. Край (Лиственный, бассейн ручья), Прим. Край (Ариадненское россыпное), Сах. Область (Рейдовское и Ручарское месторождения, Гаюмское, Маймаканское, Богидэ, Геранское, Джанинское. Хаб. Край	≥38 TiO <sub>2</sub> <5 SiO <sub>2</sub> <5 A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Стабилизация горения дуги, улучшение отделимости шлака
Железная руда (гематит)	Амурская область (Гаринское, Селемджинская железорудная площадь, Хорогочинскаярудоперспектив ная площадь, Шимановская железорудная площадь). Магаданская область	≥92 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <6 SiO <sub>2</sub> <1,7 A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Стабилизация горения дуги, снижение вязкости шлака
Плавиковый шпат (минерал флюорит)	Забайкалье (Прибрежные металлогинические зоны, Вознесенское, Лагерное, Пограничное, Нагорный, Контактовый)	≥92 CaF <sub>2</sub> <5 SiO <sub>2</sub>	Снижение вязкости и повышение активности шлака
Кварцевый песок (минерал кварц)	Амурская область (Антоновское м-ние); Камчатский край (Золотое, Озёрное, Химка, Хихку, Чимстина); Якутия (Килеричи, м-ниеЛукинда, Перекатное, Пять пальцев).	≥97 SiO <sub>2</sub>	Шлакообразовани е

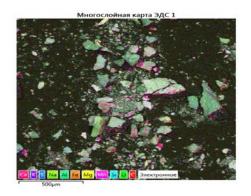
Продолжение таблицы 1.1

Гродолжение тас		66 71 010	C=========
Гранит	Хабаровский край	66-71 SiO <sub>2</sub>	Стабилизация
	(Корфовское)	$15-21 \text{ A}1_2\text{O}_3$	горение дуги,
		До 2,5 СаО	образование шлака
Доломит	Еврейская автономная	≥54 CaCO <sub>3</sub>	Шлакообразование,
	область (Белая скала,	>33 MgC0 <sub>3</sub>	газовая защита
	Розовая сопка)	<3,5 SiO <sub>3</sub>	
Магнезит	Еврейская автономная	≥91 MgO	
	область	<0,5 CaO	Стабилизация
	(Кульдурское,	<1,5 SiO <sub>2</sub>	горение дуги,
	Сафонихинское м-ние)	<1,5 A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	образование шлака
		<1,5 MgO	
		<1,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Мрамор	Еврейская автономная	≥92 CaCO <sub>3</sub>	Шлакообразование,
	область (Кульдурское м-	<3 MgO	стабилизация
	ние)		горения дуги,
	Ź		газовая защита
Шеелит	Приморский край	WO <sub>3</sub> , CaO,	Легирование
	(Лермонтовское,	$SiO_2$ , $Al_2O_3$ ,	наплавленного
	Забытое, Дальнетаёжное,	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO	металла
	Щербаковское,		
	Тирехтях, Чурпунньа,		
	Омчикандя,		
	Пыркакайский,		
	Иультинский, Певекский).		
Титаномагнетит	Примор. Край	TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	Стабилизация
	(Ариадненско),	$SiO_2$ , $Al_2O_3$ ,	горение дуги,
	Камчатская обл.	MgO, MnO	образование шлака
	(Камчатское).		
Циркониевый	Хабаровский край	ZrO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> ,	Легирование
концентрат	(Алгаминское,	WO <sub>3</sub> , CuO	наплавленного
	Ингилийскиймасив,		металла
	Бугундя, Уканское,		
	Эталон)		
Туф	Хабар. Край	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	Шлакообразование
	(Святогорское)	$Fe_2O_3$	
Гранит	Хабар. Край	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	Шлакообразование
	(Кореянское)	CaO	
Брусит	EAO	MgO, SiO <sub>2</sub> ,	Стабилизация
	(Кульдурское)	CaO	горение дуги,
	İ	i	образование шлака

# Окончание таблицы 1.1

окончание таоли	<u>'</u>	0.00 34.0	0 5
Известняк	Хаб. Край (Сельгонское)	CaCO <sub>3</sub> , MgO, SiO <sub>2</sub>	Стабилизация горение дуги, образование шлака
Доломит	ЕАО (Розовая скала)	CaCO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub>	Образует шлак и создает газовую защиту наплавленного металла
Магнетит	Амурская область (Гаринское)	MgO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO, ZnO	Стабилизация горение дуги, образование шлака
Молибденит	Хабаровский край (Охотское, Тугуро- Чумиканское, Николаевское, Верхнебуреинское, Тугучак 1, Травка, Ласточка, Орлиное, Левый, Атыкан, Тикас, Молибденитовый, пр.)	MoO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ,WO <sub>3</sub> , CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoS <sub>2</sub>	Легирование наплавленного металла
Алунит	Хаб. Край (Искинское)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Шлакообразовани е
Датолит	Приморский край (Кавалеровское)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,SiO <sub>2</sub> ,CaO , CaF <sub>2</sub>	Легирование напл. Металла
Гранодиорит	Хабаровский край (Корфовское)	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, CaO	Шлакообразование
Молибденит шеелитовый	Хабаровский край (Охотское, Тугуро- Чумиканское, Николаевское, Верхнебуреинское)	МоО <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ,WO <sub>3</sub> , CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoS <sub>2</sub> , возможна примесь Re, Se Mo — 59,94%; S — 40,06%	Легирование наплавленного металла
Кварцмолибден ит	Хабаровский край	MoO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ,WO <sub>3</sub> , CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Легирование наплавленного металла

В диссертационных работах [9, 11, 12] при разработке сварочных материалов, проводились исследования по определению составов флюорита, бадделеитового гранодиорита, мрамора, шеелитового, И датолитового концентратов, также титаномагнетитового шлиха. В данной работе, дополнительно был выполнен анализ элементного и фазового составов браунита, феррохрома, в целях оценки возможности их использования при разработке новых флюсов ильменито-флюоритного типа, обеспечивающих требуемые технологические свойства и качество покрытия. Браунит (содержащий марганец), планируется использовать в качестве шлакообразующего вещества. Феррохром и ферромарганец в качестве легирующих элементов. Результаты исследований приведены на рис. 1.1-1.4, табл. 1.2-1.3 и в Приложении 1.

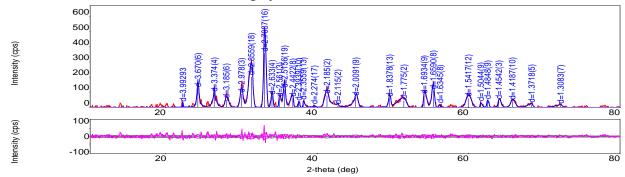


Вес.% о
С 64.8 0.1
О 24.5 0.1
Мл 5.0 0.0
Fe 1.7 0.0
Si 1.6 0.0
Mg 0.5 0.0
Ca 0.4 0.0
Na 0.4 0.0
Na 0.4 0.0
Na 0.4 0.0
Na 0.4 0.0
K 0.4 0.0
Cu 0.1 0.0

Рисунок 1.1 – Морфология браунита

Рисунок 1.2 – Элементный состав браунита

Таблица 1.2 – Фазовый состав браунита



No	2-		Chemicalformu	
•	theta(deg)	Phasename	la	DB cardnumber
1	3,99293	Pyroxmangite, syn(1,0,-3)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
2	3,67042	Rhodochrosite, $syn(0,1,2)$ ,	$Mn(CO_3),$	01-086-0172,
		Pyroxmangite, syn(0,1,3)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
3	3,37426	Pyroxmangite, syn(1,-2,1)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895

# Продолжение таблицы 1.2

4	3,18520	Pyroxmangite, syn(1,2,-2)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
5	2,97764	Pyroxmangite, syn(2,0,3)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
6	2,85593	Rhodochrosite, syn(1,0,4),	$Mn(CO_3),$	01-086-0172,
		Braunite-1Q, syn,(3,1,2),	$Mn_7O_8(SiO_4),$	01-089-5667,
		Pyroxmangite, syn(1,2,1)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
7	2,70872	Bixbyite, syn(2,2,2),	$Mn_2O_3$	00-010-0069,
		Braunite-1Q, syn,(2,2,4),	$Mn_7O_8(SiO_4),$	01-089-5667,
		Pyroxmangite, syn(0,2,-6)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
8	2,63279	Rhodochrosite, syn(0,0,6)	Mn(CO <sub>3</sub> )	01-086-0172
9	2,56083	Pyroxmangite, syn(2,-2,4)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
10	2,51557	Bixbyite, syn(3,2,1),	$Mn_2O_3$ ,	00-010-0069,
		Manganese Oxide(1,1,1),	MnO,	01-075-0625,
		Braunite-1Q, syn,(3,1,4),	$Mn_7O_8(SiO_4),$	01-089-5667,
		Pyroxmangite, syn(2,1,-4)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
11	2,44222	Pyroxmangite, syn(2,0,-4)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
12	2,39390	Rhodochrosite, syn(1,1,0)	Mn(CO <sub>3</sub> )	01-086-0172
13	2,35585	Bixbyite, syn(4,0,0),	$Mn_2O_3$ ,	00-010-0069,
		Braunite-1Q, syn,(4,0,0),	$Mn_7O_8(SiO_4),$	01-089-5667,
		Pyroxmangite, syn(0,3,0)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
14	2,27402	Braunite-1Q, syn,(4,1,1),	$Mn_7O_8(SiO_4),$	01-089-5667,
		Pyroxmangite, syn(0,3,-6)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
15	2,18519	Manganese Oxide(2,0,0),	MnO,	01-075-0625,
		Rhodochrosite, $syn(1,1,3)$ ,	$Mn(CO_3),$	01-086-0172,
		Braunite-1Q, syn,(3,3,2),	$Mn_7O_8(SiO_4),$	01-089-5667,
		Pyroxmangite, syn(3,0,-1)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
16	2,11484	Bixbyite, syn(4,2,0),	$Mn_2O_3$ ,	00-010-0069,
		Braunite-1Q, syn,(4,1,3),	$Mn_7O_8(SiO_4),$	01-089-5667,
		Pyroxmangite, syn(1,-3,-1)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
17	2,00913	Bixbyite, syn(3,3,2),	$Mn_2O_3$ ,	00-010-0069,
		Rhodochrosite, $syn(2,0,2)$ ,	$Mn(CO_3),$	01-086-0172,
		Pyroxmangite, syn(3,-2,2)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
18	1,83785	Bixbyite, $syn(4,3,1)$ ,	$Mn_2O_3$ ,	00-010-
		Rhodochrosite, $syn(0,2,4)$ ,	$Mn(CO_3),$	0069,01-086-
		Braunite-1Q, syn, (3,1,8)	$Mn_7O_8(SiO_4)$	0172,01-089-
				5667
19	1,77496	Rhodochrosite, $syn(0,1,8)$ ,	$Mn(CO_3)$ ,	01-086-0172,
		Braunite-1Q, syn,(5,1,2),	$Mn_7O_8(SiO_4),$	01-089-5667,
		Pyroxmangite, syn(2,-3,-2)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
20	1,69344	Braunite-1Q, syn,(5,2,3),	$Mn_7O_8(SiO_4),$	01-089-5667,
		Pyroxmangite, syn(4,0,2)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
21	1,65896	Bixbyite, $syn(4,4,0)$ ,	$Mn_2O_3$ ,	00-010-0069,
		Braunite-1Q, syn,(4,4,0)	$Mn_7O_8(SiO_4)$	01-089-5667

# Окончание таблицы 1.2

22	1,63445	Unknown	Unknown	00-000-0000
23	1,54167	Bixbyite, syn(6,1,1),	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,MnO,	00-010-0069,
		Manganese Oxide(2,2,0),	$Mn(CO_3),$	01-075-0625,
		Rhodochrosite, syn(2,1,1),	$Mn_7O_8(SiO_4),$	01-086-0172,
		Braunite-1Q, syn,(0,0,12),	MnSiO <sub>3</sub>	01-089-5667
24	1,50435	Braunite-1Q,syn, (6,1,3)	Mn <sub>7</sub> O <sub>8</sub> (SiO <sub>4</sub> )	01-089-5667
25	1,48484	Bixbyite, syn(6,2,0)	$Mn_2O_3$	00-010-0069
26	1,45416	Bixbyite, $syn(5,4,1)$ ,	$Mn_2O_3$ ,	00-010-0069,
		Rhodochrosite, syn(2,1,4),	$Mn(CO_3),$	01-086-0172,
		Braunite-1Q, syn,(5,1,8),	$Mn_7O_8(SiO_4),$	01-089-5667,
		Pyroxmangite, syn(1,-2,-8)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
27	1,41874	Bixbyite, syn(6,2,2),	$Mn_2O_3$ ,	00-010-0069,
		Rhodochrosite, syn(2,0,8),	$Mn(CO_3),$	01-086-0172,
		Braunite-1Q, syn,(3,3,10),	$Mn_7O_8(SiO_4),$	01-089-5667,
		Pyroxmangite, syn(4,-3,7)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895
28	1,37182	Rhodochrosite,syn(3,0,0),	$Mn(CO_3),$	01-086-0172,
		Braunite-1Q, syn,(3,1,12)	$Mn_7O_8(SiO_4)$	01-089-5667
29	1,30828	Bixbyite, syn(6,4,0),	$Mn_2O_3$ ,	00-010-0069,
		Manganese Oxide(3,1,1),	MnO,	01-075-0625,
		Rhodochrosite, $syn(0,0,12)$ ,	$Mn(CO_3),$	01-086-0172,
		Braunite-1Q, syn, (7,1,2),	$Mn_7O_8(SiO_4),$	01-089-5667,
		Pyroxmangite, syn(3,-5,4)	MnSiO <sub>3</sub>	00-029-0895

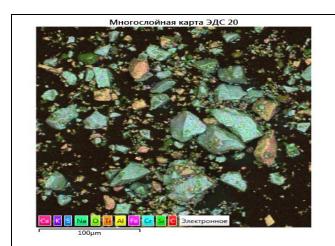


Рисунок 1.3 – Общий вид феррохрома

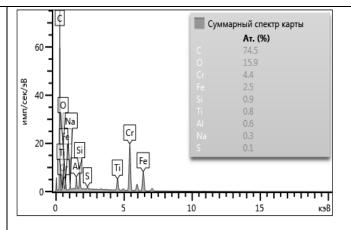
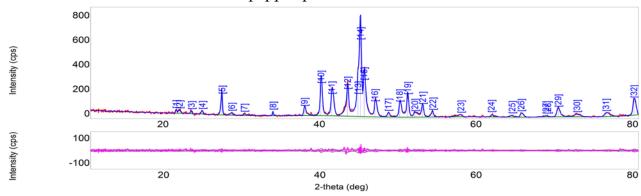


Рисунок 1.4 – Элементный состав феррохрома

Таблица 1.3 – Фазовый состав феррохрома



No.	2-theta(deg)	Phasename	Chemicalformula	DB cardnumber
1	209.026	IronCarbide(1,0,1)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
2	213.430	Unknown	Unknown	00-000-0000
3	228.921	Unknown	Unknown	00-000-0000
4	242.737	Unknown	Unknown	00-000-0000
5	267.818	Unknown	Unknown	00-000-0000
6	280.294	IronCarbide(1,1,2)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
7	296.281	heptachromiumtricarbide(0,4,0),	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> ,	00-036-1482,
		IronCarbide(1,0,3)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
8	332.981	IronCarbide(1,2,1)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
9	373.192	Unknown	Unknown	00-000-0000
10	394.340	heptachromiumtricarbide(1,5,0),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(0,2,4)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
11	408.035	IronCarbide(2,0,1)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
12	428.228	heptachromiumtricarbide(1,1,2),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(2,1,1)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
13	441.587	IronCarbide(1,2,4)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
14	444.746	heptachromiumtricarbide(1,5,1),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(0,0,6)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
15	449.371	heptachromiumtricarbide(0,6,0),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(0,3,3)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
16	463.188	heptachromiumtricarbide(3,2,1),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(1,3,2)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
17	480.291	heptachromiumtricarbide(2,0,2),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(2,2,0)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
18	494.880	heptachromiumtricarbide(3,3,1),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(1,3,3)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
19	505.155	heptachromiumtricarbide(2,2,2)	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	00-036-1482
20	514.240	heptachromiumtricarbide(1,6,1),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(0,2,6)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499

#### Окончание таблицы 1.3

21	524.194	heptachromiumtricarbide(2,6,0),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(0,4,0)	$Fe_7C_3$	01-075-1499
22	537.189	heptachromiumtricarbide(3,4,1),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(1,3,4)	$Fe_7C_3$	01-075-1499
23	573.184	heptachromiumtricarbide(3,1,2),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(2,3,0)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
24	611.868	heptachromiumtricarbide(0,8,0),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(1,4,3)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
25	638.435	IronCarbide(3,1,1)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
26	649.953	heptachromiumtricarbide(0,8,1),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(1,4,4)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
27	681.792	heptachromiumtricarbide(1,3,3),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(2,4,0)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
28	684.295	IronCarbide(2,4,1)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
29	697.353	heptachromiumtricarbide(2,2,3),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(2,3,5)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
30	721.447	heptachromiumtricarbide(1,4,3),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(0,5,3)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
31	758.401	heptachromiumtricarbide(1,5,3),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(2,4,4)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499
32	794.315	heptachromiumtricarbide(5,5,0),	$Cr_7C_3$ ,	00-036-1482,
		IronCarbide(3,3,3)	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	01-075-1499

Исследования морфологии (рис. 1.1) показали, что браунит является многокомпонентным веществом, содержащим марганец, кремний, алюминий, кальций и другие элементы, используемые для производства сварочных материалов. Результаты исследования элементного состава (рис. 1.2) показали, что браунит содержит углерода – 64,8%, кислорода – 24,5%, марганца – 5%, кремния – 1,6%. При анализе фазового состава (табл. 1.2) установлено наличие следующих соединений марганца: MnO; Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; MnSiO<sub>3</sub>; Mn<sub>7</sub>O<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>).

Анализ общего вида феррохрома марки ФХ850A (рис. 1.3) показал, что кроме хрома в его состав входят углерод, железо, титан, алюминий и другие элементы. Количественный состав данных элементов приведен на рис. 1.4: углерода — 74,5%; кислорода — 15,9%; хрома —4,4 %; железа — 2,5%; кремния — 0,9%. Фазовым анализом (табл. 1.3) установлено, что данное вещество содержит карбида хрома  $Cr_7O_3$  и карбид железа  $Fe_7C_3$ .

Исследования показали, что минеральное сырье Дальневосточного региона содержит все необходимые компоненты, используемые в стандартных флюсах. Так в качестве шлакообразующих компонентов можно использовать марганцевую руду, туф, гранит и другие. Для стабилизации горения дуги пригодным сырьем являются ильменитовый и титаномагнетитовый концентраты. В целях повышения свойств наплавленного целесообразно качества И механических металла использовать щеелит, циркониевый концентрат, датолит и другие компоненты. Однако, сырье добываемое на территории ДФО состоит из множества различных требует дополнительных исследований компонентов, что ДЛЯ создания материалов, которые смогут обеспечить необходимые характеристики.

Применение минерального сырья добываемого на территории Дальнего востока позволит уменьшить стоимость материалов, а также позволит создавать новые материалы, обеспечивающие необходимые свойства формируемых покрытий. Кроме того, применение данного сырья обеспечит рост экономики Дальнего Востока, создаст новые рабочие места и обеспечит импортозамещение продукции.

# 1.4. Постановка цели и задач исследования

Анализ литературы показал, что использование флюсов постоянно возрастает, так как они оказывают значительное влияние на формирование поверхности наплавленного слоя, защиты его от атмосферного воздуха, устойчивость электротермического процесса, а также получения высокого качества и требуемых свойств покрытий. Поэтому создание новых флюсов является одним из направлений развития материаловедения.

В настоящее время для создания флюсов используют дорогостоящее сырье в виде оксидов различных металлов, ферросплавов, фтористых и хлористых соединения, а также других веществ. В то же время анализом литературы установлено, что для производства различных материалов можно использовать руду и концентраты без их глубокой переработки, содержащие все необходимые компоненты, пригодные для обеспечения технологических свойств и качества формируемых покрытий.

В Дальневосточном регионе имеются большие запасы относительно не дорогого минерального сырья (титаномагнетит, циркониевый концентрат, шеелит, датолит и др.), содержащего оксиды титана, циркония, вольфрама, бора и других компонентов. Однако данное сырье многокомпонентное, что затрудняет процесс подбора шлаковых основ. Поэтому целью данной работы является разработка флюсов на основе новых технологических решений, учитывающих особенности использования многокомпонентных ассоциации.

# ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

#### 2.1. Методика исследований

Исследования проводились в целях получения шлаковой основы и разработке на её базе флюсов, в которых содержится не менее 50% минерального сырья Дальневосточного региона. Для реализации этого разрабатывалась блоксхема [9] (рис. 2.1), согласно которой весь цикл, начиная от выбора минерального сырья, до получения материала включает следующие этапы:

- выбор компонентов шлаковой основы;
- подготовка компонентов шихты;
- исследование состава и структуры минерального сырья;
- анализ возможных термодинамических процессов в шлаковой основе;
- -расчет основности и активности шлака;
- разработка шлаковой основы;
- создание флюсов на базе полученной шлаковой основы;
- исследование технических характеристик формируемых покрытий;
- стендовые и производственные испытания;
- технико-экономический расчет.

Выбор компонентов флюса-шлака проводился на основе методов подбора, копирования и подобия. Методы подбора и копирования основаны на выборе компонентов Дальневосточного минерального сырья по составу известного химического вещества, имеющего сходные характеристики. При этом взамен известных химических веществ (названных «эталоном»), рекомендованных нормативными документами, подбираются отдельно для каждого элемента шихты – раскисляющие, газообразующие, стабилизирующие и другие вещества. Методы экстраполяции, интерполяции и подобия основаны на зависимостях между составом, структурой, а так же свойствами материалов, которые получены по результатам анализа данных подготовительных исследований.

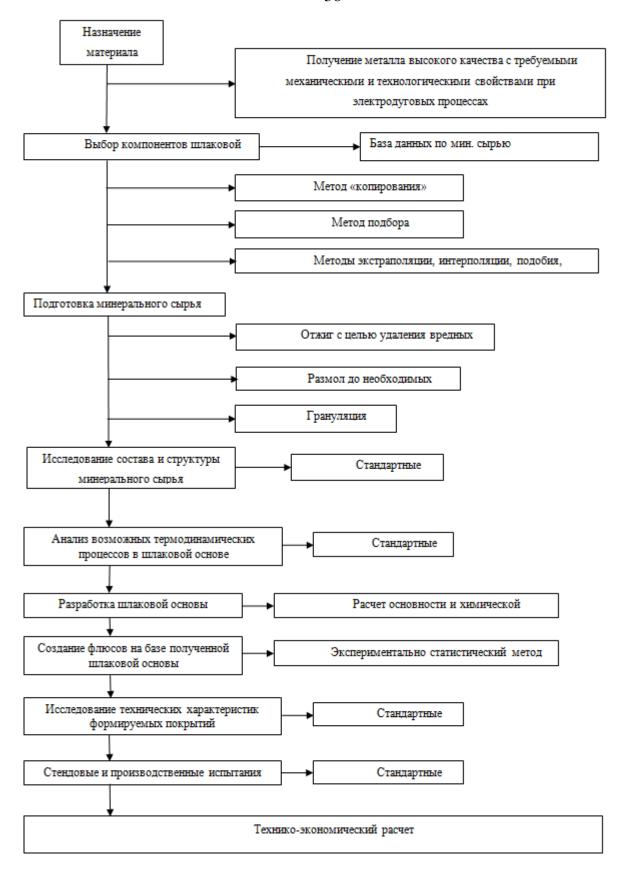


Рисунок. 2.1 – Блок схема создания сварочно-наплавочных флюсов

По схеме, изображенной на рис. 2.2 выполнялось приготовление компонентов шихты [4], согласно которой данный процесс условно можно разделить на две составляющие – это размол сырья и дробление ферросплавов:

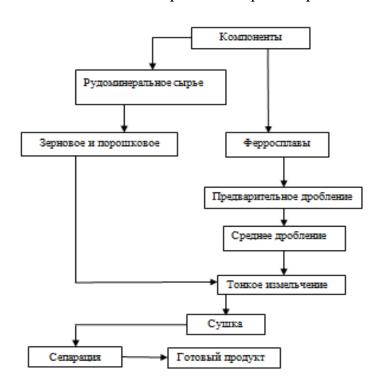


Рисунок 2.2 – Схема приготовления компонентов шихты [4]

При проведении анализов структуры, состава минерального сырья использовались стандартные методики и аттестованное оборудование.

Анализ возможных физико-химических процессов в шлаковой основе выполнялся на основе термодинамических расчетов по энергии Гиббса, используя уравнение [13]:

$$\Delta G_{x,p}^{0} = \Delta H_{x,p}^{0} - T \Delta S_{x,p}^{0} - \Delta C_{px,p}^{0} M_{0} T$$
(2.1)

где  $\Delta G_{x,p}^0$  – свободная энергия, Дж/(моль K);

Н – приращение энтальпии, кДж/моль;

S – приращение энтропии, Дж/(моль К);

Т – температура, К;

 $M^{o}$  – табличный коэффициент.

Расчеты свободной энергии проводились для термохимических реакций с использованием программы «Маткад». Полученные результаты использовались для выбора компонентов шлака-флюса.

Для расчета основности шлака использовалась формула [4]:

$$B = \frac{CaO + MgO + BaO + Na_2O + K_2O + Li_2O + CaF_2 + 0,5(MnO + FeO)}{SiO_2 + 0,5(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)}$$
(2.2)

где CaO, MgO, A1 $_2$ 0 $_3$ , Li $_2$ 0 и т. Д. – содержание компонентов в шлаке, %.

Флюсы считаются основными, если B>1, кислыми, B<1, и нейтральными при B=1 [4].

2-мя способами проходит расчет химической активности флюсов [4]:

- по суммарной окислительной способности составляющих оксидов;
- по коэффициентам усвоения легирующих элементов.

Один способ это расчет коэффициента перехода легирующего элемента наплавленным металлом [4]:

$$\Pi = C_{III}/C_{II},$$
(2.3)

где  $\Pi$  – коэффициент усвоения легирующего элемента металлом шва;

 $C_{\it uu}$  – концентрация того же элемента в металле шва;

 $C_{\rm u}$ — исходная концентрация легирующего элемента в металле шва, определяемая на основании зависимости:

$$C_{u}=mC_{n}+nC_{o}, \qquad (2.4)$$

где  $C_n$  и  $C_o$  – концентрации легирующего элемента в сварочной проволоке и основном металле соответственно; m и n – доли участия электродного и основного металлов в металле шва.

Коэффициент П учитывает общие потери легирующего элемента на окисление и испарение.

Второй способ заключается в оценке суммарной окислительной способности оксидов:

$$A_{\phi} = \frac{(SiO_2) + 0.5(TiO_2) + 0.4(Al_2O_3 + ZrO_2) + 0.42B^2(MnO)}{100B}$$
(2.5)

где  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  и т. Д. – содержание компонентов флюса, %; В – основность флюсашлака.

По данным [4] на 4-е группы разделяются кремнемарганцовистые (плавленые) флюсы:

- 1. высокоактивные  $(A_{d} ≥ 0,6)$ ;
- 2. активные ( $A_{\phi}$ =0,6-0,3);
- 3. малоактивные ( $A_{\phi}$ =0,3-0,1)
- 4. пассивные (А<sub>ф</sub>≤ 0,1).

С увеличением химической активности содержание кислорода в наплавленном металле возрастает, что способствует понижению ударной вязкости и повышению твердости. Данная формула позволяет количественно оценить интенсивность окисления металла. Однако химическая активность флюсов зависит от режимов сварки, состава и концентрации компонентов. Поэтому для более точной оценки химической активности шлака необходимо проводить экспериментальный подбор.

Предварительный расчет оксидного состава шихты выполнялся в следующей последовательности [4]:

- на основе выбранного прототипа флюса выбирались примерно средние значения содержания основных компонентов ( $SiO_2$ , MgO,  $TiO_2$ ,  $CaF_2$ , MnO,  $Al_2O_3$ , CaO);
- концентрации остальных соединений, назначали исходя из условия получения в сумме 100 массовых частей.

Расчет массовых частей следует начинать с основных, сравнительно чистых по примесям составляющих, таких как магнезит, глинозем, мрамор, полевой шпат, диоксид титана и прочие [4]. По следующим формулам ведётся расчет, количества компонентов в шихте [4]:

1. Для начала необходимо вычислить содержание компонентов в шихте:

$$Q_{k} = Q_{o} * 100/q_{o}, \tag{2.6}$$

где  $Q_{\kappa}$  – содержание компонента в шихте, %;  $Q_{o}$  – расчетное количество основного соединения компонента в шихте, %;  $q_{o}$  – концентрация основного соединения в компоненте, %.

2. Вычислить содержание примесей, внесенных компонентов в шихту вместе с основным соединением, по формуле:

$$Q_{\Pi} = Q_{\kappa} * q_{\Pi}/100, \tag{2.7}$$

где  $Q_n$  – содержание примеси данного компонента в шихте, %;

 $Q_{\kappa}$  – количество данного компонента в шихте, %;

 $q_{\pi}$  – концентрация примеси в компоненте, %.

- Вычислить в рекомендованной последовательности содержание остальных компонентов и примесей в шихте.
- Вычислить сумму массовых частей соединений, внесенных в виде примесей другими компонентами, соответственно, уменьшив количество основного соединения компонента в шихте. Сумма массовых частей соединения, внесенного несколькими компонентами, должно быть равна выбранному содержанию этого соединения в расчетном химическом составе.
- Все расчеты следует вести с погрешностью  $\pm 0,1\%$ . Если примесей менее 0,1%, их учитывать не требуется.
- Определить сумму массовых долей всех компонентов  $(S_0)$ .

Для получения оптимального состава компонентов флюса проводились эксперименты, суть которых состоит в построении диаграмм и моделей, которые дают понимание влияния состава шлака на качество и свойства наплавленного металла [14 – 18]. При этом устанавливались зависимости между входными (состав шихты) и выходными (показатели качества и свойств) параметрами [14 – 18]. Данная задача решалась с помощью экспериментально-статестических методов [14 – 18]. На рисунке 2.3. представлена модель объекта исследования (электротермический процесс) в виде схемы.

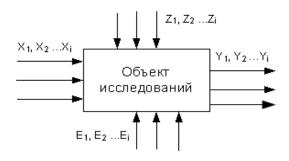


Рисунок. 2.3 – Схема объекта исследований

Из рис 2.3 следует, что входными параметрами  $(X_1, X_2, X_i)$ , являются компоненты шихты, а выходными  $(Y_1, Y_2, Y_i)$  – показатели качества и свойств. Факторы влияющие на объект исследования могут быть как управляемые  $(Z_1, Z_2, Z_i)$  так и неуправляемые  $(E_1, E_2, E_i)$  внешние факторы).

Для решения задач, связанных с выбором рациональных составов новых материалов используется расчетная модель в виде полиномов второго, третьего или четвертого порядков [14]. Например, уравнение полинома второго порядка имеет следующий вид:

$$\overline{y} = b_o + \sum_{1 \le i \le R} b_i x_i + \sum_{1 \le i \le J \le R} b_i x_i x_j + \sum_{1 \le i \le R} b_{ii} x_1^2,$$
(2.8)

где  $\overline{y}$  – оценка выходного параметра;

 $x_i$ ,  $x_j$  – контролируемые факторы;

 $b_o$ ,  $b_i$ ,  $b_j$ ,  $b_{ii}$  – коэффициенты полинома.

Коэффициенты полинома рассчитываются по формулам [9]:

$$b_o = C_1 \sum_{u=1}^{N} y_u - C_2 \sum_{i=1}^{K} \sum_{u=1}^{N} x_{iu}^2 y_u;$$
(2.9)

$$\sum_{i=C_3}^{N} \sum_{u=1}^{(2.10)} x_{ui} y_{u,}$$

$$\sum_{ij=C_4}^{N} \sum_{u=1}^{(2.11)} x_{iu} x_{iu} y_{u}.$$

$$\sum_{ij=C_5}^{N} x_{in}^2 y_n + C_6 \sum_{i=1}^{K} \sum_{u=1}^{N} x_{iu}^2 y_n - C_2 \sum_{u=1}^{N} y_u$$
(2.12)

где  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$  – постоянные, которые зависят от размерности плана; u – номер опыта в матрице планирования;

N – число опытов в матрице планирования,

 $y_u$  – значение функции отклика в *u*-том опыте;

i, j – номер фактора;

K – число факторов;  $x_{iu}$  – кодированное значение i – го фактора в u-м опыте [9].

Дисперсии коэффициентов регрессии рассчитываются по формулам [9]:

$$S^{2}\{b_{o}\} = C_{1}S^{2}\{y\} \tag{2.13}$$

$$S^{2} \{b_{i}\} = C_{3} S^{2} \{y\} \tag{2.14}$$

$$S^{2} \{b_{ij}\} = C_{4} S^{2} \{y\}$$
 (2.15)

$$S^{2} \{b_{ii}\} = \{C_{5} + C_{6}\} S^{2} \{y\}$$
(2.16)

где  $S^2\{y\}$  — дисперсия воспроизводимости экспериментов.

Переход от натуральных значений факторов к кодированным выполнялся по формуле [9]:

$$x = \frac{x_i - x_i^o}{\varepsilon_i} \tag{2.17}$$

где  $x_i$  — значения i —го фактора натуральное;  $\varepsilon_i$  — интервал варьирования i — го фактора [9].

В трехуровневых планах значения  $x_i$  выбираются такими, чтобы кодированные значения факторов были равны +1, 0 и -1 [9].

**Дисперсию**  $S^2\{y\}$  воспроизводимости эксперимента находят по результатам параллельных опытов [9]. Каждый опыт, предусмотренный матрицей планирования, дублируется дважды. Дисперсию j-го опыта определяют по формуле [9]:

$$S_{j}^{2} = \frac{1}{n-1} \sum_{\ell=1}^{n} \left( y_{\ell j} - \overline{y}_{j} \right)$$
 (2.18)

где n – число параллельных опытов;

1- номер параллельного опыта;

 $y_{lj}$  –значение функции отклика;

 $y_{ij}$  – среднее значение функции отклика в j-м опыте.

Однородность опытов проверяется после расчета дисперсий [9]. В виду того, что у нас одинаковое число параллельных опытов, то однородность дисперсий проверяется по критерию Кохрена [9]:

$$G = \frac{S_{\text{max}}^2}{\sum_{j=1}^{N} S_j^2} \,. \tag{2.19}$$

Гипотеза однородности не отвергается в случае если табличное значение G-критерия для принятого уровня значимости больше вычисленного по формуле (2.12) [9].

Однородные дисперсии опытов можно усреднить и получить дисперсию воспроизводимости эксперимента [9]:

$$S^{2} \left\{ y \right\} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} S_{j}^{2}$$
 (2.20)

**Значимость** коэффициентов регрессии можно проверять путем сравнения с доверительным интервалом или по критерию Стьюдента. Доверительные интервалы вычисляют по следующим формулам [9]:

$$\Delta b_{\ell} = t S \{b_{\ell}\} \tag{2.21}$$

$$\Delta b_i = t S\{b_i\} \tag{2.22}$$

$$\Delta b_{ij} = t S \left\{ b_{ij} \right\} \tag{2.23}$$

$$\Delta b_{ii} = t S \left\{ b_{ii} \right\} \tag{2.24}$$

Из уравнения регрессии можно исключить коэффициенты, абсолютная величина которых меньше доверительного интервала и признать статистически незначимыми [9].

Гипотезу адекватности полученных моделей проверяют по F-критерию Фишера, расчетное значение которого находят по формуле:

$$F = \frac{S_{\rm ag}^2}{S^2 \{y\}},\tag{2.25}$$

где  $S_{\text{ад}}^{2}$  — дисперсия адекватности.

Дисперсия адекватности при n параллельных опытах определяется по формуле [9]:

$$S_{\text{ад}}^{2} = \frac{n \sum_{j=1}^{N} (y_{jp} - \overline{y}_{j})}{N - K'},$$
(2.26)

где  $y_{jp}$  – значение функции отклика, вычисленное по уравнению регрессии;

K' – число статистически значимых коэффициентов регрессии.

Полученное значение F-критерия сравнивают с табличным. Если табличное значение больше расчетного, то гипотеза адекватности модели не отвергается [9]:

Системы наиболее полно описываются приведенным полиномом четвертого порядка в случае если проведенные экспериментальные исследования показали, что при электродуговом процессе, при решении задач по созданию новых материалов с использованием минерального сырья, (2.27) [14]:

$$y = 1x_{1} + 2x_{2} + 3x_{3} + 12x_{1}x_{2} + 13x_{1}x_{3} + 23x_{2}x_{3} + 12x_{1}x_{2}(x_{1} - x_{2}) +$$

$$+13x_{1}x_{3} (x_{1} - x_{3}) + 23x_{2}x_{3} (x_{2} - x_{3}) + 12x_{1}x_{2}(x_{1} - x_{2})^{2} + 13x_{1}x_{3}(x_{1} - x_{3})^{2} +$$

$$+23x_{2}x_{3} (x_{2} - x_{3})^{2} + 1123x_{1}^{2}x_{2}x_{3} + 1223x_{1}x_{2}^{2}x_{3} + 1233x_{1}x_{2}x_{3}^{2};$$

$$(2.27)$$

где  $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$  – содержание компонентов смеси ( $x_i=1$ ),

 $y_1, y_2, y_3, y_{123}$  и т.д. — значения откликов системы в узлах симплексной решётки, которые определяются опытным путем.

После по полученным значениям получали зависимости, сформировывали диаграммы, которые, позволили определить какое влияние, оказывает шихта на различные свойства наплавленного металла.

В табл. 2.1. и на рис. 2.4 представлены матрица планирования экспериментов и симплексная решётка 4-го порядка.

В случае если смесь трёхкомпонентная количество опытов ограничивается пятнадцатью и несколько дополнительных (проверочных) опытов в разных местах наплавки [14 – 18].

№		План	[	Отклик	<b>№</b> План		Отклик	$N_{\underline{0}}$	План		Отклик			
опыта	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$y_{cp}$	опыта	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$y_{cp}$	опыта	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$y_{cp}$
1	1	0	0	$y_3^{cp}$	6	1/4	3/4	0	y <sub>1113</sub>	11	0	1/2	1/2	y <sub>12</sub> <sup>cp</sup>
2	0	1	0	$y_1^{cp}$	7	3/4	0	1/4	$y_{2333}^{cp}$	12	0	1/4	3/4	$y_{1222}^{cp}$
3	0	0	1	y <sub>2</sub> <sup>cp</sup>	8	1/2	0	1/2	y cp 23	13	1/4	1/4	1/2	y <sub>1223</sub>
4	3/4	1/4	0	V <sub>1222</sub>	9	1/4	0	3/4	V cp	14	1/2	1/4	1/4	V <sub>1233</sub>

1/4

15

1/4

1/2

1/4

y<sup>cp</sup><sub>1123</sub>

3/4

Таблица 2.1 – Матрица планирования эксперимента

10

5

1/2

1/2

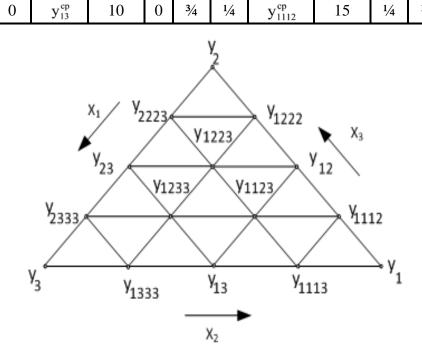


Рис. 2.4 – Симплексная решётка 4-го порядка.

Далее происходит оптимизация состава шлаковой системы, построение контурных кривых поверхностей откликов, проверка соответствия полученных свойств нормативной документации и испытание полученных материалов [11].

### 2.2. Оборудование

### 2.2.1. Оборудование для приготовления шихты

Приготовление компонентов для получения шихты осуществлялось на стандартном оборудовании. Среднее дробление компонентов для приготовления шихты проводилось с применением щековой дробилки марки ШДС-4. Тонкое измельчение компонентов выполнялось в шаровой мельнице периодического действия марки МШ-60.

Сушка компонентов осуществлялась в сушильном шкафу марки СШ-350.

Просеивались порошки посредством грохота (исполнение УХЛ-3 по ГОСТ 15150-69). Основными отличительными характеристиками применяемой модели являются её производительность и энергопотребление. Смешивалась шихта смесителем марки СМ-50

### 2.2.2. Техологическое оборудование

Сварочный автомат с источником питания «ВС 600» применялся для технологии наплавки под флюсом с применением сварочного трактора марки «ТС-I7».

### 2.2.3. Оборудование для исследований

Металлографический анализ сплавов выполнялся с помощью микроскопа ЕС МЕТАМ РВ 22 и металлографического комплекса МПМ 3 ФЦ, при увеличении  $\times 1000$ . Состав полученных материалов изучался рентгеноспектральным анализатором Спектроскан МАКС GV согласно ГОСТ -12344-12348, ΓOCT-12350, ΓOCT-12351, ΓOCT-12356, ГОСТ-18895. Исследование элементного и фазового составов полученных сплавов проводилось на растровом электронно-зондовом микроскопе (ISM-35C JEOL,) с приставкой электронно-зондового микроанализатора – рентгеновского спектрометра 35-SDS с дисперсией. Разрешающая способность в режиме микроскопа составляет 60 °A, длина обнаруживаемых волн – до 7,6 °A. Глубина поля – 30 мкм (при увеличении ×1000), диапазон увеличения ×10...180000 и дифрактометром марки Rigaku Miniflex-II, Си-излучение.

Микрорентгеноспектральный анализ наплавленного металла выполнялся растровым (сканирующим) электронным микроскопом «VEGA 3 LMH» (TESCAN, Чехия), оснащенный энергодисперсионным спектрометром «X-Мах 80» (Oxford Instruments, Великобритания) и аналитическим исследовательским комплексом на базе FE – SEM Hitachi SU-70 с приставкой энергодисперсионного (Thermo Fisher Scientific UltraDry) элементного анализа [11].

Фотоизображение образцов и поиск микровключений велся преимущественно в режиме обратно рассеянных электронов (BSE-детектор) [11]. С помощью данного режима фазы с более большим средним атомным числом при получении картинки отражаются более ярко по сравнению с фазами, имеющими меньшее среднее атомное число [11].

Используемое ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка ~ 500 пА. Комплексный эталон № 6067 фирмы «МАС» (Великобритания) использовался для количественного анализа, а так же библиотека профилей линий элементов, встроенная в программу Aztec [11].

Твердость измерялась следующими: Бринелля (ГОСТ 9012-59, прибор ТШ-2М); Роквелла (ГОСТ 9013-59, прибор ТН-300); микротвердости (ГОСТ 9450-76, прибор ПМТ-3) [11].

Для измерения ударной вязкости образцов применялась установка маятникового копра модели «2010 КМ-30», с запасом потенциальной энергии маятника 30 кгс·м и углом подъема 15015° [11]. Фиксация заданного угла осуществлялась автоматически с помощью пневматического устройства [11]. Испытанию подвергались образцы, изготовленные с сечением 10×10 мм, длиной 55 мм с U-образным концентратором напряжений и радиусом в месте надреза 10,2 мм (ГОСТ 9454-78) [11].

Испытания полученных образцов на износостойкость (периферийное трение скольжения) осуществлялось на машине трения ИИ-5018 по ГОСТ 23.205-79 при нагрузке 100 кгс [11]. Материалом контртела служила сталь 45 X, HRC 60...65 [11].

Для определения механических свойств металла осуществлялась наплавка на подложках из следующих сталей (табл. 2.2.) [11].

Таблица 2.2- Стали, используемые в качестве подложек

		Химический состав, масс. %											
Марка	С	Si	Mn	Cr	Ni	W	S	P					
							не б	олее					
Ст.3	0,1800,20	0,07	0,30,5	-	1	-	0,045	0,045					
20Л	0,1700,20	0,20,5	0,30,9	0,3	0,3	-	0,030	0,040					
20ГЛ	0,1500,20	0,20,4	1,21,6	0,3	0,3	-	0,030	0,040					
30ХГСА	0,2700,30	0,9 1,1	0,81,1	0,81,1	0,3	-	0,035	0,035					

Пластины размером 400,00x80,00x10,00 мм (предельное отклонение длины и ширины  $\pm 5$  мм, толщины  $\pm 2$  мм).

Образцы подготавливались с использованием методик (химическое травление поверхностей), приведённых в работах [13, 19].

#### 2.3. Выводы

- 1. Разработана блок-схема, создания материалов, которая заключается в:
- методике выбора компонентов;
- исследовании состава минерального сырья;
- анализе возможных термодинамических процессов в шлаке;
- получение шлаковой основы и флюсов на ее базе.
- 2. Предложена методика теоретического расчета и экспериментальных исследований в целях определения рационального состава компонентов флюсашлака, обеспечивающего требуемые свойства и качество формируемых покрытий.
- 3. Для экспериментальных исследований было использовано современное (отечественное и импортное) технологическое и исследовательское оборудование, позволяющее получать достоверные результаты.

# ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ШЛАКОВОЙ ОСНОВЫ ФЛЮСОВ ИЛЬМЕНИТО-ФЛЮОРИТНОГО ТИПА

### 3.1 Выбор компонентов шлаковой основы

Шлаковая основа флюсов ильменито-флюоритного типа разрабатывалась на базе минерального сырья Дальневосточного региона и стандартных флюсов АН-348A, АН-22. Состав стандартных флюсов приведен в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Состав стандартных флюсов

Марка		Состав, масс. %												
флюса	$SiO_2$	MnO	MgO	CaF <sub>2</sub>	CaO	$Al_2O_3$	K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P				
AH-348A	4144	3448	5,07,5	4,05,5	6,5	4,5	_	2	0,15	0,12				
AH-22	1821	7,09,0	1115	2024	1215	1923	1,02,0	1	0,05	0,05				

Данные научно исследовательских институтов ДВО РАН использовались для выбора компонентов Дальневосточного минерального сырья и данные литературных источников [20-24, 25-30, 31, 32, 33-36]. Компоненты выбирались согласно методике, приведенной в блок схеме (рис. 2.1, гл. 2). Для проведения дальнейших экспериментальных исследований в целях создания шлаковой основы флюсов были выбраны следующие компоненты:

- шлакообразующие (флюорит, гранодиорит, мрамор, браунит);
- стабилизирующие (титаномагнетит);
- -легирующие (шеелит);
- связующие (жидкое стекло).

В табл. 3.2 приведен оксидный состав выбранного сырья для шлаковой основы.

Таблица 3.2 – Состав минерального сырья Дальневосточного региона

Наименование	Оксидный состав, масс. %
Флюорит	92-CaF <sub>2</sub> ; 2.5-SiO <sub>2</sub> ; 2,5-CaO; 0.2-SO <sub>3</sub> ; 0,06-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Гранодиорит	63-SiO <sub>2</sub> ; 16-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 5,49-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 5,1-CaO; 4,28-K <sub>2</sub> O; 3,3-Na <sub>2</sub> O; 0,06 SO <sub>3</sub> ; 0,07-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Окончание таблицы 3.2

Мрамор	98-CaCO <sub>3</sub> ; 0,15-SiO <sub>2</sub> ; 0,63-MgO; 0,07-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 0,02-SO <sub>3</sub> ; 0,03-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Титаномагнетит	10,42-SiO <sub>2</sub> ; 12,56-TiO <sub>2</sub> ; 19,73-FeO; 45,8-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 3,6-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;
THIGHOMATHETHI	0,58-MnO; 2,65-MgO; 2,32-CaO; 0,05-SO <sub>3</sub> ; 0,06- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Шеелит	2,9-SiO <sub>2</sub> ; 26,8 –CaO; 59,5-WO <sub>3</sub> ; 3,8-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 1,6-MgO; 0,2-
	$SO_3$ ; 0,31- $P_2O_5$
Гроунит	21,55-MnO; 25,45-SiO <sub>2</sub> ; 0,5-TiO <sub>2</sub> ; 5,62-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 9,02-FeO;
Браунит	15,47-CaCO <sub>3</sub> ; 4,34-MgO; 0,85-K <sub>2</sub> O; 0,05-SO <sub>3</sub> ; 0,06 – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Составляющими разрабатываемого флюса-шлака (ильменито-флюоритного типа) являются различные концентраты и отходы горнорудного производства Дальневосточного федерального округа.

Флюорит понижает температуру плавления, что придает расплавленному шлаку требуемую вязкость и уменьшает содержание водорода в сварном шве [10, 11, 37-40]. Связывание водорода происходит по реакциям (1, 2, 3, гл. 1).

Гранодиорит обеспечивает рафинирование, и защиту расплавленного металла от окружающей среды [11].  $SiO_2$  находящийся в нём, способствует диффузионному раскислению, которое состоит в том, что между кислыми ( $SiO_2$ ) и основными (FeO) оксидами на границе металл-шлак происходит взаимодействие, указанное в формуле 3.1 [10, 11, 37-40]:

$$2FeO + SiO_2 \leftrightarrow 2Fe \circ SiO_2 \tag{3.1}$$

После прохождения реакции (3.1) появляется комплексное соединение (селикат железа), оно оказывается на поверхности сварочной ванны и удаляет кислород из наплавленного металла [11].

Основной функцией мрамора при электродуговом процессе является обеспечение газовой защиты сварочной ванны за счет выделенных газов, образующих защитную оболочку [11].

Титаномагнетит содержит 22,57% ильменита (FeTiO<sub>3</sub>), который является шлакообразующей и легирующей частью шлаковой основы флюсов. Защита металла от окружающей среды обеспечивается шлаковой пленкой, препятствующей протеканию окислительных процессов. Кроме того титан,

содержащийся в ильмените, является легирующей добавкой и способствует стабилизации горения дуги.

Шеелит, содержащий 59,5%WO<sub>3</sub>, добавляют в шлаковую ванну в качестве легирующей добавки в целях повышения механических свойств металла.

Основными компонентами браунита являются MnO - 21,55% и  $SiO_2 - 25,45\%$ . Марганец и кремний, содержащиеся в минерале, раскисляют металл и позволяют восстанавливать элементы из образовавшихся в сварочной ванне оксидов, способствуя повышению качества и свойств формируемых покрытий.

Кроме того при создании флюсов, обеспечивающих высокие механические и эксплуатационные свойства, целесообразно применять и другое минеральное сырье Дальневосточного региона (циркониевый концентрат, молибденит, датолит, алунит), содержащее легирующие элементы в виде оксидов циркония, молибдена, бора, алюминия.

## 3.2 Термодинамический расчет окислительно-восстановительных реакций в исследуемом флюсе-шлаке

Термодинамический расчет выполнялся в целях установления возможного протекания химических реакций на границе раздела фаз шлак-металл и их влияние на металлургические процессы при электротермических процессах.

На первом этапе определялась возможность прохождения окислительных реакций элементов по энергии Гиббса  $\Delta G_{x,p}^0$ , используя уравнение 2.1, гл. 2.

Расчеты свободной энергии  $\Delta G_{x,p}^0$  проводились для термохимических реакций с использованием программы «Маткад». Данные для термодинамического расчета приведены в табл. 3.3, 3.4.

Таблица 3.3 – Данные для термодинамического расчета

$N_{\underline{0}}$	Элемент	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta  ext{S}^0$ , кДж/моль $ ext{K}$	$\Delta \text{C}^0$ , кДж/моль К
1	SiO <sub>2</sub>	-859,30	42,09	44,48
2	$Fe_2O_3$	-821,32	89,960	103,70
3	$Al_2O_3$	-1675,0	50,940	79,0

### Окончание таблицы 3.3

4	$ZrO_2$	-1094	50,32	56,04
5	$WO_3$	-842,91	75,9	72,79
6	CaF <sub>2</sub>	-1214,0	68,870	67,030
7	CaCo <sub>3</sub>	-12,06	92,90	81,850
8	MgO	-601,240	26,940	37,410
9	Na <sub>2</sub> O	-430,6	71,1	72,43
10	K <sub>2</sub> O	-362,0	96,0	72,0
11	CaO	-635,10	39,70	42,80
12	$P_2O_5$	-1507,2	140,3	(41,8)
13	$SO_3$	-395,2	256,23	50,63
14	FeO	-263,680	58,790	48,120
15	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-1117,710	151,460	143,40
16	CrO <sub>3</sub>	-590,36	73,22	69,33
17	MnO	-384,93	60,25	44,83
18	$TiO_2$	-943,9	50,23	56,44
19	$CO_2$	-393,51	213,6	37,13
20	CO	-110,5	197,4	29,15
21	Al	0	28,31	24,34
22	Ti	0	30,66	25,0
23	Zr	0	38,9	25,15
24	Cr	0	23,76	23,35
25	W	0	32,76	24,8
26	$O_3$	0	205,03	29,36
27	Si	0	18,8	20
28	Mn	0	31,76	26,32
29	$S_{\kappa p}$	0	31,9	22,7
30	Ni	0	29,86	26,05
31	С	0	5,74	8,53
32	$Fe_0$	0	27,15	25,23

Таблица 3.4-3начение табличного коэффициента  $M_0$ 

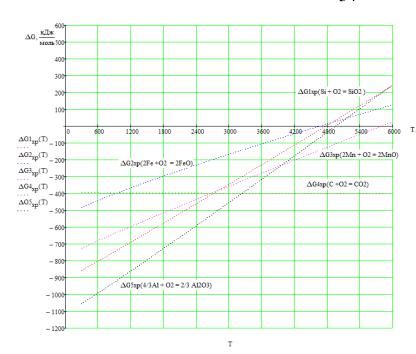
Т,К	$M_0$	T,K	$M_0$	T,K	$M_0$
298	0	1200	0,6409	3500	1,5481
350	0,0122	1400	0,7596	4000	1,6710
400	0,0392	1600	0,8665	4500	1,7805
500	0,1133	1800	0,9636	5000	1,8792
600	0,1962	1900	1,0089	5500	1,9691
700	0,2794	2000	1,0524	6000	2,0561
800	0,3597	2100	1,0941	6500	2,1278
900	0,4361	2200	1,1341	7000	2,1987
1000	0,5083	2500	1,2457	7500	2,2648
1100	0,5765	3000	1,4082	8000	2,3269

Возможные окислительно-востановительные реакции в шлаковой ванне приведены в табл. 3.5

Таблица 3.5 – Окислительно-востановительные реакции

№	Реакция	No	Реакция	$N_{\overline{0}}$	Реакция	No	Реакция
1	$2\text{Fe}+\text{O}_2 =$	12	2FeO+Si=	23	$TiO_2 + 2C =$	34	$ZrO_2+Si=$
	2FeO		2Fe+SiO <sub>2</sub>		Ti+2CO		Zr+SiO <sub>2</sub>
2	$2Mn+O_2 =$	13	FeO+Al=	24	$TiO_2+2Mn=$	35	$3ZrO_2+4Al=$
	2MnO		Fe+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ti+2MnO		$3Zr+2Al_2O_3$
3	$Si+O_2 = SiO_2$	14	2FeO+Ti=	25	$TiO_2+Si=$	36	$ZrO_2+Ti=$
			2Fe+TiO <sub>2</sub>		Ti+SiO <sub>2</sub>		Zr+TiO <sub>2</sub>
4	$C+O_2 = CO_2$	15	МпО+Ств	26	$3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} =$	37	$WO_3+3C =$
			=Mn+CO		$3Ti+2Al_2O_3$		W + 3CO
5	$4/3A1+O_2 =$	16	MnO+1/2Si=	27	$CrO_2+2C=$	38	$WO_3 + 3Mn =$
	$2/3Al_2O_3$		$Mn+1/2SiO_2$		Cr+2CO		W +3MnO
6	$2/3W+O_2=$	17	MnO+2/3Al=	28	$CrO_2+2Mn=$	<b>39</b>	$2WO_3+3Si=$
	$2/3WO_3$		$Mn+1/3Al_2O_3$		Cr+2MnO		2W+3SiO <sub>2</sub>
7	$Ti+O_2 = TiO_2$	18	MnO+1/2Ti=	29	$CrO_2+Si=$	40	$2WO_3+4Al=$
			$2Mn+1/2TiO_2$		Cr+SiO <sub>2</sub>		$2W+2Al_2O_3$
8	$Zr+O_2=ZrO_2$	19	$SiO_2+C_{TB}=$	30	$3CrO_2+4Al=$	41	$2WO_3+3Ti=$
			Si+CO		$3Cr+2Al_2O_3$		2W+3TiO <sub>2</sub>
9	$Cr+O_2=CrO_2$	20	$SiO_2+2Mn=$	31	$CrO_2+Ti=$	-	-
			Si+2MnO		Cr+TiO <sub>2</sub>		
10	$FeO+C_{TB}=$	21	$3SiO_2+4Al=$	32	$ZrO_2+2C=$	-	-
	Fe+CO		$3Si+2Al_2O_3$		Zr+2CO		
11	FeO+Mn=	22	$SiO_2+Ti=$	33	$ZrO_2+2Mn=$	-	-
	Fe+MnO		Si+TiO <sub>2</sub>		Zr+2MnO		

Результаты термодинамического расчета приведены на рис. 3.1–3.9.



- 1.  $Si+O_2=SiO_2$
- 2.  $2\text{Fe}+\text{O}_2=2\text{FeO}$
- $3.2Mn+O_2=2MnO$
- 4.  $C + O_2 = CO_2$
- 5. 4/3Al+O<sub>2</sub>=2/3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Рисунок 3.1 – Изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{x,p}^0$ ) от температуры для реакций окисления

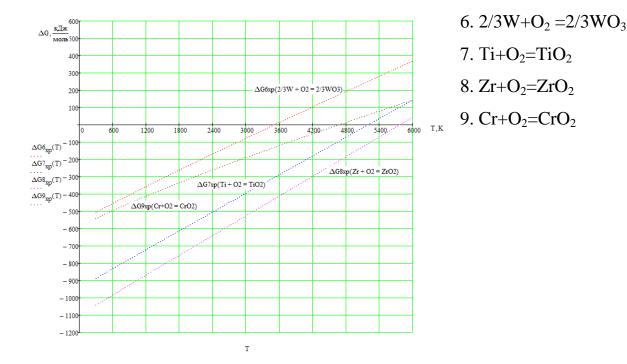
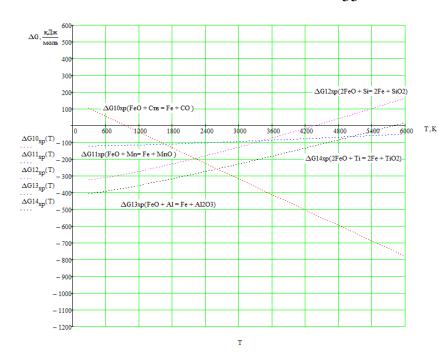
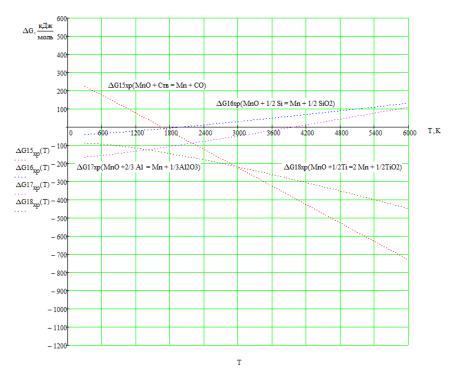


Рисунок 3.2 – Изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{x,p}^0$ ) от температуры для реакций окисления



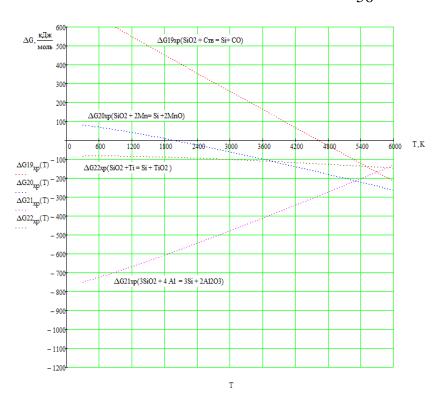
- 10. FeO + CTB = Fe + CO
- 11. FeO+Mn=Fe+MnO
- 12. 2FeO+Si=2Fe+SiO<sub>2</sub>
- 13. FeO+Al=Fe+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 14. 2FeO+Ti=2Fe+TiO<sub>2</sub>

Рисунок 3.3 – Изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{x,p}^0$ ) от температуры для восстановительных реакций



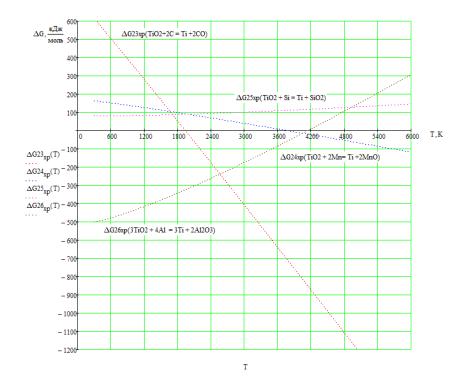
- 15. MnO+CTB=Mn+CO
- 16. MnO+1/2Si=Mn+1/2SiO<sub>2</sub>
- 17.  $MnO+2/3Al=Mn+1/3Al_2O_3$
- $18.MnO+1/2Ti=2Mn+1/2TiO_2$

Рисунок 3.4 – Изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{x,p}^0$ ) от температуры для восстановительных реакций



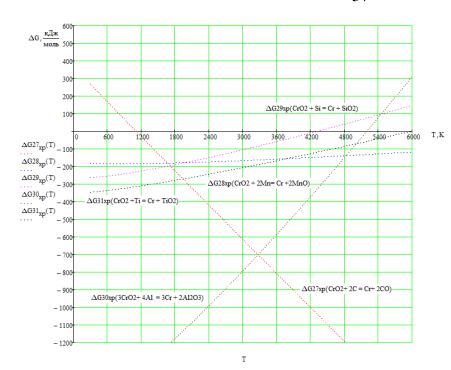
- 19. SiO<sub>2</sub>+C<sub>TB</sub>=Si+CO
- 20. SiO<sub>2</sub>+2Mn=Si+2MnO
- 21.  $3SiO_2+4Al=3Si+2Al_2O_3$
- 22.  $SiO_2+Ti=Si+TiO_2$

Рисунок 3.5 – Изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{x,p}^0$ ) от температуры для восстановительных реакций



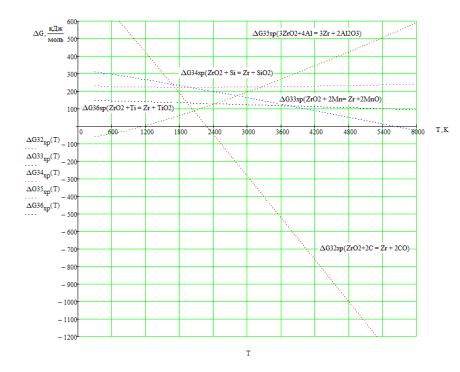
- 23.  $TiO_2+2C = Ti+2CO$
- 24. TiO<sub>2</sub>+2Mn=Ti+2MnO
- 25. TiO<sub>2</sub>+Si=Ti+SiO<sub>2</sub>
- $26.3 TiO_2 + 4Al = 3 Ti + 2Al_2O_3$

Рисунок 3.6 – Изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{x,p}^0$ ) от температуры для восстановительных реакций



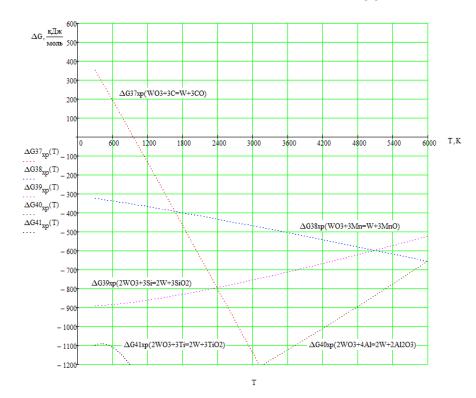
- 27. CrO<sub>2</sub>+2C=Cr+2CO
- 28. CrO<sub>2</sub>+2Mn=Cr+2MnO
- 29. CrO<sub>2</sub>+Si=Cr+SiO<sub>2</sub>
- 30.3CrO<sub>2</sub>+4Al=3Cr+2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 31. CrO<sub>2</sub>+Ti=Cr+TiO<sub>2</sub>

Рисунок 3.7 – Изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{x,p}^0$ ) от температуры для восстановительных реакций



- 32.  $ZrO_2+2C=Zr+2CO$
- 33.  $ZrO_2+2Mn=Zr+2MnO$
- 34. ZrO<sub>2</sub>+Si=Zr+SiO<sub>2</sub>
- 35.3ZrO<sub>2</sub>+4Al=3Zr+2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 36. ZrO<sub>2</sub>+Ti=Zr+TiO<sub>2</sub>

Рисунок 3.8 — Изменение свободной энергии Гиббса (  $\Delta G_{x,p}^0$  ) от температуры для восстановительных реакций



37.WO<sub>3</sub>+3C=W+3CO 38.WO<sub>3</sub>+3Mn=W+3MnO 39. 2WO<sub>3</sub>+3Si=2W+3SiO<sub>2</sub> 40.2WO<sub>3</sub>+4Al=2W+2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 41. 2WO<sub>3</sub>+3Ti=2W+3TiO<sub>2</sub>

Рисунок 3.9 – Изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{x,p}^0$ ) от температуры для восстановительных реакций

Данный расчет доказывает, что при температуре от 3500 К до 7000 К, (рис. 3.1-3.9) возможно прохождение окислительно-восстановительных процессов элементов шлаковой системы. Но при более низких температурах (например для  $CrO_2-1200$  К, для  $ZrO_2-2350$  К) идет восстановление элементов при взаимодействии оксидов с углеродом.

Далее были проведены предварительные эксперименты с использованием данных компонентов в целях подтверждения результатов термодинамического расчета. Для наплавки использовались пластины толщиной 12 мм из стали Ст3, сварочной проволокой Св-08 диаметром 3 мм. Результаты исследования приведены в табл. 3.6.

В результате исследований подтверждена возможность прохождения реакций восстановления элементов в шлаковой ванне. Из таблицы 3.6 видно, что при наплавке под шеелитовым концентратом в металле восстановилось 3,962% вольфрама, при использовании титаномагнетита — 3,216% титана, браунита— 0,459% марганца.

Таблица 3.6 – Результаты исследования элементного состава шлака и наплавленного металла

Компоненты шихты	Наплавка, шлак	Элементный состав, %											
IIIIATBI	ших	Al	Si	P	S	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	W	Zr	
Циркониевый	наплавка	0,1943	0,8943	0,0351	0,0195	-	0,0111	0,0590	0,3229	-	0,1244	0,0027	
концентрат	шлак	0,4054	16,918	-	0,0416	0,3595	0,0488	0,0366	0,6276	4,4138	0,1069	18,9423	
Шеелит	наплавка	0,4201	0,0207	0,0904	0,0482	-	0,0009	0,0443	0,1020	-	3,9625	0,0004	
	шлак	0,1900	0,7912	0,3379	0,1251	2,6272	0,0301	0,0409	0,1622	1,2796	-	0,5021	
Феррохром	наплавка	0,3418	0,2197	0,0400	0,0517	-	0,2701	0,0441	0,1074	-	0,0528	0,0130	
	шлак	-	2,3174	-	0,0586	0,2824	5,3375	8,2201	-	5,7381	0,1722	0,0312	
Тинано-	наплавка	0,8083	1,9557	0,0382	0,0079	-	3,2160	12,078	0,6834	-	0,2357	0,0090	
магнетит	шлак	1,1004	2,5365	-	0,2047	0,6523	7,7524	0,2248	0,7525	15,268	0,0377	0,2067	
Флюорит	наплавка	0,6034	0,5607	0,0218	0,0074	-	0,0180	0,0742	0,3611	-	0,0939	0,0049	
	шлак	9,1908	10,285	0,0264	0,0411	1,2301	0,2827	0,0099	0,2459	3,0734	-	0,0377	
Браунит	наплавка	0,6125	0,2507	0,0173	0,0047	-	0,0063	0,0469	0,4594	-	0,0403	0,0011	
	шлак	1,2345	4,5678	0,0017	0,0145	1,1423	0,0045	0,0024	6,1258	2,8546	-	0,0015	
Гранодиорит	наплавка	0,8199	0,0309	0,0094	0,0055	-	0,0025	0,0477	0,3009	-	0,0311	0,0005	
	шлак	5,0214	4,2356	0,0045	0,1247	0,0045	0,0041	0,0314	0,5411	0,0045	0,0234	0,0007	
Мрамор	наплавка	0,1374	0,1223	0,0070	0,0071	-	-	0,1519	0,2479	-	0,0232	-	
	шлак	0,1356	3,0388	0,0213	0,0293	22,9200	•	-	0,2285	5,0705	-	0,0404	

# 3.3. Расчет состава компонентов, основности, химической активности флюса-шлака и коэффициентов перехода легирующих элементов в наплавленный металл

На следующем этапе в целях установления рационального состава выбранных компонентов согласно методике (гл. 2), был проведен предварительный расчет процентного соотношения компонентов шихты (табл. 3.7). Необходимые данные для расчета основности и химической активности флюса-шлака, состоящего только из минерального сырья Дальневосточного региона приведены в табл. 3.7, 3,8.

Таблица 3.7 – Результаты расчета компонентов флюса из минерального сырья

Дальневосточного региона

Дальневосточного работ Компонент шихты	Оксі	идный , масс. %	Содержание оксидов в компоненте,	Содержание компонента в шихте, масс. %		
			масс. %	Macc. 70		
	63	SiO <sub>2</sub>	17,64			
	16	$Al_2O_3$	4,48			
Гранодиорит	5,49	$Fe_2O_3$	1,4	28		
т ранодиорит	5,1	CaO	1,43	20		
	4,28	K <sub>2</sub> O	1,12			
	3,3	Na <sub>2</sub> O	0,84			
	92	CaF <sub>2</sub>	16,56			
Флюорит	2.5	$SiO_2$	0,54	18		
	2,5	CaO	0,54			
	98	CaCO <sub>3</sub>	19,60			
Мрамор	0,15	SiO <sub>2</sub>	0,00	20		
Mpamop	0,63	MgO	0,20	20		
	0,07	$Fe_2O_3$	0,00			
	21,55	MnO	1,32			
	25,45	$SiO_2$	1,50			
	0,5	TiO <sub>2</sub>	0,06			
Г	5,62	$Al_2O_3$	0,36			
Браунит	9,02	FeO	0,54	6		
	15,47	CaCO <sub>3</sub>	0,90			
	4,34	MgO	0,24			
	0,85	K <sub>2</sub> O	0,06			
	2,9	$SiO_2$	0,30			
	26,8	CaO	2,70			
Шеелит	59,5	$WO_3$	6,00	10		
	3,8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40			
	1,6	MgO	0,20			
	10,42	$SiO_2$	1,80			
	12,56	TiO <sub>2</sub>	2,34			
	19,73	FeO	3,60			
Титаномагнетит	45,8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,28	18		
THI WILL THE INTE	3,6	$Al_2O_3$	0,72			
	0,58	MnO	0,18			
	2,65	MgO	0,54			
	2,32	CaO	0,36			

Таблица 3.8 – Исходные данные для расчета основности и химической активности флюса-шлака,%

CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	MnO	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
5,03	1,18	0,84	1,18	16,56	1,50	4,14	21,78	5,56	2,40

Результаты расчета основности флюса-шлака:

$$B = \frac{5,03 + 1,18 + 0,84 + 1,18 + 16,56 + 0,5(1,18 + 4,14)}{21,78 + 0,5(5,56 + 2,40)} = 1,07$$
(3.3)

Результаты расчета химической активности флюса-шлака:

$$A = \frac{(21,78) + 0,5(2,40) + 0,4(5,56) + 0,42 \cdot 1,07^{2}(1,50)}{100 \cdot 1,07} = 0,24$$
(3.4)

В результате расчета установлено, что при коэффициенте основности шлака (B=1.07), данный флюс является основным. Расчет химической активности флюса-шлака по суммарной окислительной способности составляющих оксидов равен 0,24, что свидетельствует о его низкой окислительной способности.

Кроме того для данного состава флюса (в целях подтверждения химической активности), выполнен расчет коэффициентов перехода легирующих элементов (Мп, Si) П. Расчет выполнялся на основе результатов исследования элементного состава шлака и наплавленного металла (табл. 3.9). Результаты расчета коэффициентов перехода легирующих элементов приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.9 – Результаты исследования элементного состава шлака и наплавленного металла

Флюс на	Наплавка,					Элем	ентный с	состав, ма	icc. %				
основе местного	шлак	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	W	Zr
минерально го сырья	Наплавка	-	1,5802	0,1106	0,0275	0,0218	-	0,0299	0,4056	0,1757	-	0,8869	0,0068
(100%)	Шлак	-	0,9547	2,4567	-	0,0267	3,1597	0,7564	0,0945	1,5468	5,1264	0,5214	0,0069

Таблица 3.10 – Результаты расчета коэффициентов перехода легирующих элементов (Mn, Si)П

Флюс на основе			Si							
местного	Сш	Си	$mC_{\pi}$	nCo	η					
минерального сырья	0,11	0,45	0,2	0,25	0,24					
(100%)		Mn								
	Сш	Си	mСп	nCo	η					
	0,17	1	0,6	0,4	0,17					

Для марганца  $\eta = 0.17$ 

Для кремния  $\eta = 0.24$ 

Результаты расчета показали, что химическая активность флюса-шлака по суммарной окислительной способности и по коэффициенту перехода легирующих элементов (Mn, Si) совпадают.

Далее, используя методику [4], были проверены сварочно-технологические свойства данного флюса, результаты которых приведены в табл. 3.11.

Таблица 3.11 – Технологические свойства флюса-шлака

Наименование флюса	Устойчивость дуги	Разрывная длина дуги	Формирование наплавки	Склонность металла наплавки к образованию пор и трещин	Отделяемость шлаковой корки	Количество шлака
Флюс на	Хорошая	До 14 мм	Удовле	Низкая	Удовле	Достаточ
основе			творит		творит	НО
местного			ельное		ельная	
минераль						
ного						
сырья						

Исследования показали, что у флюса-шлака на основе местного минерального сырья (100%) формирование наплавки и отделяемость шлаковой корки не соответствуют требованиям нормативной документации.

На следующем этапе, в целях повышения технологических свойств разрабатываемого флюса были проведены предварительные эксперименты с комбинированных составов использованием (минеральное сырье Дальневосточного региона и стандартные флюсы АН-348А, АН-22), а также основности И химической активности исследуемых расчеты шлаков. Исследования показали, что наиболее высокие показатели технологических свойств имеют флюсы, состоящие из 50% минерального сырья и 50% стандартных флюсов.



Рисунок 3.10 – Зависимость балла технологических свойств от соотношения компонентов шихты

Исходные данные для вычисления основности и активности «флюса-шлака» (50% –минеральное сырье, 50% –флюс АН-348А), приведены в табл. 3.12, 3.13.

Таблица 3.12 – Состав флюса-шлака (50%—минеральное сырье, 50% –флюс АН-348А)

Компонент шихты		й состав, с %	Содержание оксидов в компоненте, масс. %	Содержание компонента в шихте, масс.%	
	63,00	SiO <sub>2</sub>	8,82		
	16,00	$Al_2O_3$	2,24		
Γ.,	5,49	$Fe_2O_3$	0,70	1.4	
Гранодиорит	5,10	CaO	0,70	14	
	4,28	K <sub>2</sub> O	0,56		
	3,30	Na <sub>2</sub> O	0,42		

### Окончание таблицы 3.12

	92,00	CaF <sub>2</sub>	8,28	
	· <del>- ,</del> · · ·	Car <sub>2</sub>	0,20	
Флюорит	2.50	SiO <sub>2</sub>	0,27	9
	2,50	CaO	0,27	
	98,00	CaCO <sub>3</sub>	9,80	
Мрамор	0,15	SiO <sub>2</sub>	0,00	10
Мрамор	0,63	MgO	0,10	]
	0,07	$Fe_2O_3$	0,00	
	21,55	MnO	0,66	
	25,45	$SiO_2$	0,75	
	0,50	TiO <sub>2</sub>	0,03	
	5,62	$Al_2O_3$	0,18	
Браунит	9,02	FeO	0,27	3
	15,47	CaCO <sub>3</sub>	0,45	
	4,34	MgO	0,12	
	0,85	K <sub>2</sub> O	0,03	
	2,90	$SiO_2$	0,15	
	26,80	CaO	1,35	
Шеелит	59,50	$WO_3$	3,00	5
	3,80	$Fe_2O_3$	0,20	
	1,60	MgO	0,10	
	10,42	$\mathrm{SiO}_2$	0,90	
	12,56	TiO <sub>2</sub>	1,17	
	19,73	FeO	1,80	
Титаномагнетит	45,80	$Fe_2O_3$	4,14	9
	3,60	$Al_2O_3$	0,36	
	0,58	MnO	0,09	
	2,65	MgO	0,27	
	2,32	CaO	0,18	
	41	SiO <sub>2</sub>	20,50	
	46	MnO	24,00	
Флюс АН-348А	4	CaO	1,50	50
	5	MgO	2,50	
	4	CaF <sub>2</sub>	2,00	

Таблица 3.13 – Оксидный состав флюса-шлака, масс.%

CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	MnO	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
4,00	3,09	0,42	0,59	10,28	24,75	2,57	31,39	2,78	1,20

Результаты расчета основности флюса-шлака:

$$B = \frac{4,00+3,09+0,42+0,59+10,28+0,5(24,75+2,57)}{31,39+0,5(2,78+1,20)} = 0,96$$
(3.5)

Результаты расчета химической активности флюса-шлака:

$$A = \frac{(31,39) + 0,5(1,20) + 0,4(2,78) + 0,42 \cdot 0,96^{2}(24,75)}{100 \cdot 0,96} = 0,44$$
(3.6)

ИЗ Флюс, состоящий 50% минерального компонентов сырья Дальневосточного региона и 50% стандартного флюса АН-348А является (B=0.96)нейтральным и имеет относительно активную окислительную способность (A = 0.44).

Далее выполнялся расчет коэффициентов перехода легирующих элементов, который выполнялся на основе результатов исследования элементного состава шлака и наплавленного металла (табл. 3.14). Результаты расчета коэффициентов перехода легирующих элементов приведены в табл. 3.15.

Таблица 3.14 — Результаты исследования элементного состава шлака и наплавленного металла с использованием флюса-шлака (50% — минеральное сырье, 50% — флюс АН-348А)

Флюс (50% -			Элементныйсостав, масс.%										
минеральное	шлак	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	W	Zr
OTTOT 0 5006													
сырье, 50% –	наплавка	-	0,6883	0,1485	0,0241	0,1465	-	0,0307	0,4725	0,3264	-	0,7370	0,0069
флюс АН-	шлак	-	5,2681	4,5921	-	0,0533	6,1716	1,1549	0,1436	1,8116	3,6077	0,6691	0,0931
348)													

Таблица 3.15 — Результаты расчета коэффициентов перехода легирующих элементов (Мп, Si)  $\Pi$  с использованием флюса-шлака (50% — минеральное сырье, 50% — флюс AH-348A)

Флюс (50% –			Si		
мицерангиое	$C_{\mathrm{m}}$	Си	$mC_{\pi}$	nCo	η
минеральное	0,15	0,48	0,27	0,21	0,31
сырье,			Mn		
50% – флюс АН-	$C_{\mathrm{m}}$	$C_{\scriptscriptstyle \mathrm{II}}$	$mC_{\pi}$	nCo	η
	0,33	0,97	0,50	0,47	0,34
348A)					

Для марганца  $\Pi$  =0,34. Для кремния  $\Pi$  =0,31.

Далее был выполнен расчет состава шлака, состоящего из 50% компонентов минерального сырья Дальневосточного региона и 50% стандартного флюса АН-22. Результаты расчета приведены в табл. 3.16

Таблица 3.16 – Результаты расчета состава шлака с учетом добавления 50% стандартного флюса АН-22

Компонент шихты		ідный масс %	Содержание оксидов в компоненте, масс. %	Содержание, компонента в шихте, масс.%
	63,00	SiO <sub>2</sub>	8,82	
	16,00	$Al_2O_3$	2,24	
Грановиория	5,49	$Fe_2O_3$	0,70	14
Гранодиорит	5,10	CaO	0,70	14
	4,28	K <sub>2</sub> O	0,56	
	3,30	Na <sub>2</sub> O	0,42	
	92,00	CaF <sub>2</sub>	8,28	
Флюорит	2.50	SiO <sub>2</sub>	0,27	9
	2,50	CaO	0,27	
	98,00	CaCO <sub>3</sub>	9,80	
Мрамор	0,15	SiO <sub>2</sub>	0,00	10
TVIPUMOP	0,63	MgO	0,10	10
	0,07	$Fe_2O_3$	0,00	
	21,55	MnO	0,66	
	25,45	$SiO_2$	0,75	
	0,50	TiO <sub>2</sub>	0,03	
T.	5,62	$Al_2O_3$	0,18	2
Браунит	9,02	FeO	0,27	3
	15,47	CaCO <sub>3</sub>	0,45	
	4,34	MgO	0,12	
	0,85	K <sub>2</sub> O	0,03	
	2,90	SiO <sub>2</sub>	0,15	
	26,80	CaO	1,35	
Шеелит	59,50	$WO_3$	3,00	5
	3,80	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	
	1,60	MgO	0,10	

#### Окончание таблицы 3.16

	10,42	$SiO_2$	0,90	
	12,56	TiO <sub>2</sub>	1,17	
	19,73	FeO	1,80	
Титаномагнетит	45,80	$Fe_2O_3$	4,14	9
	3,60	$Al_2O_3$	0,36	
	0,58	MnO	0,09	
	2,65	MgO	0,27	
	2,32	CaO	0,18	
	22	$SiO_2$	11,00	
	9	MnO	4,50	
	15	CaO	7,50	
Флюс АН-22	15	MgO	7,50	50
	25	CaF <sub>2</sub>	12,50	
	23	$Al_2O_3$	11,50	
	1	FeO	0,50	

По данным табл. 3.16 был выполнен расчет содержания оксидов для определения основности и химической активности шлака. Результаты расчета приведены в табл. 3.17.

Таблица 3.17 – Оксидный состав шлака, масс.%

CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	MnO	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
10,00	8,09	0,42	0,59	20,78	5,25	2,07	21,89	14,28	1,20

$$B = \frac{10 + 8,09 + 0,42 + 0,59 + 20,78 + 0,5(5,25 + 2,57)}{21,89 + 0,5(14,28 + 1,20)} = 1,46$$
(3.7)

$$A = \frac{(21,89) + 0,5(1,20) + 0,4(14,28) + 0,42 \cdot 1,46^{2}(5,25)}{100 \cdot 1,46} = 0,22$$
(3.8)

Результаты расчета показали, что флюс, состоящий из 50% компонентов минерального сырья Дальневосточного региона и 50% стандартного флюса АН-22 является основным (B=1,46) и малоактивным (A=0,22). Данный флюс не оказывает окислительного воздействия на металл, снижает температуру плавления шлака и способствует улучшению сварочно-технологических свойств.

Расчет коэффициентов перехода легирующих элементов выполнялся на основе результатов исследования элементного состава шлака и наплавленного металла (табл. 3.18). Результаты расчета коэффициентов перехода легирующих элементов приведены в табл. 3.19

Таблица 3.18 — Результаты исследования элементного состава шлака и наплавленного металла с использованием флюса (50% — минеральное сырье, 50% — флюс АН-22)

Флюс (50% –	,	Элементный состав, масс.%											
минеральное сырье, 50% –		Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	W	Zr
флюс АН- 22)	наплавка	-	-	0,0091	0,0521	0,0320	0,0214	0,0105	0,1702	0,1480	0,0489	0,3170	0.0548
22)	шлак	-	-	4,9423	0,0333	0,0533	5,2255	1,1333	0,1686	1,5181	3,9976	0,7732	0,0442

Результаты расчета коэффициентов перехода легирующих элементов (Mn, Si) П для данного состава флюса, приведены в табл. 3.19

Таблица 3.19 – Результаты расчета коэффициентов перехода легирующих элементов (Mn, Si) П

Флюс(50% –	Si					
минеральное	$C_{\mathrm{m}}$	Си	$mC_{\pi}$	nCo	η	
сырье, 50% – флюс АН-22)	0,34	0,48	0,27	0,21	0,31	
флюс АН-22)	Mn					
	$C_{\mathrm{m}}$	Си	$mC_{\pi}$	nC <sub>o</sub>	η	
	0,23	0,97	0,50	0,47	0,24	

Для марганца П =0,24

Для кремния  $\Pi = 0.31$ 

Результаты исследования химической активности данных флюсов показали, что теоретический (окислительная способность A) и практический (коэффициент  $\Pi$ ) методы подтверждают точность расчета. Активный (кислый) флюс (50% – минеральное сырье, 50% – флюс AH-348A) обеспечивает наиболее эффективное легирование металла марганцем ( $\Pi$  = 0,34) и применяется для низкоуглеродистых сталей [41]. Малоактивный (основный) флюс (50% – минеральное сырье, 50% – флюс AH-22) имеет коэффициент перехода марганца 0,24. Коэффициенты

перехода кремния у данных флюсов равны ( $\Pi = 0.31$ ). Основный флюс применяется при сварке легированных сталей и наплавки износостойких легированных покрытий [41].

На следующем этапе согласно стандартной методике [14] были проведены опытные наплавки, в целях определения технологических свойств разработанных флюсов-шлаков. Результаты исследований представлены в табл. 3.20.

Таблица 3.20 – Технологические свойства разработанных флюсов-шлаков

флюса	Устойчивость дуги	Разрывная длина дуги	Формирование наплавки	Склонность металла наплавки к образованию пор и трещин	Отделяемость шлаковой корки	Количество шлака
Флюс с добавлением 50% АН-348А	Хорошая	До 13 мм	Хорошее	Низкая	Хорошая	Достаточно
Флюс с добавлением, 50% АН-22	Хорошая	До 14 мм	Хорошее	Низкая	хорошая	Достаточно

## 3.4. Экспериментальные исследования по созданию шлаковой основы флюсов

В результате исследований установлено, что исследуемые шлаки обладают высокими технологическими свойствами и использованы в дальнейшем как основа для получения оптимального состава компонентов флюсов, обеспечивающих высокое качество формируемых покрытий. В этих целях был применен экспериментально-статистический метод (гл. 2), заключающийся в оценке влияния входных параметров на критерии работоспособности флюса при электродуговом процессе, рис. 3.10.

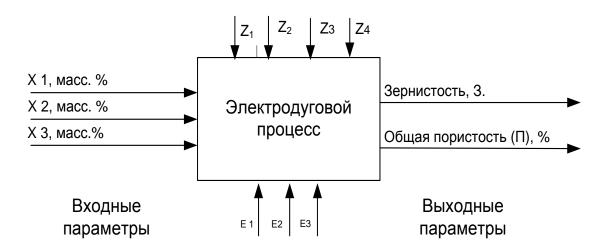


Рисунок 3.10 – Схема оценивания, как влияют входных параметров на критерии работоспособности шлаковой основы при электродуговом процессе

Для исследования была принята шлаковая основа (50% – минеральное сырье, 50% – флюс АН-22).

В качестве входных параметров использовались следующие компоненты:

- 1. Шлакообразующие (Х1):
- флюорит (18%);
- гранодиорит (28 %);
- мрамор (20 %).
  - 2. Стабилизирующие (Х2):
- титаномагнетит (18 %).
  - Легирующие (X3):
- шеелит (10%);
- браунит (6%).

В качестве выходных – критерии работоспособности (общая пористость  $\Pi$ , зернистость 3). На выбранные критерии данной системы существенное влияние оказывают сопутствующие параметры (управляемые  $Z_1, Z_2, Z_3, Z_4$ , и неуправляемые  $E_1, E_2, E_3$ ) [9], значения их показаны в табл. 3.21.

Таблица 3.21 – Сопутствующие параметры эксперимента

Параметры	Условное обозначение	Размерность	Значения параметров
Флюс АН-22	$Z1 = a + 6 + B + \Gamma + \mu + e + \kappa$		50
SiO <sub>2</sub>	a		11
MnO	б		4,50
CaO	В	%	7,50
MgO	Γ		7,50
CaF <sub>2</sub>	Д		12,50
$Al_2O_3$	e		11,50
FeO	Ж		0,50
Режим прокалки шихты	<b>Z</b> 2	°С, (час)	300400
Сила тока	Z3	A	400450
Напряжение на дуге	Z4	В	40
Вольтамперная характеристика источника питания	E1	-	Пологопадающая
Марка проволоки	E2	-	Св-08
Марка стали подложки	E3	-	Ст3

Уровни варьирования входных параметров приведены в табл. 3.22

Таблица 3.22 – Уровни варьирования входных параметров

Факторы	Содержание, масс. %	Содержание, масс. %	Содержание , масс. %
Условное обозначение	$X_{I}$	$X_2$	$X_3$
Нижний уровень	0	0	0
Верхний уровень	100	100	100

В табл. 3.23. приведена марица планирования эксперимента.

Таблица 3.23 – Матрица планирования эксперимента

	Переменные факторы			Выходные параметры		
№ опыта	Условное обозначение фактора и его доля в шихте			ное ние	ь, балл	ľb,%
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Кодированное обозначение	Зернистость, балл зерна 	Пористость,%
1	100	0	0	y <sub>3</sub> <sup>cp</sup>	12	3,5
2	0	100	0	y <sub>1333</sub> <sup>cp</sup>	10	1,5
3	0	0	100	y <sub>13</sub> <sup>cp</sup>	11	4,5
4	75	25	0	y <sub>1113</sub> <sup>cp</sup>	10	7
5	50	50	0	$y_1^{cp}$	12	9
6	25	75	0	y <sub>1112</sub> <sup>cp</sup>	12	1
7	75	0	25	y <sub>1123</sub> <sup>cp</sup>	11	2
8	50	0	50	y <sub>1233</sub> <sup>cp</sup>	12	1
9	25	0	75	y <sup>cp</sup> <sub>2333</sub>	13	4
10	0	75	25	y cp 23	12	6
11	0	50	50	y <sub>1223</sub> <sup>cp</sup>	10	8
12	0	25	75	y <sub>12</sub> <sup>cp</sup>	11	5
13	25	25	50	y <sub>1222</sub> <sup>cp</sup>	12	5,5
14	50	25	25	y <sup>cp</sup> <sub>2223</sub>	11	10,5
15	25	50	25	y <sub>2</sub> <sup>cp</sup>	12	3

Для оценки зернистости и величины порообразования в наплавленном металле применен полином четвертого порядка и проводился расчет коэффициентов полиномов, результаты которого приведены в табл. 3.24.

Коэффициент	Для пористости (П)	Для зернистости (балл зерна, 3)
$\beta_1$	3,5	12
$\beta_2$	1,5	10
$\beta_3$	4,5	11
$\beta_{12}$	26	4
$\beta_{13}$	-12	2
$\beta_{23}$	20	-2
γ 12	514,66	2,66
γ 13	-456	-13,33
γ <sub>23</sub>	-58,66	26,66667
$\delta$ 12	26,66	-16
δ 13	-8	-13,33
δ 23	13,33	8
$\beta_{1123}$	-72	-16
$\beta_{1223}$	26,66	2,66
β <sub>1233</sub>	-26,66	29,33

После расчета коэффициентов уравнения будут иметь следующий вид: для определения зернистости (балл зерна):

$$y_{(3)} = 12x_1 + 10x_2 + 11x_3 + 4x_1x_2 + 2x_1x_3 - 2x_2x_3 + 2,66x_1x_2(x_1 - x_2) - 13,33x_1x_3(x_1 - x_3) + 26,66x_2x_3(x_2 - x_3) - 16x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 13,33x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 8x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 16x_1^2x_2x_3 + 2,66x_1x_2^2x_3 + 29,33x_1x_2x_3^2$$

для определения пористости:

$$y_{(II)} = 3.5x_1 + 1.5x_2 + 4.5x_3 + 26x_1x_2 - 12x_1x_3 + 20x_2x_3 + 514.66x_1x_2(x_1 - x_2) - 456x_1x_3(x_1 - x_3) - 58.66x_2x_3(x_2 - x_3) + 26.66x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 8x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 13.33x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 72x_1^2x_2x_3 + 26.66x_1x_2^2x_3 - 26.66x_1x_2x_3^2$$

Подтверждение адекватности данных уравнений осуществлялось по критерию Фишера. Согласно расчета на основании выражения (2.25 гл. 2) значение критерия F меньше критического  $F_{\kappa p}$ , что подтверждает адекватность модели.

С использованием разработанной программы (св-во от 05 августа 2016 г. №2016618684) строились диаграммы, которые установают средние

(рациональные) значения входных параметров, обеспечивающих необходимые пористость и балл зерна формируемых покрытий (рис. 3.11– 3.12).

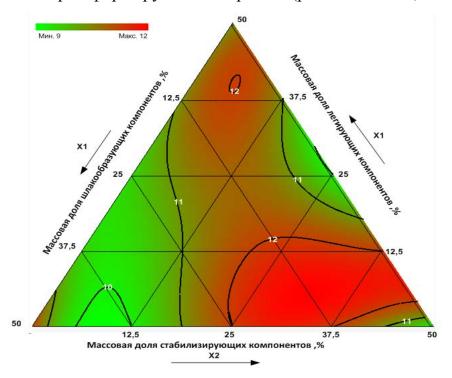


Рисунок 3.11 – Диаграмма влияния соотношения массовых долей входных параметров на балл зерна (3) наплавленного металла

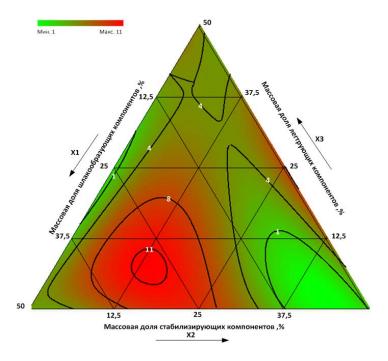


Рисунок 3.12 – Диаграмма влияния соотношения массовых долей входных параметров на пористость (П) наплавленного металла

На основе диаграмм 3.11 – 3.12 была построена совмещенная диаграмма, позволяющая определить рациональный состав компонентов шлаковой основы флюса, обеспечивающего высокое качество наплавленного металла (рис. 3.13).

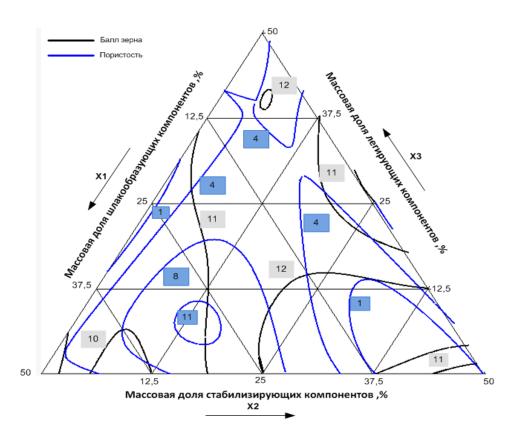


Рисунок 3.13 — Совмещенная диаграмма влияния соотношения частей шлака на критерии работоспособности шлаковой основы

По рис. 3.13 был выбран рациональный состав компонентов сырья, который обеспечивает требуемые значения пористости и зернистости: X1 (40 % шлакообразующие – флюорит 27,35%; гранодиорит 42,38%; мрамор 30,27%); X2 (44 % стабилизирующие – титаномагнетит 100%); X3 (16 % легирующие – шеелит 62,50; браунит 37,50).

Используя выбранный состав, проводились опытные наплавки, а так же исследования для определения технологических свойств, состава и структуры формируемых покрытий.

Результаты исследований представлены в табл. 3.25, 3.26 и рис. 3.14.

Таблица 3.25 – Технологические свойства созданной шлаковой основы флюса

Хорошая	Устойчивость дуги
До 13 мм	Разрывная длина дуги
Хорошее	Формировани е наплавки
Низкая	Склонность металла наплавки к образованию пор и трещин
Хорошая	Отделимость шлаковой корки
Достаточно	Количество шлака

Таблица 3.26 – Результаты исследования элементного состава наплавленного металла и шлака

Состав	Наименование						
шлака-		Mg	Al	Si	P	S	Ca
флюса,%							
X1-34,	Наплавка	-	0,223	0,675	0,025	0,015	-
X2-8.5,	Шлак	3,1477	3,0608	2,6414	0,0185	0,0353	3,7349
X3-7.5,		Ti	Cr	Mn	Fe	W	-
AH-22-50	Наплавка	0,002	0,034	0,262	ı	0,752	-
	Шлак	0,4211	0,0233	0,7442	2,7912	0,3835	-

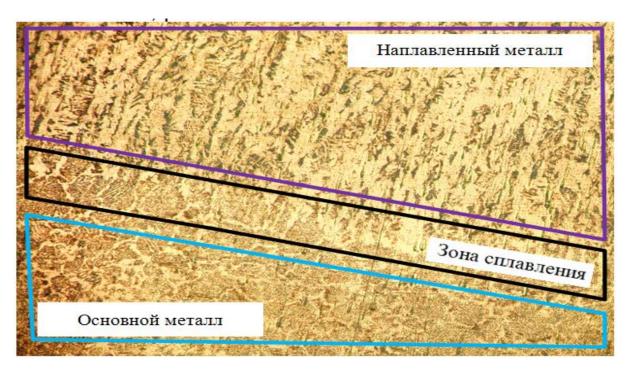


Рисунок 3.14 – Фотография микроструктуры наплавленного металла

В результате опытных наплавок установлено, что технологические свойства разработанного флюса соответствуют требованиям, предъявляемым к электродуговым процессам.

Из рисунка 3.14 видно, что структура наплавленного металла ферритоперлитная, у кристаллов дендритное строение, что совпадает со структурой металла при термических процессах. Дефекты отсутствуют.

## 3.5. Выводы

- 1. В соответствии с методикой был выбран предварительный состав шихты ильменито-флюоритного типа, приведены результаты термодинамического расчета, выполнен расчет компонентов, а также определена основность и химическая активность шлака. Результаты расчета показали, что разработанный шлак с использованием стандартного флюса АН-22 является основным (В=1,46) и имеет низкую окислительную способность (А=0,22), а шлак с использованием стандартного флюса АН-348А является нейтральным (В=0,96) и имеет относительно активную окислительную способность (А = 0,44), что приводит к лучшему прохождению в шлаковой ванне восстановительных процессов и как следствие получению наплавленного металла высокого качества.
- 2. Проведены экспериментальные исследования, в результате которых были получены уравнения и построены диаграммы, позволяющие определить рациональный состав компонентов шлаковой основы флюса, обеспечивающей требуемые характеристики (40 % шлакообразующие флюорит 27,35%; гранодиорит 42,38%; мрамор 30,27%; 44 % стабилизирующие титаномагнетит 100%; 16 % легирующие шеелит 62,50; браунит 37,50).
- 3. На основе выбранного состава флюса-шлака были выполнены опытные наплавки, по результатам которых установлено, что данный флюс имеет требуемые технологические свойства и обеспечивает высокое качество формируемых покрытий.
- 4. В результате исследований установлено, что наплавленный металл соответствует доэвтэктойдной стали (структура феррито-перлитная), кристаллы

имеют дендритное строение, что совпадает со структурой металла при термических процессах. Дефекты в наплавленном металле отсутствуют.

# ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ПЛАВЛЕНО-КЕРАМИЧЕСКИХ ФЛЮСОВ НА БАЗЕ ПОЛУЧЕННОЙ ШЛАКОВОЙ ОСНОВЫ

## 4.1. Постановка задачи исследования

На примере восстановления деталей строительных дорожных машин (СДМ) и подвижного состава рассматривается порядок создания флюсов на основе местного (ДФО) минерального сырья, обеспечивающих разработку покрытий с требуемыми механическими и эксплуатационными свойствами.

Большое количество узлов и элементов деталей машин и механизмов в условиях эксплуатации подвергаются частому износу и ударным нагрузкам. К этим деталям можно отнести футеровки, колесные пары, тележки, автосцепки, клинья, пятники, и т.д. Перечень основных восстанавливаемых деталей строительно-дорожных машин и подвижного состава железнодорожного транспорта, приведен в работах [11, 42,43].

Детали подвижного состава железнодорожного транспорта и детали строительно-дорожных машин изготавливаются из низкоуглеродистых и низколегированных сталей, табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Состав сталей

Группа	Марки	Основные элементы масс. %					
стали	стали	C	Mn	Si	Другие		
	Ст2 – Ст5	0,090,30	0,251,20	0,050,3	Cr<0,25;		
Углеродистая	15 - 45				S<0,04;		
		0,120,50	0,250,80	0,050,4	P<0,04;		
	09Г2, 09Г2С,				Cr<0,3;		
	20ГЛ,				Ni<0,3		
TT	09Г2СД,10Г2Б,	0,120,35	0,301,80	0,170,8	Cu<0,3;		
Низколегированная	10ХНД, 20ФЛ,				S<0,04		
	20Г1ФЛ,				P<0,04		
	30ГСЛ, 32Х6Л						

Анализ показал, что в качестве основного материала деталей строительных дорожных машин и подвижного состава используются стали в виде листового,

сортового и фасонного проката, а также стальных отливок [11]. В силу тяжелых эксплуатации (вибрации, ударные нагрузки, абразивная условий значительное колебание температуры и т. Д.), детали должны иметь высокие механические И эксплуатационные свойства, удовлетворять требованиям рациональной технологии ремонта, обладать хорошей свариваемостью для получения надежных сварных соединений и восстановления поверхности [11]. Данным требованиям наиболее полно удовлетворяют конструкционные углеродистые и низколегированные стали, применяемые в более металлоемких узлах [44-48] (папильонажные сваи, футеровки, черпаковые рамы, дренажные черпаки драг и т.д.).

Целью создания плавлено-керамических флюсов является восстановление изношенных поверхностей деталей, обеспечивающих твёрдость металла для деталей локомотивов и грузовых вагонов 250HB, а для пассажирских и рефрижераторных вагонов 450 HB. При этом ударная вязкость наплавленных слоёв должна быть не менее 32 Дж/см² и иметь высокую износостойкость.

Поставленная задача решалась в соответствии с схемой представлено в главе 2:

- выбор легирующих элементов;
- экспериментальные исследования по разработке флюсов;
- стендовые и эксплуатационные испытания в целях установления технических характеристик деталей, восстановленных с использованием разработанных флюсов.

# 4.2. Разработка флюсов для восстановления деталей строительно-дорожных машин и подвижного состава

# 4.2.1. Выбор легирующих элементов

Наплавочные флюсы разрабатывались на базе созданной шлаковой основы. Выбор легирующих компонентов для флюсов, обусловлен требованием условий эксплуатации и технических инструкций, обеспечивающих высокие механические и эксплуатационные свойства наплавленного металла деталей строительно-дорожных машин и подвижного состава. В целях обеспечения требуемых

механических и эксплуатационных свойств были выбраны следующие легирующие компоненты: графит; феррохром; ферромарганец; циркониевый концентрат.

Графит способствует формированию карбидных фаз, значительно повышающих твёрдость, прочность и износостойкость металла.

При содержании хрома от 0,30% до 3,5% повышается твердость и прочность, незначительно уменьшая пластичность. Хром является карбидообразующим элементом. При небольшом соотношении хром/углерод содержания первого по отношению к Fe появляется цементит легированный хромом (FeCr) $_3$ C. С увеличением соотношения содержания хрома и углерода в стали появляются хромистые карбиды (CrFe) $_7$ C $_3$  или (CrFe) $_2$ 3C $_6$  [9, 11]. Сг увеличивает умение сталей к термическому упрочнению, их устойчивость к ржавчине, а так же окислению, устанавливает увеличение прочностных характеристик при повышенных температурах и препятствует абразивному износу высокоуглеродистых сталей.

Прочность и твёрдость металла повышает марганец, а при концентрации до 1,4 % значительно увеличивает ударную вязкость формируемых покрытий [9, 11]. Влияние Мп на растворимость азота аналогично Si и C. Он образует с железом твердый раствор, связывая при этом серу в соединение MnS, препятствуя образованию вредного соединения FeS. Кроме того, марганец является раскислителем стали. При высоком содержании марганца сталь приобретает исключительно большую твердость и износостойкость [11, 49-51].

Цирконий, находящийся в циркониевом концентрате, является диффузионным раскислителем и способствует измельчению зерна [52]. Он быстро образует соединение с кислородом, азотом, кремнием и углеродом, в следствии этого появляются надежные химические соединения и оказывает хорошее влияние на свойства стали [53].

# 4.2.2. Экспериментальные исследования по созданию флюсов

Экспериментальные исследования проводились с целью создания наплавочного флюса посредством построения математических уравнений и диаграмм влияния легирующих элементов на качество формируемых покрытий. Перед проведением исследований была составлена схема влияния входных параметров (шлаковая основа, графит, ферромарганец, циркониевый концентрат, феррохром) на необходимые характеристики механических и эксплуатационных свойств наплавленного металла (твердость, коэффициент износостойкости), рис. 4.1.

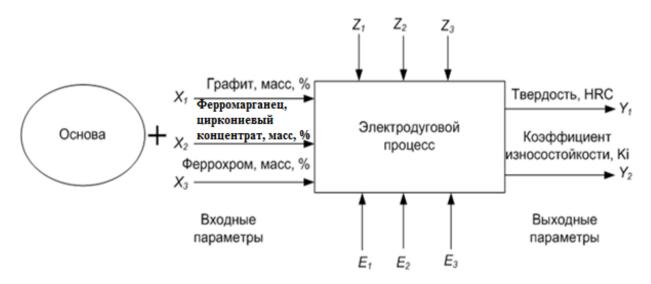


Рисунок 4.1 – Схема влияния входных параметров на критерии работоспособности при электродуговом процессе.

Расчетная модель отражает, что при планировании эксперимента вводятся входные параметры  $(X_1, X_2, X_3)$ , которые определяют состояние объекта, и вычисляются выходные параметры  $(Y_1, Y_2)$ . Шлаковая основа остается неизменной. Управляемые  $(Z_1, Z_2, Z_3)$  и неуправляемые  $(E_1, E_2, E_3)$  внешние факторы так же влияют, на процесс, табл. 4.2.

Таблица 4.2 – Сопутствующие параметры эксперимента

Параметры	Условное обозначение	Размерность	Значения параметров
Режим прокалки шихты	$Z_1$	°С, (час)	250400
Сила тока	$Z_2$	A	400450
Напряжение на дуге	$Z_3$	В	3538
Внешняя характеристика источника питания	$\mathrm{E}_{1}$	-	Пологопадающая
Марка электродной проволоки	$\mathrm{E}_3$	-	Св-08

Предварительные эксперименты проводились в целях выявления интервалов варьирования и установления закономерностей как влияют входных параметров на критерии работоспособности [11].

Результаты отображены в табл. 4.3.

Таблица 4.3 – Интервалы варьирования компонентов флюса

Флюс, 100 %							
50% - постоян факторы	ные	50 % - переменные факторы					
Шлаковая осн	ова	Усл	овное обозначе	ние			
флюса, масс	<b>%</b>	Наименование	Условное	Уро	вень		
			обозначение	фак	гора		
				Нижний	Верхний		
			$X_{I}$	2	13		
AH-22	50	_					
Флюорит	9	Ферромарганец,	$X_2$	17	28		
		циркониевый					
		концентрат,					
		80/20 масс. %					
Гранодиорит	14	Феррохром,	$X_3$	20	31		
Мрамор	10	масс. %					
Титаномагнетит	9	]					
Шеелит	5						
Браунит	3						

Ферромарганец и циркониевый концентрат приняты в соотношении 80/20. Основными критериями выбора интервалов варьирования, компонентов флюса являются требуемые механические и эксплуатационные характеристики формируемых покрытий, а также сварочно-технологические свойства.

Далее была составлена матрица планирования и проведен эксперимент, по результатам которого получены выходные параметры (твердость, коэффициент износостойкости), табл. 4.4.

Таблица 4.4 – Матрица планирования эксперимента

		Пе	епемеі	нные фа	кторы	Отклики				
		110	реме	півіс факторы			(выходные параметры)			
№ опыта	Условное обозначение фактора и его доля, % Содержание фактора в шихте, масс %		обозначение фактора и его		фактора в шихте,		Кодированное обозначение	Гвердость по НRC	Коэффициент износостойкост и Кі	
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Код	TBep, HRC	Коэф изно и Кі	
1	100	0	0	13	17	20	$y_3^{cp}$	46,9	9,91	
2	0	100	0	2	28	20	y <sub>1333</sub> <sup>cp</sup>	25,8	3,06	
3	0	0	100	2	17	31	y <sub>13</sub> <sup>cp</sup>	29,9	3,54	
4	75	25	0	10,25	19,75	20	y <sub>1113</sub> <sup>cp</sup>	49,1	8,56	
5	50	50	0	7,5	22,5	20	y <sub>1</sub> <sup>cp</sup>	43,3	4,56	
6	25	75	0	4,75	25,25	20	y <sub>1112</sub> <sup>cp</sup>	32,9	3,57	
7	75	0	25	10,25	17	22,75	y <sub>1123</sub> <sup>cp</sup>	41,2	12,60	
8	50	0	50	7,5	17	25,5	y <sub>1233</sub> <sup>cp</sup>	44	11,63	
9	25	0	75	4,75	17	28,25	y cp 2333	41,2	10,76	
10	0	75	25	2	25,25	22,75	y <sub>23</sub> <sup>cp</sup>	32,4	4,22	
11	0	50	50	2	22,5	25,5	y <sub>1223</sub> <sup>cp</sup>	35,8	6,64	
12	0	25	75	2	19,75	28,25	y <sub>12</sub> <sup>cp</sup>	30,8	5,88	
13	25	25	50	4,75	19,75	25,5	y <sub>1222</sub>	27,7	13,83	
14	50	25	25	7,5	19,75	22,75	y cp 2223	40	12,33	
15	25	50	25	4,75	22,5	22,75	y <sub>2</sub> <sup>cp</sup>	44,9	8,64	

Кроме твердости и износостойкости был определен элементный состав наплавок и шлака, табл. 4.5.

Таблица 4.5 – Элементный состав наплавок и шлака

№ опыта	Наплавка, шлак	Наименование элемента, его концентрация											
	шлак	С	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	W
1	наплавка	1,380	-	0,059	1,175	0,045	0,009	-	0,171	6,008	6,781	-	0,560
	шлак		3,032	4,120	3,203		0,062	4,633	0,931	0,426	2,150	0,883	0,058
2	наплавка	0,910		0,124	0,830	0,045	0,011		0,086	4,882	4,191		0,828
	шлак		3,212	3,971	3,459		0,054	4,264	1,110	0,438	3,042	1,032	0,126
3	наплавка	0,820		1,810	2,952	0,025	0,013		0,761	6,837	3,287		0,464
	шлак		4,476	4,543	3,556		0,048	4,245	1,427	0,930	2,017	1,245	0,079
4	наплавка	1,160		0,100	0,861	0,053	0,009		0,154	8,404	4,448		1,150
	шлак		3,678	3,921	3,363		0,047	3,986	0,987	0,694	2,435	1,117	0,100
5	наплавка	1,4-1,7		0,047	0,862	0,039	0,011		0,081	3,756	4,710		0,357
	шлак		3,760	4,535	3,816		0,049	4,450	0,932	0,553	2,777	1,063	0,039
6	наплавка	1,4-1,7		0,051	0,881	0,051	0,005		0,084	6,453	5,849		0,909
	шлак		2,574	3,608	3,195		0,044	3,533	0,950	0,403	2,531	0,983	0,089
7	наплавка	1,360		0,052	0,503	0,047	0,009		0,102	5,613	3,980		0,881
	шлак		3,705	4,356	3,982		0,049	4,288	1,239	0,663	2,511	1,411	0,151
8	наплавка	1,4-1,7		0,041	1,028	0,038	0,010		0,108	7,028	3,663		0,594
	шлак		3.660	4.825	3.847		0.045	4.664	1.292	0.644	2.786	1.160	0.081
9	наплавка	0,900		0,205	1,268	0,048	0,008		0,200	9,816	5,021		0,475
	шлак		3,814	4,415	3,271		0,044	3,870	1,237	0,728	2,214	1,169	0,513
10	наплавка	1,100		0,076	0,755	0,039	0,007		0,129	6,893	5,088		0,791
	шлак		3,442	4,076	3,241		0,048	3,704	1,106	0,437	2,742	1,048	0,090
11	наплавка	1,300		0,058	0,829	0,034	0,010		0,119	5,119	3,310		0,356
	шлак		4,040	5,102	3,855		0,047	4,363	1,282	0,582	2,842	1,139	0,043
12	наплавка	1,4-1,7		0,107	1,066	0,037	0,009		0,078	4,700	4,191		0,589
	шлак		3,415	4,322	4,250		0,049	4,840	1,372	0,618	3,915	1,224	0,119
13	наплавка	0,790		0,300	0,600	0,040	0,012		0,017	5,479	2,858		0,506
	шлак		3,101	3,593	3,333		0,045	3,498	0,586	0,649	3,073	0,906	0,081
14	наплавка	0,760		0,013	0,546	0,036	0,011		0,060	8,095	2,448		0,565
	шлак		3,854	4,172	3,845		0,044	4,087	0,996	1,309	2,134	1,247	0,141
15	наплавка	0,840		0,227	0,880	0,040	0,025		0,018	3,103	1,613		0,713
	шлак		2,914	3,151	3,258	0,014	0,038	3,484	0,397	1,327	2,660	1,531	0,118

Из таблицы видно, что разработанная шлаковая основа флюса способствует восстановительным процессам, так в первом опыте в наплавленный металл перешло 1,38% углерода, 6,008% хрома и 6,781% марганца. Степень восстановления данных элементов в девятом опыте соответственно 0,95, 9,816% и 5,021%. Наличие данных элементов в металле обеспечивает высокую твердость и износостойкость формируемых покрытий (HRC 45-50, Ki 3-13).

На основании полученных в результате экспериментов «откликов» системы, проводился расчет коэффициентов полинома (см. гл. 2) для всех параметров (выходных), табл. 4.6.

Таблица 4.6 – Коэффициенты полиномов для выходных параметров

Коэффициент	Для твердости (TB)	Для износостойкости (Кі)
$\beta_1$	46,9	9,91
$\beta_2$	25,8	3,06
$\beta_3$	29,9	3,54
$\beta_{12}$	27,8	-7,66
$\beta_{13}$	22,4	19,62
$\beta_{23}$	31,8	13,35
γ <sub>12</sub>	-163,46	65,29
γ <sub>13</sub>	1062,93	-26,17
γ <sub>23</sub>	-1354,93	276,81
812	30,13	8,36
δ13	-45,33	-7,21
823	19,46	-7,55
$\beta_{1123}$	-12	21,72
$\beta_{1223}$	-29,86	27,23
$\beta_{1233}$	-47,2	-16,05

В результате расчета коэффициентов полинома выявлено, что изменения параметров (графит  $-X_1$ , ферромарганец, циркониевый концентрат  $-X_2$  и феррохром  $-X_3$ ) возможно выразить уравнениями указанными ниже (формула 2.2, гл. 2):

– для определения твердости (TB, HRC):

$$y_{(T6)} = 46,9x_1 + 25,8x_2 + 29,9x_3 + 27,8x_1x_2 + 22,4x_1x_3 + 31,8x_2x_3 - 163,46x_1x_2$$

$$(x_1 - x_2) + 1062,93x_1x_3(x_1 - x_3) - 1354,93x_2x_3(x_2 - x_3) + 30,13x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 45,33x_1x_3$$

$$(x_1 - x_3)^2 + 19,46x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 12x_1^2x_2x_3 - 29,86x_1x_2^2x_3 - 47,2x_1x_2x_3^2;$$

– для определения коэффициента износостойкости (Ki):

$$y(x_i) = 9,91x_1 + 3,062x_2 + 3,54x_3 - 7,66x_1x_2 + 19,62x_1x_3 + 13,35x_2x_3 + 65,29x_1x_2(x_1 - x_2) - 26,17x_1x_3(x_1 - x_3) + 276,81x_2x_3(x_2 - x_3) + 8,36x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 7,2x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 7,55x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 21,72x_{12}x_2x_3 + 27,23x_1x_{22}x_3 - 16,05x_2x_{32}$$

Подтверждение адекватности модели осуществлялось по критерию Фишера (формула 2.25, гл. 2). Результаты расчета показали, что значение критерия F меньше критического  $F_{\kappa p}$ , что подтверждает адекватность модели.

Полученные зависимости позволили построить диаграммы, по результатам которых определялся требуемый состав параметров (входных) системы в зависимости от необходимых свойств наплавленного слоя, рис. 4.2 – 4.4.

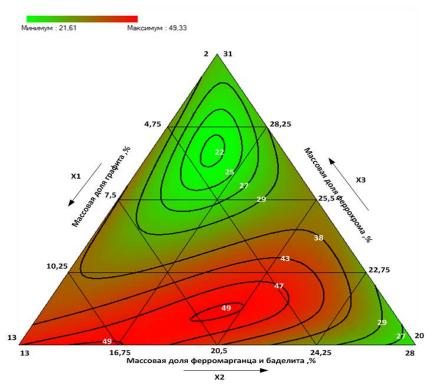


Рисунок 4.2 – Диаграмма влияния соотношения массовых долей входных параметров на твердость (HRC) наплавленного металла.

На рис. 4.2 изображена диаграмма, по которой возможно определить, что увеличение твердости происходит в результате уменьшения массовых долей ферромарганца и увеличением содержания феррохрома и графита. Максимальная твердость достигается при содержании графита в пределах 12,88 – 14 %. В то же время при увеличении содержания феррохрома с 28 до 30% и уменьшением содержания графита до 12%, твердость остается на прежнем высоком уровне. Снижение твердости происходит при уменьшении содержания массовой доли графита, и достигает своего минимума при содержании 2,8 %.

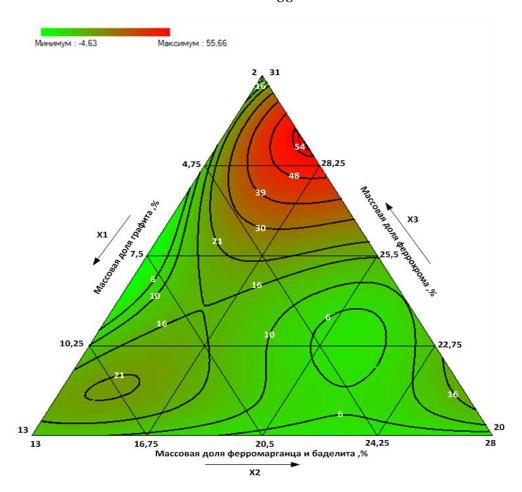


Рисунок 4.3 – Диаграмма влияния соотношения массовых долей входных параметров на износостойкость (Ki) наплавленного металла.

Рис. 4.3 показывает, что износостойкость наплавки находится при содержании графита в диапазоне от 8,4 до 14%, при этом содержание ферромарганца и феррохрома соответствует минимальному уровню. Это обусловлено тем, что углерод увеличивает твердость и износостойкость наплавленного металла. Однако при снижении массовой доли графита до 8,5 %, и увеличении феррохрома, износостойкость остается на высоком уровне в связи с тем, что хром повышает сопротивление абразивному износу высокоуглеродистых сталей.

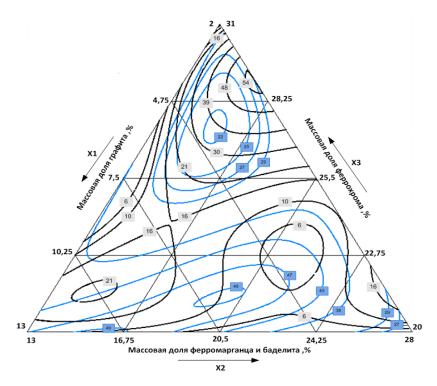


Рисунок 4.4 — Совмещенная диаграмма влияния соотношения элементов шлаковой основы на критерии работоспособности (HRC, Ki).

По рис. 4.4 был выбран рациональный состав компонентов флюса в зависимости от необходимых свойств наплавленного слоя и присвоена марка (АН22ПК-ДМС). В целях проверки возможности использования других стандартных флюсов, выбранный состав был применен для флюса АН348А (данному флюсу присвоена марка АН348АПК-ДМС). Составы созданных плавлено-керамических флюсов приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7 – Составы плавлено-керамических флюсов

АН22ПК	-ДМС	АН348АПК-ДМС		
47 HI	RC	50HRC		
Компонент флюса	Содержание,	Компонент флюса	Содержание,	
	масс. %		масс. %	
AH-22	20,6	AH-348A	20,6	
Гранодиорит	5,8	Гранодиорит	5,8	
Флюорит	3,7	Флюорит	3,7	
Мрамор	4,1	Мрамор	4,1	
Титаномагнетит	3,7	Титаномагнетит	3,7	
Браунит	1,2	Браунит	1,2	
Шеелит	2,1	Шеелит	2,1	

# Окончание таблицы 4.9

Циркониевый	4,9	Циркониевый	4,9
концентрат		концентрат	
Ферромарганец	19,6	Ферромарганец	19,6
Графит	5,5	Графит	5,5
Феррохром	28,9	Феррохром	28,9

### 4.3. Выводы

- 1. В результате анализа работоспособности строительно-дорожных машин и подвижного состава установлено, что большинство деталей в процессе эксплуатации подвергаются интенсивному износу и ударным нагрузкам, это необходимо учитывать при разработке новых сварочных материалов.
- 2. В результате экспериментальных исследований получены математические зависимости и построены диаграммы, которые позволяют выбирать состав флюсов в зависимости от требуемых свойств наплавленного металла.
- 3. Созданы плавлено-керамические флюсы на основе минерального сырья Дальневосточного региона и стандартных флюсов для восстановления деталей следующих марок:
- флюс АН22ПК-ДМС состоит из следующих компонентов: гранодиорит 5,8%, флюорит 3,7%, мрамор 4,1%, циркониевый концентрат 4,9%, ферромарганец 19,6%, титаномагнетит 3,7%, браунит 1,2%, шеелит 2,1%, графит 5,5%, феррохром 28,9%, АН-22 20,6%. Данный состав флюса обеспечивает твердость наплавленного металла 47HRC.
- флюс АН348АПК-ДМС состоит из следующих компонентов: гранодиорит 5,8%, флюорит 3,7%, мрамор 4,1%, циркониевый концентрат 4,9%, ферромарганец 19,6%, титаномагнетит 3,7%, браунит 1,2%, шеелит 2,1%, графит 5,5%, феррохром 28,9%,АН348А- 20,6%. Данный состав флюса обеспечивает твердость наплавленного металла 50 HRC.

# 5. ИСЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛА, НАПЛАВЛЕННОГО ОПЫТНЫМИ ОБРАЗЦАМИ ФЛЮСОВ

# 5.1. Исследование состава, структуры и свойств наплавленных слоев металла

На данном этапе работы были проведены опытные наплавки с полученными флюсами, определен состав, структура и механические свойства формируемых покрытий. В качестве подложки использовалась сталь обыкновенного качества Ст3, электродная проволока — Св-08 диаметром 3 мм. Результаты исследования элементного состава, твердости, ударной вязкости и коэффициента износостойкости наплавленного металла приведены в табл. 5.1 — 5.3 и рис. 5.1—5.3.

Таблица 5.1 – Элементный состав металла, наплавленного опытными флюсами

	АН22ПК-ДМС									
	Концентрация элементов, %									
С	C Al Si Ni Ti Cr Mn Zr W						W			
1,4-1,7	0,894	2,129	1,282	0,251	9,374	8,326	0,390	0,087		
			A	Н348ПК-Д	ЦМC					
			Концен	грация эле	ементов,	%				
С	Al	Si	Ni	Ti	Cr	Mn	Zr	W		
1,4-1,7	0,026	0,248	1,288	0,025	7,992	4,488	0,090	1,746		

По химическому составу наплавленный металл с использованием флюсов АН22ПК-ДМС и АН348ПК-ДМС соответствует заэвтектоидной стали, легированной хромом, марганцем, вольфрамом и другими элементами. Содержание углерода в наплавленном слое более 1,4%, хрома от 7,992% до 9,374%, марганца от 4,488% до 8,326%, вольфрама от 0,087 до 1,746, что свидетельствует о возможном образования закалочных структур, карбидов, легированного цементита и других веществ в наплавленном слое.

Таблица 5.2 – Механические свойства металла, наплавленного под флюсом AH22ПК-ДМС

Твердость, НРС	47
Коэффициент износостойкости относительно стали 20, (Кі)	8,5
Ударная вязкость КСU, Дж/см <sup>2</sup> (при температуре 20°C)	39

Таблица 5.3 – Механические свойства металла, наплавленного под флюсом AH348ПК-ДМС

Твердость, НРС	50
Коэффициент износостойкости относительно стали 20, (Кі)	10
Ударная вязкость КСU, Дж/см <sup>2</sup> (при температуре 20°C)	36

Наплавленный металл имеет твёрдость 47-50 HRC, требуемую износостойкость относительно стали 20 Ki 8,5-10 (табл. 5.2, 5.3). При этом значение ударной вязкости равно KCU 36-39 Дж/см², что соответствует требованиям технических условий эксплуатации железнодорожного подвижного состава. Высокая твердость наплавленного слоя обусловлена образованием карбидов и легированного цементита, что подтверждено металлографическими исследованиями.

На рис. 5.1 и 5.2 приведена микроструктура металла, наплавленного разработанными флюсами АН22ПК-ДМС и АН348ПК-ДМС. Основной металл имеет феррито-перлитную структуру (содержание перлитной составляющей 20...25%), 5.2-а и 5.2-б. Зона сплавлении (шириной 55 мкм), имеет структуру сорбита с микротвердостью 230 HV. От зоны сплавления в наплавленный металл на глубину 15-20 мкм проникают дендриты, состоящие из сорбита.

Наплавленный слой имеет ячеисто-дендритную структуру, характерную для внутрикристаллического строения покрытий сплавов эвтэктойдного типа (рис 5.1-а и 5.3-а). Из рисунков видно, что ячейки появляются не от самой границы сплавления зерен околошовной зоны, а на некотором расстоянии от нее. На более поздней стадии затвердевания образуются дендриты.

Структура слоя наплавленного флюсом АН22ПК-ДМС состоит из трёх фаз. Одна из фаз формирует округлые области (зерна) выстроенные в направлении роста дендритов (рис. 5.1 б). Структура данной фазы состоит из аустенита (атлас нормальных микроструктур металлов и сплавов), имеющего миктотвердость 250-300 HV. Другая фаза соответствует механической смеси (эвтэктоид), состоящей из легированного цементита и аустенита (400-450 HV). В межзеренном пространстве расположена карбидная фаза (легированный цементит, 550-620 HV). По результатам исследования можно сделать вывод о том, что микроструктура

слоя наплавленного флюсом АН22ПК-ДМС состоит из аустенита, эвтектоида и карбидной фазы.

Структура слоя наплавленного флюсом АН348АПК-ДМС состоит так же из трёх фаз. Одна из фаз формирует округлые области (зерна) выстроенные в направлении роста дендритов (рис. 5.3 б). Структура данной фазы состоит из аустенита (атлас нормальных микроструктур металлов и сплавов), имеющего миктотвердость 250-300 HV. Вторая фаза соответствует механической смеси (эвтэктоид), легированный цементит и бейнит (400-450 HV). А в межзеренном пространстве расположена карбидная фаза (легированный цементит, 550-650 HV). По результатам исследования можно сделать вывод о том, что микроструктура слоя наплавленного флюсом АН348АПК-ДМС состоит из аустенита, эвтектоида и карбидной фазы.

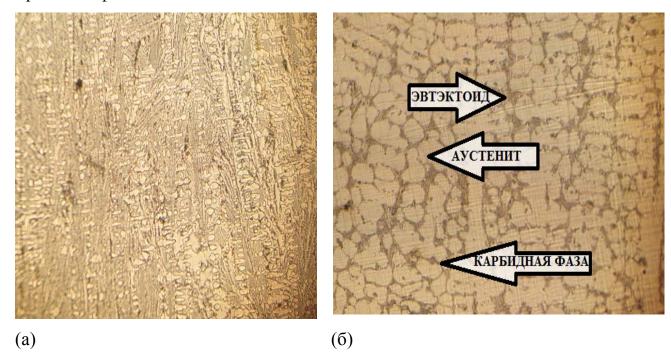


Рисунок 5.1 – Микроструктура металла, наплавленного под флюсом АН22ПК-ДМС (а – наплавленный металл при увеличении (а)-х200, б – наплавленный металл при увеличении (а)-х400).

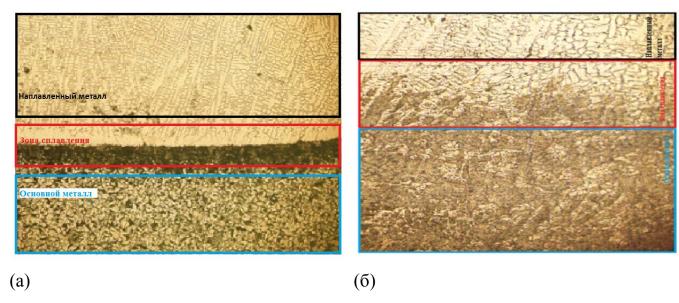


Рисунок 5.2 — Микроструктура металла, наплавленного под флюсом при увеличении (а)-х200 (а — зона сплавления АН22ПК-ДМС, б — зона сплавления АН348АПК-ДМС).

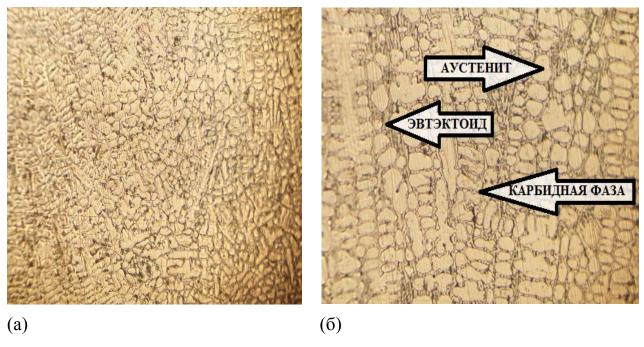


Рисунок 5.3 – Микроструктура металла, наплавленного под флюсом АН348АПК-ДМС (а – наплавленный металл при увеличении (а)-х200, б – наплавленный металл при увеличении (а)-х400).

Микротвердость металла, наплавленного с использованием разработанных флюсов, приведена на рис. 5.4, 5.5. В отдельных точках микротвердость варьируется 600-650 HV, что свидетельствует о возможном образовании твердых структурных составляющих (карбидов).

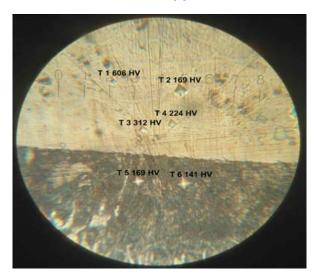


Рисунок 5.4 – Микротвёрдость металла, наплавленного под флюсом АН22ПК-ДМС

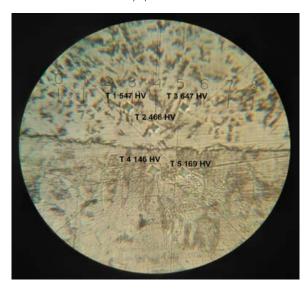


Рисунок 5.5 – Микротвёрдость металла, наплавленного под флюсом АНЗ48АПК-ДМС

# 5.2. Микрорентгеноспектральный анализ наплавленного металла

Микрорентгеноспектральный анализ проводился в целях установления закономерности распределения легирующих элементов в наплавленном металле. Исследования проводились с использованием «аналитического исследовательского комплекса на базе FE – SEM Hitachi SU-70 с приставкой энергодисперсионного (Thermo Fisher Scientific UltraDry) элементного анализа».

Результаты микрорентгеноспектрального анализа слоя, наплавленного под флюсом АН22ПК-ДМС, приведены на рис. 5.6-5.8 и табл. 5.4-5.9.

# 3454 verh(5)

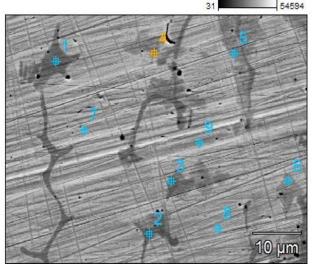


Рисунок 5.6. – Макроструктура наплавленного слоя

# Таблица 5.4 – Элементный состав наплавленного металла. atom %

mannabhemmoro meranna, atom 70								
Точка	C	Si	Cr	Mn	Fe			
1	17,42	0,52	15,56	6,27	60,14			
2	16,65	0,67	12,30	6,31	64,06			
3	19,02	0,55	14,83	6,06	59,54			
4	16,08	1,65	6,03	5,19	71,05			
5	12,66	1,47	4,16	3,95	77,76			
6	10,13	1,36	3,90	3,53	81,08			
7	6,29	1,18	4,09	4,05	84,39			
8	7,46	1,31	3,89	3,59	83,76			
9	14,23	1,40	3,76	3,92	76,70			

Таблица 5.5 — Среднее значение элементного состава наплавленного металла в исследуемых точках, atom %

№ точек	С	Si	Cr	Mn	Fe
1,2,3 - среднее значение	17,70	0,58	14,23	6,21	61,25
4,5,6 - среднее значение	12,96	1,49	4,70	4,22	76,63
7,8,9 - среднее значение	6,88	1,29	3,96	3,82	84,10

3454 seredina(1)

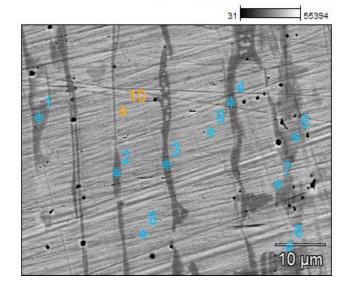


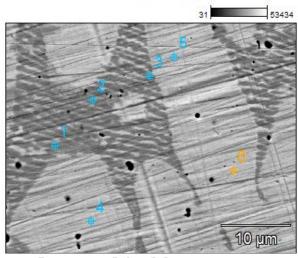
Рисунок 5.7– Макроструктура наплавленного слоя

Таблица 5.6 – Элементный состав наплавленного металла, atom %

Точка	С	Si	Cr	Mn	Fe
1	19,87	1,43	6,13	4,51	68,07
2	17,45	0,69	11,41	5,25	65,20
3	17,37	0,47	14,69	5,14	62,33
4	21,33	0,30	13,68	5,16	59,53
5	10,32	1,39	4,12	3,69	80,48
6	12,74	1,24	4,12	3,33	78,57
7	10,26	1,38	4,14	3,45	80,77
8	8,18	1,42	3,97	3,01	83,42
9	5,55	1,53	4,15	3,49	85,28
10	6,92	1,62	4,29	3,37	83,80

Таблица 5.7 – Среднее значение элементного состава наплавленного металла в исследуемых точках, atom %

№ точек	C	Si	Cr	Mn	Fe
1,2,3,4 - среднее значение	19,01	0,72	11,48	5,02	63,78
5,6,7 - среднее значение	11,11	1,34	4,13	3,49	79,94
8,9,10 - среднее значение	6,88	1,52	4,14	3,29	84,17



3454 u granici(2)

Рисунок 5.8 – Макроструктура наплавленного слоя

Таблица 5.8 – Элементный состав наплавленного металла, atom %

Точка	Точка С		Cr	Mn	Fe
1	18,90	0,94	12,04	3,72	64,39
2	17,08	0,77	11,86	3,78	66,51
3	18,69	0,72	13,49	3,97	63,13
4	4,23	1,33	5,25	2,75	86,45
5	4,11	1,56	5,03	2,65	86,65
6	6,86	1,32	4,93	2,55	84,34

Таблица 5.9 – Среднее значение элементного состава наплавленного металла в исследуемых точках, atom %

№ точек	C	Si	Cr	Mn	Fe
1,2,3 - среднее значение	18,22	0,81	12,46	3,82	64,68
4,5,6 - среднее значение	5,07	1,40	5,07	2,65	85,81

Микрорентгеноспектральный анализ наплавленного металла проводился послойно (верхний и средний слои, а также граница сплавления). В верхнем слое (рис. 5.6 и табл. 5.4, 5.5) максимальное содержание хрома 12-15 атом % и марганца 6 атом % распределено в точках 1, 2 и 3, что свидетельствует о возможном образовании карбидов данных элементов. В точках 4-9 содержание хрома и марганца находится в пределах 3-6 атом %. В среднем слое (рис. 5.7 и табл. 5.6, 5.7) максимальное содержание хрома 11-14 атом % и марганца 5 атом % распределено в точках 2, 3 и 4. На границе сплавления (рис. 5.8 и табл. 5.8, 5.9) максимальное содержание хрома составило 11-13 атом %, а марганца 3 атом %. Следует отметить, что содержание вольфрама в исследуемом металле

незначительное (до 0,4 атом %). Результаты исследования микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют о том, что состав флюса АН22ПК-ДМС способствует восстановлению хрома и марганца в наплавленном металле.

Далее в рамках проведения микрорентгеноспектрального анализа для определения концентрации элементов в наплавленном слое были выполненны исследования по линии распределения элементов в сечении. Результаты исследования приведены на рисунках 5.9-5.11.

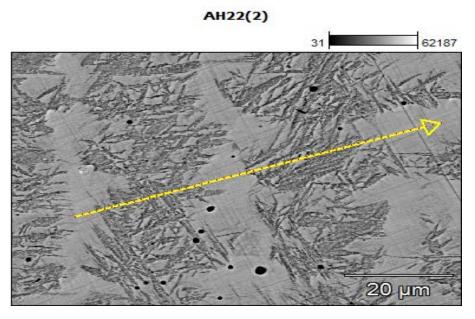


Рисунок 5.9 – Распределение элементов по линии

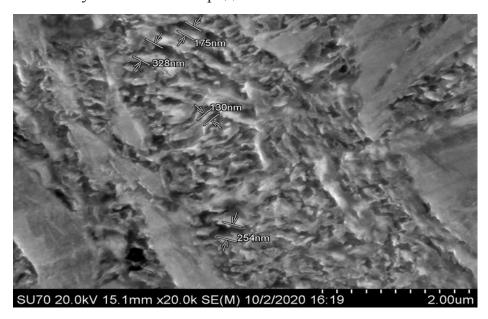


Рисунок 5.10 — Микроструктура наплавленного слоя с указанием межплоскостного расстояния (АН22ПК-ДМС)

## AH22(2)

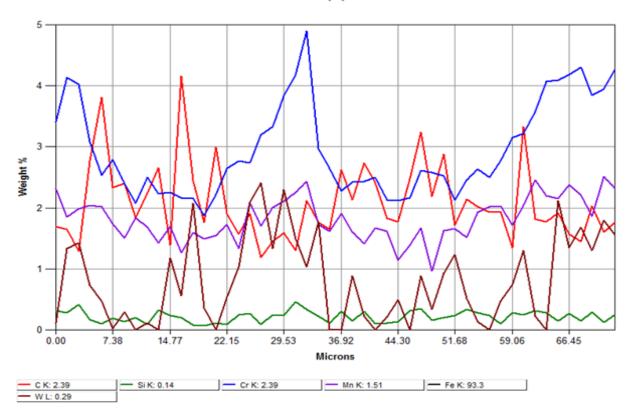


Рисунок 5.11 – Концентрация элементов по линии распределения

Исследования (Cr, W) показали, что легирующие элементы распределены по всему объему наплавленного металла. В некоторых точках наблюдаются пики ПО содержанию углерода, хрома, марганца, что свидетельствует о возможном образовании карбидов (рис. 5.11).

Далее был выполнен стехиометрический расчет (для верхнего слоя) в целях определения фазового состава и структуры наплавленного слоя. Результаты приведены в таблице 5.10

Таблица 5.10 – Состав наплавленного металла

			Содержание элементов, atom %					
		Микротв						
Точка	Структура	ёрдость,	C	Si	Cr	Mn	Fe	Стехиометрия карбидных фаз
		HV						
1			17,42	0,52	15,56	6,27	60,14	
2	Карбидная	550-620	16,65	0,67	12,30	6,31	64,06	$Fe_{61,27}C_{17,70}=Fe_{3,46}C$
3	фаза	330-020	19,02	0,55	14,83	6,06	59,54	$(Fe,Cr)_{75,5}C_{17,7}=(Fe,Cr)_{4,27}C$
Ср. значение			17,70	0,58	14,23	6,21	61,27	

	_	1	$\sim$	ı
( )νουμαμμε ταρπιμικι	`	- 1		۱
Окончание таблицы	J.	. 1	v	,

4			16,08	1,65	6,03	5,19	71,05	
5	Эвтэктоид	400-450	12,66	1,47	4,16	3,95	77,76	Fe <sub>76,64</sub> C <sub>12,96</sub> =Fe <sub>5,91</sub> C
6	плюс карбид	400-450	10,13	1,36	3,90	3,53	81,08	$(Fe,Cr)_{81,34}C_{12,96}=(Fe,Cr)_{6,27}C$
Ср. значение	•		12,96	1,49	4,70	4,22	76,63	
7			6,29	1,18	4,09	4,05	84,39	
8	Легирован-	250-300	7,46	1,31	3,89	3,59	83,76	
9	ный аустенит	230 300	7,23	1,40	3,76	3,92	76,70	
Ср. значение	-		6,99	1,29	3,96	3,82	84,10	

Стехиометрический расчет установил наличие карбидных фаз (Fe<sub>3,46</sub>C, Fe<sub>5,91</sub>C, Fe<sub>12,03</sub>C) и легированного цементита ((Fe,Cr)<sub>4,27</sub>C, (Fe,Cr)<sub>6,27</sub>C, (Fe,Cr)<sub>12,59</sub>C) (рис. 5.6 и табл. 5.10).

При этом структура наплавленного слоя состоит из карбидной фазы, эвтэктоида (легированный цементит плюс аустенит) и аустенита (возможно легированный).

Результаты микрорентгеноспектрального анализа металла, наплавленного под флюсом АН348АПК-ДМС, приведены на рис. 5.12-5.14 и табл. 5.11-5.16.

10 µm

3555 verh(2)

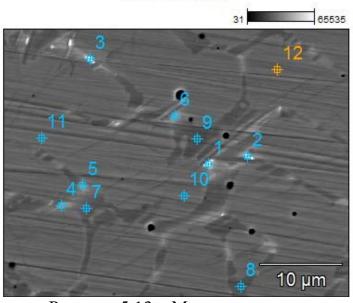
Рисунок 5.12 – Макроструктура наплавленного слоя

Таблица 5.11 – Элементный состав наплавленного металла, atom %

Точка	С	W	Cr	Mn	Fe
1	12,61	10,27	8,50	4,74	63,87
2	26,71	16,30	6,38	3,49	47,11
3	20,74	21,34	7,29	3,98	46,65
4	16,10	2,50	6,69	4,97	65,03
5	9,22	1,35	3,09	3,78	81,73
6	13,87	2,30	10,99	5,87	66,43
7	17,27	1,32	15,23	5,39	60,78
8	17,58	1,15	14,69	5,34	61,24
9	17,31	1,25	15,51	5,40	60,54
10	5,70	0,36	4,24	3,15	86,55
11	5,87	0,21	4,31	3,67	85,94
12	6,15	0,35	4,09	3,44	85,97

Таблица 5.12 — Среднее значение элементного состава наплавленного металла в исследуемых точках, atom %

№ точек	С	W	Cr	Mn	Fe
1,2,3 - среднее значение	20,2	15,97	7,39	4,07	52,55
4,5,6 - среднее значение	13,06	2,05	6,92	4,87	71,06
7,8,9 - среднее значение	17,39	1,24	15,14	5,38	60,85
10,11,12 - среднее значение	5,91	0,31	4,21	3,42	77,15



3555 seredina(1)

Рисунок 5.13 – Макроструктура наплавленного слоя

Таблица 5.13 — Элементный состав наплавленного металла, atom %

Точка	С	W	Cr	Mn	Fe
1	17,83	8,30	3,86	3,51	65,49
2	18,10	7,00	8,46	4,82	61,61
3	14,50	10,86	5,44	3,77	64,16
4	15,20	3,46	7,19	5,11	68,26
5	13,40	2,56	6,83	5,13	71,60
6	15,02	3,19	8,97	5,39	67,42
7	18,25	1,26	13,28	4,74	62,46
8	16,86	0,73	13,88	4,71	63,83
9	17,87	0,74	14,13	4,80	62,47
10	4,50	0,29	4,58	3,24	87,39
11	6,05	0,33	4,18	3,19	86,25
12	5,37	0,36	3,94	2,87	87,45

Таблица 5.14 — Среднее значение элементного состава наплавленного металла в исследуемых точках, atom %

№ точек	C	W	Cr	Mn	Fe
1,2,3 - среднее значение	16,81	8,72	5,92	4,03	63,75
4,5,6 - среднее значение	14,54	3,07	7,66	5,21	69,09
7,8,9 - среднее значение	17,66	0,91	13,76	4,75	62,92
10,11,12 – среднее значение	5,31	0,33	4,23	3,10	87,03

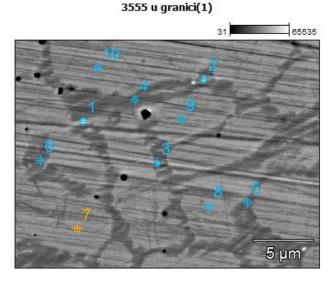


Рисунок 5.14 – Макро структура наплавленного слоя

Таблица 5.15 – Элементный состав наплавленного металла, atom %

Точка	С	W	Cr	Mn	Fe
1	21,04	4,09	7,40	4,09	59,85
2	20,22	1,27	9,03	3,88	65,27
3	19,54	0,99	8,27	3,87	67,02
4	14,78	0,76	8,24	3,65	72,57
5	14,95	0,69	6,64	3,52	74,21
6	17,71	0,75	8,75	3,71	69,08
7	5,24	0,25	3,73	2,61	88,17
8	7,26	0,11	3,46	2,61	86,57
9	6,58	0,42	3,92	2,78	86,29
10	6,12	0,24	3,68	2,87	87,09

Таблица 5.16 – Среднее значение элементного состава наплавленного металла в исследуемых точках, atom %

№ точек	C	W	Cr	Mn	Fe
1,2,3 - среднее значение	20,27	2,12	8,23	3,95	64,05
4,5,6 - среднее значение	15,81	0,73	7,88	3,63	71,95
7,8,9,10 - среднее значение	6,36	0,26	3,70	2,67	87,01

Микрорентгеноспектральный анализ металла, наплавленный под флюсом АНЗ48АПК-ДМС, показал, что в максимальное содержание легирующих элементов восстановилось в верхнем слое (рис. 5.12 и табл. 5.11, 5.12). Так в точке 3 содержание вольфрама 21,340 атом %, хрома 7,290 атом %, марганца 3,980 атом %. В среднем слое (точка 3) содержание вольфрама 10,860 атом %, хрома 5,440 атом %, марганца 3,770 атом %, рис. 5.13 и табл. 5.13, 5.14. На границе сплавления (рис. 5.14 и табл. 5.15, 5.16) максимальное содержание данных легирующих элементов составило: вольфрама – 4,09 атом %; хрома – 7,4 атом %; марганца – 4,09 атом %.

Микрорентгеноспектральный анализ наплавленного слоя, свидетельствуют о том, что данный состав флюса способствуют восстановлению вольфрама, хрома и марганца, что свидетельствует о возможном образовании карбидов и легированного цементита.

Далее в рамках проведения микрорентгеноспектрального анализа для определения концентрации элементов в наплавленном слое были выполненны исследования по линии распределения элементов в сечении. Результаты исследования приведены на рисунках 5.15-5.17.

# AH348A(5) 31 65535 20 μm

Рисунок 5.15 — Распределение элементов по линии

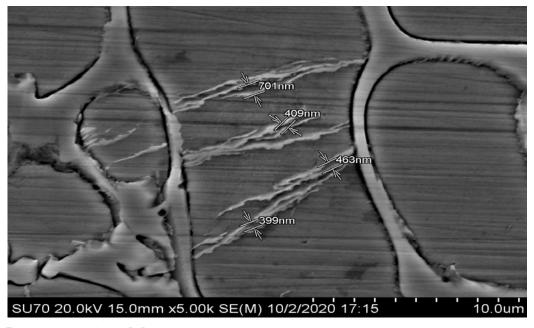


Рисунок 5.16 – Микроструктура наплавленного слоя с указанием межплоскостного расстояния (АН22ПК-ДМС)

### AH348A(5)

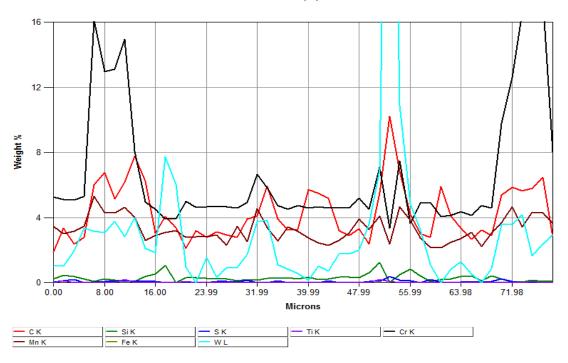


Рисунок 5.17 – Концентрация элементов по линии распределения

Исследования показали, что легирующие элементы (Cr, Mn, W) распределены по всему объему наплавленного металла. В некоторых точках наблюдаются пики по содержанию углерода, хрома, марганца и вольфрама что свидетельствует о возможном образовании карбидов (рис. 5.17)

Далее был выполнен стехиометрический расчет (для верхнего слоя) в целях определения фазового состава и структуры наплавленного слоя. Результаты приведены в таблице 5.17

Таблица 5.17 – Состав наплавленного металла

				Содержание элементов, atom %						
Точка	Структура	Микротв ёрдость, HV	C	W	Cr	Mn	Fe	Стехиометрия карбидных фаз		
1			22,61	10,27	8,50	4,74	63,87	Fe <sub>52,55</sub> C <sub>23,35</sub> =Fe <sub>2,25</sub> C		
2	Карбидная	550-650	26,71	16,30	6,38	3,49	47,11	(Fe,Cr,W) <sub>75.91</sub> C <sub>23,35</sub>		
3	фаза	330-030	20,74	21,34	7,29	3,98	46,65	$=(Fe,Cr,W)_{3,25}C$		
Ср. значение			23,35	15,97	7,39	4,07	52,55			

Окончание таблицы 5.17

4			16,10	2,50	6,69	4,97	65,03	
5			9,22	1,35	3,09	3,78	81,73	
6	5		13,87	2,30	10,99	5,87	66,43	Fe <sub>66,86</sub> C <sub>15,22</sub> =Fe <sub>4,39</sub> C
7	Эвтэктоид плюс	Эвтэктоид плюс 400-450	17,27	1,32	15,23	5,39	60,78	$(Fe,Cr,W)_{79,53}C_{15,22}$
8	карбид		17,58	1,15	14,69	5,34	61,24	$=(Fe,Cr,W)_{5,22}C$
9		17,31	1,25	15,51	5,40	65,95		
Ср. значение			15,22	1,64	11,03	5,12	66,86	
10			5,70	0,36	4,24	3,15	86,55	
11	Легирован- ный аустенит	250 200	5,87	0,21	4,31	3,67	85,94	
12			6,15	0,35	4,09	3,44	85,97	
Ср. значение	ajerenni		5,91	0,31	4,21	3,42	77,15	

Стехиометрический расчет установил наличие карбидных фаз (Fe<sub>2,25</sub>C, Fe<sub>4,39</sub>C, Fe<sub>3,49</sub>C, Fe<sub>4,39</sub>C) и легированного цементита ((Fe,Cr,W)<sub>3,25</sub>C, (Fe,Cr,W)<sub>5,22</sub>C, (Fe,Cr,W)<sub>4,44</sub>C, (Fe,Cr,W)<sub>13,15</sub>C) (рис. 5.12 и табл. 5.17).

При этом структура наплавленного слоя состоит из карбидной фазы, эвтэктоида (легированный цементит плюс бейнит) и аустенит (возможно легированный). Наличие троостита подтверждается дисперсностью структурных составляющих.

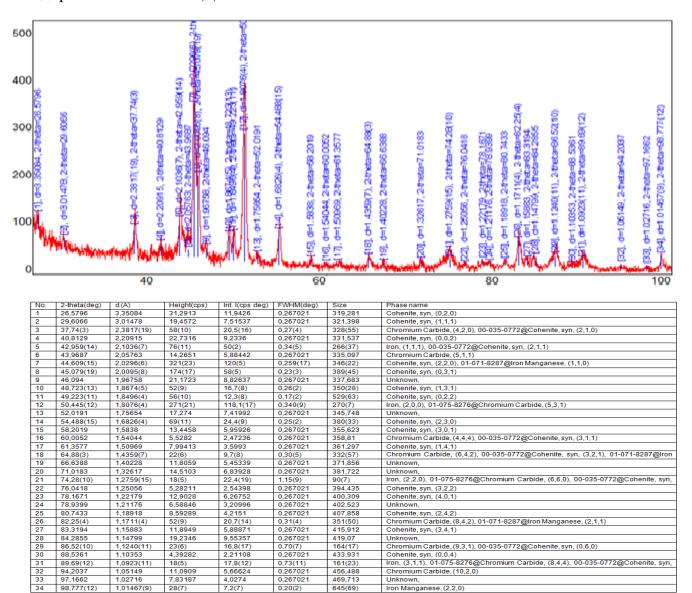
# 5.3. Исследование элементного и фазового составов наплавленных слоев металла

Исследования элементного и фазового составов наплавленного металла с использованием растрового (сканирующего) проводились электронного «VEGA 3 LMH» (TESCAN, микроскопа Чехия), оснащенного «X-Max 80» (Oxford энергодисперсионным спектрометром Instruments, Великобритания) и дифрактометром марки Rigaku Miniflex-II, Си-излучение (Япония). Результаты исследования приведены в табл. 5.18-5.21 и рис. 5.18-5.19.

Таблица 5.18 – Результаты исследования элементного состава наплавленного металла под флюсом AH22ПК-ДМС

Точка		Наименование элемента, масс. %								
	C	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	W		
Точка 1	1,01	-	0,21	-	-	0,53	98,68	-		
Точка 2	2,61	-	0,85	-	9,23	6,69	78,84	0,78		
Точка 3	2,22	-	1,76	-	3,92	6,1	86,49	1,11		
Точка 4	3,84	-	-	-	15,49	8,29	68,46	0,29		
Точка 5	1,79	0,29	1,68	0,52	4,49	5,84	76,08	1,34		
Точка 6	2,64	-	0,78	-	8,96	5,85	80,17	1,18		
Точка 7	1,96	-	0,5	-	6,15	4,85	86,06	0,6		

Таблица 5.19 – Результаты исследования фазового состава наплавленного металла под флюсом АН22ПК-ДМС



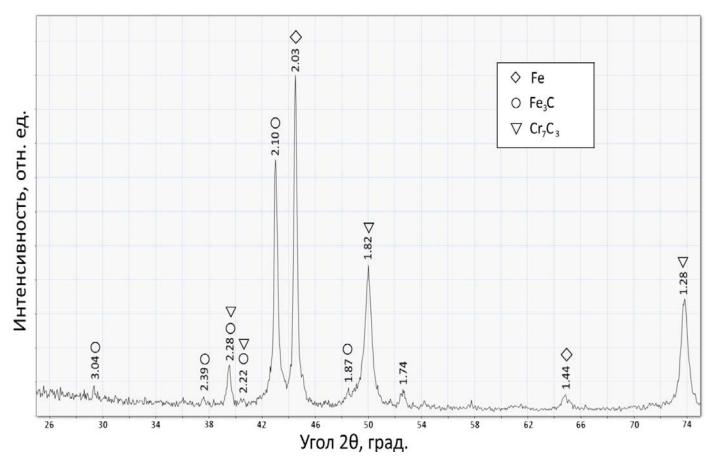
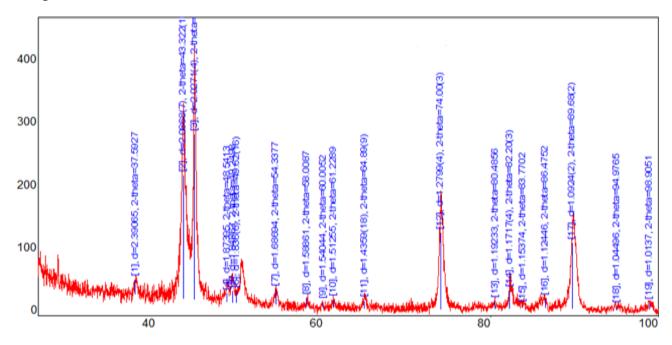


Рисунок поменять 5.18 – Дифрактограмма наплавленного слоя (АН22ПК-ДМС)

Таблица 5.20 – Результаты исследования элементного состава наплавленного металла под флюсом АН348АПК-ДМС

Точка	Наименование элемента, масс. %										
	С	C Si Cr Mn Fe W									
Точка 1	1,03	-	-	-	98,97	-					
Точка 2	2,33	-	3,84	2,9	88,56	2,78					
Точка 3	1,02	-	2,78	2,26	92,96	1,09					
Точка 4	3,72	-	10,85	4,43	74,34	2,6					
Точка 5	3,53	-	3,3	4,19	77,69	1,35					
Точка 6	1,83	0,26	5,01	3,62	87,54	2,27					

Таблица 5.21 – Результаты исследования фазового состава наплавленного металла под флюсом АН348АПК-ДМС



No.	2-theta(deg)	d(A)	Height(cps)	Int. I(cps deg)	FWHM(deg)	Size	Phase name
1	37,5927	2,39065	24,7428	17,9025	0,505734	173,304	Cohenite, syn, (1,2,1)
2	43,322(16)	2,0868(7)	196(18)	177(4)	0,54(3)	167(8)	Chromium Carbide, (5,1,1), 00-035-0772@Cohenite, syn, (2,1,1),
3	44,666(8)	2,0271(4)	263(21)	116(3)	0,272(13)	330(16)	Cohenite, syn, (2,2,0), 01-071-8287@Iron Manganese, (1,1,0)
4	48,5413	1,87395	14,1441	10,5186	0,505734	179,969	Cohenite, syn, (0,2,2)
5	49,2498	1,84863	18,0193	13,4269	0,505734	180,475	Cohenite, syn, (2,2,1)
6	49,62(16)	1,836(6)	18(5)	44(3)	2,33(13)	39(2)	Chromium Carbide, (4,4,0), 00-035-0772@Cohenite, syn, (1,2,2),
7	54,3377	1,68694	24,7918	18,7501	0,505734	184,409	Cohenite, syn, (2,0,2)
8	58,0087	1,58861	15,0603	11,5211	0,505734	187,589	Cohenite, syn, (3,0,1)
9	60,0052	1,54044	9,73643	7,4965	0,505734	189,447	Cohenite, syn, (3,1,1)
10	61,2289	1,51255	13,5243	10,455	0,505734	190,634	Chromium Carbide, (7,1,1), 00-035-0772@Cohenite, syn, (1,3,2)
11	64,89(9)	1,4359(18)	12(4)	4,6(8)	0,36(7)	274(51)	Cohenite, syn, (3,2,1), 01-071-8287@Iron Manganese, (2,0,0)
12	74,00(3)	1,2799(4)	122(14)	84,3(16)	0,51(2)	205(9)	Chromium Carbide, (6,6,0), 00-035-0772@Cohenite, syn, (0,5,1),
13	80,4856	1,19233	11,5143	9,54856	0,505734	214,934	Chromium Carbide, (9,1,1), 00-035-0772@Cohenite, syn, (2,4,2)
14	82,20(3)	1,1717(4)	28(7)	24,9(14)	0,47(5)	236(25)	Iron Manganese, (2,1,1)
15	83,7702	1,15374	2.9968	2,51763	0,505734	220,37	Chromium Carbide, (6,6,4), 00-035-0772@Cohenite, syn, (3,4,1)
16	86,4752	1,12446	14,8642	12,6233	0,505734	225,199	Cohenite, syn, (1,5,2)
17	89,68(2)	1,0924(2)	105(13)	84,9(15)	0,62(3)	189(9)	Chromium Carbide, (9,3,3), 01-071-4649@Iron, (3,1,1)
18	94,9765	1,04496	6,04613	5,31446	0,505734	242,788	Chromium Carbide, (9,5,1), 01-071-4649@Iron, (2,2,2)
19	98,9051	1,0137	11,1724	9,9774	0,505734	252,373	Chromium Carbide, (9,5,3), 01-071-8287@Iron Manganese, (2,2,0)

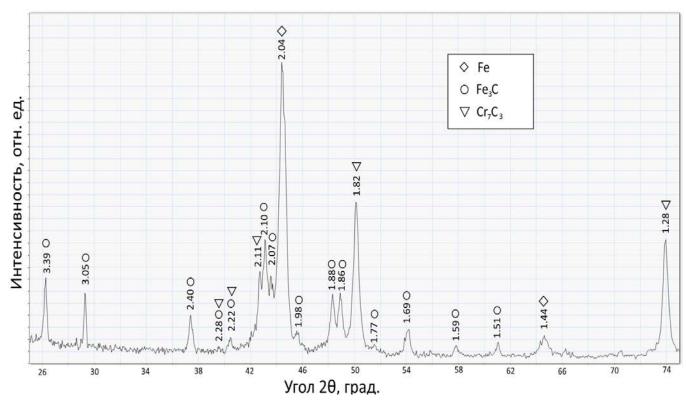


Рисунок 5.19 – Дифрактограмма наплавленного слоя (АНЗ48АПК-ДМС)

В результате исследований установлено, что разработанные составы флюсов способствуют протеканию химических реакций на границе раздела фаз шлак-металл. Так, при наплавке под флюсом АН22ПК-ДМС (табл. 5.18) в металле восстановилось хрома до 15,49%, марганца до 8,29%, вольфрама до 1,34%, а при наплавке под флюсом АН348АПК-ДМС (табл. 5.20) соответственно хрома – 10,85%, марганца – 4,43%, вольфрама – 2,78%.

Результатами исследований подтверждена возможность образования в наплавленном слое карбидов хрома  $Cr_7C_3$  и железа  $Fe_3C$  при использовании флюса АН22ПК-ДМС (табл. 5.19 и рис. 5.18), а при использовании флюса АН348АПК-ДМС – (табл. 5.21 и рис. 5.19) карбидов хрома  $Cr_7C_3$  и железа  $Fe_3C$ . Это обеспечило высокую твердость и износостойкость формируемых покрытий.

#### 5.4. Выводы

- 1. По химическому составу наплавленный металл с использованием флюсов АН22ПК-ДМС И АН348АПК-ДМС соответствует заэвтектоидной легированной хромом, марганцем, вольфрамом И другими элементами. Содержание углерода в наплавленных слоях от 1,4% до 1,7%, хрома от 7,992% до 9,374%, марганца от 4,488% до 8,326%, вольфрама от 0,087 до 1,746, что свидетельствует о возможном образования карбидов, легированного цементита и Наплавленный других веществ. металл имеет твердость 47-50 HRC. износостойкость относительно стали 20 Кі 8,5-10. При этом значение ударной вязкости равно КСИ 36-39 Дж/см<sup>2</sup>, что соответствует требованиям технических условий эксплуатации железнодорожного подвижного состава
- 2. Основной металл имеет феррито-перлитную структуру (содержание перлитной составляющей 20...25%). Зона сплавления (шириной 55 мкм), имеет структуру сорбита с микротвердостью 230 HV. От зоны сплавления в наплавленный металл на глубину 15-20 мкм проникают дендриты, состоящие из сорбита. Наплавленный слой имеет ячеисто-дендритную структуру, характерную для внутрикристаллического строения покрытий сплавов эвтэктоидного типа. Из рисунков видно, что ячейки появляются не от самой границы сплавления зерен околошовной зоны, а на некотором расстоянии от нее. На более поздней стадии затвердевания образуются дендриты. Структура слоя наплавленного флюсом АН22ПК-ДМС состоит из трёх фаз. Одна из фаз формирует округлые области (зерна) выстроенные в направлении роста дендритов. Структура данной фазы состоит из аустенита (атлас нормальных микроструктур металлов и сплавов), имеющего миктотвердость 250-300 HV. Другая фаза соответствует механической смеси (эвтэктоид), состоящей из легированного цементита и аустенита (400-450 HV). В межзеренном пространстве расположена карбидная фаза (легированный цементит, 550-620 HV). По результатам исследования можно сделать вывод о том, что микроструктура слоя наплавленного флюсом АН22ПК-ДМС состоит из аустенита, эвтэктоида и карбидной фазы. Структура слоя наплавленного флюсом АНЗ48АПК-ДМС состоит так же из трёх фаз. Одна из фаз формирует округлые

области (зерна) выстроенные в направлении роста дендритов. Структура данной фазы состоит из аустенита (атлас нормальных микроструктур металлов и сплавов), имеющего миктотвердость 250-300 HV. Вторая фаза соответствует механической смеси (эвтэктоид), легированный цементит и бейнит (400-450 HV). А в межзеренном пространстве расположена карбидная фаза (легированный цементит, 550-650 HV). По результатам исследования можно сделать вывод о том, что микроструктура слоя наплавленного флюсом АНЗ48АПК-ДМС состоит из аустенита, эвтэктоида и карбидной фазы.

3. Микрорентгеноспектральным анализом формируемого слоя металла установлено, что флюсы марок АН22ПК-ДМС и АН348АПК-ДМС способствуют процессам восстановления элементов таких как хром, марганец, вольфрам и других элементов. В металле, наплавленном под флюсом марки АН22ПК-ДМС, содержание хрома достигает 15 атом %, а марганца 6 атом %. При этом содержание вольфрама в исследуемом металле незначительное (до 0.4 атом %). В наплавленном слое с использованием флюса АН348АПК-ДМС максимальное содержание хрома достигает 7,4 атом %, марганца 3,98 атом %, вольфрама 21,34 атом %. Стехиометрическим расчетом установлено, что при использовании флюса АН22ПК-ДМС в наплавленных слоях в разных точках содержатся следующие фазы  $Fe_{61.27}C_{17.70} = Fe_{3.46}C$ ,  $(Fe,Cr)_{75.5}C_{17.7} = (Fe,Cr)_{4.27}C$ ,  $Fe_{76.64}C_{12.96} = Fe_{5.91}C$ ,  $(Fe,Cr)_{81.34}C_{12.96} = (Fe,Cr)_{6.27}C, Fe_{84.10}C_{6.99} = Fe_{12.03}C, (Fe,Cr)_{88.06}C_{6.99} = (Fe,Cr)_{12.59}C.$ Стехиометрическим расчетом установлено, что при использовании флюса АНЗ48АПК-ДМС в наплавленных слоях в разных точках содержатся следующие фазы  $Fe_{52.55}C_{23.35} = Fe_{2.25}C$ ,  $(Fe,Cr,W)_{75.91}C_{23.35} = (Fe,Cr,W)_{3.25}C$ ,  $Fe_{71.06}C_{13.06} = Fe_{5.44}C$ ,  $(Fe,Cr,W)_{80.03}C_{13.06} = (Fe,Cr,W)_{6.12}C, Fe_{60.85}C_{17.39} = Fe_{3.49}C, (Fe,Cr,W)_{77.23}C_{17.39} =$  $(Fe,Cr,W)_{4.44}C$ ,  $Fe_{77.15}C_{5.91} = Fe_{13.05}C$ ,  $(Fe,Cr,W)_{77.77}C_{5.91} = (Fe,Cr,W)_{13.15}C$ . Микрорентгеноспектральный анализ металла, наплавленного под флюсом АНЗ48АПК-ДМС показал, что в наплавленном слое содержится вольфрама 4,09атом %, хрома 5,44-7,4 атом %, марганца 3,77-4,09 атом %. 21.34 Микрорентгеноспектральный анализ наплавленного слоя, свидетельствуют о том, что данный состав флюса способствуют восстановлению вольфрама, хрома и

марганца, что свидетельствует о возможном образовании карбидов, легированного цементита и других соединений.

4. Исследованием элементного и фазового составов установлено, что разработанные флюсы обеспечивают переход легирующих элементов в наплавленный слой. Например, при наплавке под флюсом АН22ПК-ДМС в металле восстановилось хрома до 15,49%, марганца до 8,29%, вольфрама до 1,34%, а при наплавке под флюсом АН348АПК-ДМС соответственно хрома – 10,85%, марганца – 4,43%, вольфрама – 2,78%. Результатами исследований подтверждена возможность образования в наплавленном слое карбидов хрома Сг<sub>7</sub>С<sub>3</sub> и железа Fe<sub>3</sub>С при использовании флюса АН22ПК-ДМС, а при использовании флюса АН348АПК-ДМС – карбидов хрома Сг<sub>7</sub>С<sub>3</sub> и железа Fe<sub>3</sub>С. Это обеспечило высокую твердость и износостойкость формируемых покрытий.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

- 1. В результате анализа минерально-сырьевой базы установлено, что в Дальневосточном регионе имеются большие запасы минерального сырья (шеелит, циркониевый концентрат, титаномагнетит, браунит), пригодного для создания флюсов и других материалов. Однако Дальневосточное минеральное сырье неоднородно, что требует поиска новых методов и технологий получения новых материалов. Например, браунит является многокомпонентным веществом, содержащим углерода 64,8%, кислорода 24,5%, марганца 5%, кремния 1,6%. При этом марганец находится в виде следующих соединений: MnO; Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; MnSiO<sub>3</sub>; Mn<sub>7</sub>O<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>).
- 2. Разработана получения флюсов, методика заключающаяся компонентов расчете шлаковой предварительном основы ильменитофлюоритного типа, определении основности и химической активности шлака, термодинамическом анализе возможных химических реакций, также экспериментальных исследований позволяющих определить рациональный состав компонентов шлака.
- 3. На основе разработанных уравнений и диаграмм, выбран рациональный состав шлаковой основы 40% шлакообразующие вещества (флюорит 27,35%, гранодиорит 42,38%, мрамор 30,27%), 44 % стабилизирующие (титаномагнетит 100%), 16% легирующие (шеелит 62,50%, браунит 37,50%), обеспечивающий высокое качество формируемых покрытий и требуемые технологические свойства.
- 4. На базе полученной шлаковой основы разработаны плавленокерамические флюсы (АН22ПК-ДМС, АН348АПК-ДМС), обеспечивающие требуемые технологические, механические и эксплуатационные свойства формируемых покрытий, которые обеспечиваются за счет восстановления легирующих элементов и образования карбидов и других веществ. Состав флюсов:
- АН22ПК-ДМС (гранодиорит 5,8%, флюорит 3,7%, мрамор 4,1%, циркониевый концентрат 4,9%, ферромарганец 19,6%, титаномагнетит 3,7%,

браунит — 1,2%, шеелит — 2,1%, графит — 5,5%, феррохром — 28,9%, AH22 — 20,6%);

- АН348АПК-ДМС (гранодиорит 5,8%, флюорит 3,7%, мрамор 4,1%, циркониевый концентрат 4,9%, ферромарганец 19,6%, титаномагнетит 3,7%, браунит 1,2%, шеелит 2,1%, графит 5,5%, феррохром 28,9%,АН348А- 20,6%).
- 5. В результате металлографических исследований металла, наплавленного под флюсами АН22ПК-ДМС и АН348АПК-ДМС установлено:

-по химическому составу наплавленный слой соответствует заэвтэктоидной стали, легированной хромом, марганцем, вольфрамом и другими элементами. Содержание углерода в металле более от 1,4% до 1,7%, хрома от 7,992% до 9,374%, марганца от 4,488% до 8,326%, вольфрама от 0,087 до 1,746;

- –наплавленный металл имеет твердость 47-50 HRC, высокую износостойкость относительно стали 20 Ki 8,5-10. При этом значение ударной вязкости равно KCU 36-39 Дж/см<sup>2</sup>, что соответствует требованиям технических условий эксплуатации железнодорожного подвижного состава;
- основной металл имеет феррито-перлитную структуру (содержание перлитной составляющей 20...25%). Зона сплавления (шириной 55 мкм), имеет структуру сорбита с микротвёрдостью 230 HV. От зоны сплавления в наплавленный металл на глубину 15-20 мкм проникают дендриты, состоящие из сорбита. Наплавленный слой имеет ячеисто-дендритную структуру, характерную для внутрикристаллического строения покрытий сплавов эвтэктоидного типа. Из рисунков видно, что ячейки появляются не от самой границы сплавления зерен околошовной зоны, а на некотором расстоянии от нее. На более поздней стадии затвердевания образуются дендриты. Структура слоя наплавленного флюсом АН22ПК-ДМС состоит из трёх фаз. Одна из фаз формирует округлые области (зерна) выстроенные в направлении роста дендритов. Структура данной фазы состоит из аустенита (атлас нормальных микроструктур металлов и сплавов), имеющего миктотвердость 250-300 HV. Другая фаза соответствует механической смеси (эвтэктоид), состоящей из легированного цементита и аустенита (400-450

НУ). В межзеренном пространстве расположена карбидная фаза (легированный цементит, 550-620 HV). По результатам исследования можно сделать вывод о том, что микроструктура слоя наплавленного флюсом АН22ПК-ДМС состоит из аустенита, эвтэктоида и карбидной фазы. Структура слоя наплавленного флюсом АН348АПК-ДМС состоит так же из трёх фаз. Одна из фаз формирует округлые области (зерна) выстроенные в направлении роста дендритов. Структура данной фазы состоит из аустенита (атлас нормальных микроструктур металлов и сплавов), имеющего миктотвердость 250-300 HV. Вторая фаза соответствует механической смеси (эвтэктоид), легированный цементит и бейнит (400-450 HV). А в межзеренном пространстве расположена карбидная фаза (легированный цементит, 550-650 HV). По результатам исследования можно сделать вывод о том, что микроструктура слоя наплавленного флюсом АН348АПК-ДМС состоит из аустенита, эвтэктоида и карбидной фазы;

– микрорентгеноспектральным анализом установлено, что разработанные составы флюсов способствуют восстановлению хрома и марганца, вольфрама и других элементов. Так, в металле, наплавленном под флюсом АН22ПК-ДМС, максимальное содержание хрома достигает 15 атом %, а марганца 6 атом %. При этом содержание вольфрама в исследуемом металле незначительное (до 0.4 атом %). В наплавленном слое с использованием флюса АН348АПК-ДМС максимальное содержание хрома достигает 7,4 атом %, марганца 3,98 атом %, вольфрама 21,34 атом %;

-стехиометрический расчет фазового состава наплавленного слоя свидетельствуют о возможном образовании карбидов, легированного цементита и других соединений. Так при использованием флюса АН22ПК-ДМС (в различных точках наплавленного металла) содержится  $Fe_{61,27}C_{17,70} = Fe_{3,46}C$ ,  $(Fe,Cr)_{75,5}C_{17,7} = (Fe,Cr)_{4,27}C$ ,  $Fe_{76,64}C_{12,96} = Fe_{5,91}C$ ,  $(Fe,Cr)_{81,34}C_{12,96} = (Fe,Cr)_{6,27}C$ ,  $Fe_{84,10}C_{6,99} = Fe_{12,03}C$ ,  $(Fe,Cr)_{88,06}C_{6,99} = (Fe,Cr)_{12,59}C$ , а при наплавке под флюсом АН348АПК-ДМС соответственно содержится  $Fe_{52,55}C_{23,35} = Fe_{2,25}C$ ,  $(Fe,Cr,W)_{75,91}C_{23,35} = (Fe,Cr,W)_{3,25}C$ ,  $Fe_{71,06}C_{13,06} = Fe_{5,44}C$ ,  $Fe_{60,85}C_{17,39}$ 

 $= Fe_{3,49}C, (Fe,Cr,W)_{77,23}C_{17,39} = (Fe,Cr,W)_{4,44}C, Fe_{77,15}C_{5,91} = Fe_{13,05}C, (Fe,Cr,W)_{77,77}C_{5,91} = (Fe,Cr,W)_{13,15}C;$ 

-исследованием фазового состава подтверждена возможность образования в наплавленном слое карбидов хрома  $Cr_7C_3$  и железа  $Fe_3C$  при использовании флюса  $AH22\Pi K$ -ДMC, а при использовании флюса  $AH348A\Pi K$ -ДMC — карбидов хрома  $Cr_7C_3$  и железа  $Fe_3C$ . Это обеспечило высокую твердость и износостойкость формируемых покрытий.

- 6. Проверка в условиях эксплуатации показала, что твердость и износостойкость деталей строительно-дорожных машин, наплавленных опытными образцами флюсов, соответствуют нормативной документации, что подтверждено актом о проведении опытно-сравнительных испытаний.
- 7. Расчет экономической эффективности показал, что стоимость разработанных флюсов ниже типовых на 40-50% и составляет 44052,43 за тонну.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Корниенко А.М. История сварки. XV-середина XX ст.. Ростов н/д: Феникс, 2004. 212 с
- 2. Походня И.К. Сварочные материалы: состояние и тенденции развития [Текст] / И.К. Походня // Сварочное производство. 2003. № 6. С. 26...39.
- 3. Игнатенко П.В. Состояние производства сварочных материалов на пороге нового тысячелетия [Текст] / П.В. Игнатенко, А.И. Бугай. Дуговая сварка: материалы и качество на рубеже XXI века. Орел, 2001. 81 с.
- 4. Конищев Б.П. Сварочные материалы для дуговой сварки: справочное пособие: в 2-х т. / Б.П. Конищев [и др.]. М.: Машиностроение, 1989. Т.1. 544 с.
- 5. Пат. № 2471601 выдан 10.01.2013, Российская Федерация, МПК В23К 35/362. Керамический флюс [Текст] /Соколов Г. Н. (RU), Трошков А. С. (RU), Артемьев А. А. (RU), Лысак В. И. (RU), Цветков Ю. В. (RU), Самохин А. В. (RU), Алексеев Н. В. (RU); заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ). № 2011124606/02; заявл. 16.06.2011; опубл. 10.01.2013 Бюл. № 1 2с.: ил.
- 6. Пат. № 2313435 выдан 27.12.2007, Российская Федерация, МПК В23К 35/362. Керамический флюс для автоматической сварки низколегированных сталей [Текст] /Бланк Е.Д. (RU), Богданов С.А. (RU), Додон Р.В. (RU), Исаков М.П. (RU), Орыщенко А.С. (RU), Пименов А. В. (RU), Савич В.А. (RU); заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Прометей-Ферромет». № 2006118761/02; заявл. 30.05.2006; опубл. 27.12.2007 Бюл. № 36 2с.: ил.
- 7. Пат. № 2304501 выдан 20.08.2007, Российская Федерация, МПК В23К 35/362. флюс для электродуговой сварки [Текст] /Петряков В.К. (RU), Ерюшев М.В. (RU), Ланин А.В. (RU), Архипов Д.А. (RU), Скорбов М.В.

- (RU), Зорин М.В. (RU), Еременко А.С. (RU); заявитель и патентообладатель ФГОУ ВПО «Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова». № 2005129431/02; заявл. 21.09.2005; опубл. 20.08.2007 Бюл. № 23 2c.: ил.
- 8. Походня И.К. Влияние режима сварки на температуру капель электродного металла/ И.К. Походня, В.Н. Гарпенюк // Автоматическая сварка. 1969. № 1. С. 27...28.
- 9. Макиенко В.М. Совершенствование процессов создания шлаковых систем и получение сварочных материалов с использованием минерального сырья Дальневосточного региона. Дис. На соиск. Учен. Степ. Доктора техн. Наук [Текст] / В.М. Макиенко Барнаул. 2011.
- Фишер В.А. Влияние кислорода на растворимость азота и скорость его поглощения жидким железом [Текст] / В.А. Фишер, Н.А. Гофман // Проблемы современной металлургии. 1960. № 5. С. 66.
- 11. Соколов П.В. Разработка материала на основе концентратов и отходов горнорудного производства для получения порошковых проволок . дис. На соиск. Учен. Степ. 118анн. Техн. Наук [Текст] / П.В. Соколов Комсомольск-на-Амуре. 2016.
- 12. Строителев Д.В. Разработка порошковых проволок карбонатнофлюоритного типа на основе шихты ИЗ минерального сырья Дальневосточного региона. Дис. На соиск. Учен. Степ. 118анн. Техн. Наук [Текст] / Д.В. Строителев – Якутск. 2008.
- Богомолова Н.А. Практическая металлография [Текст]/ Н.А.Богомолова. М.: Высшая школа, 1978ю. – 272 с.
- 14. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем [Текст] / И.Г. Зедгинидзе. М.: Наука, 1976. 390 с.
- 15. Адлер Ю.П., Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. [Текст]/ М.: Наука, 1971. 237 с.

- Scheffe H. Experiments with Mixtures. [Tekct]/ J. Roy. Statist. Soc., 1958, Ser. B, 20, № 2 344 p.
- 17. Спиридонов А.А. Планирование эксперимента при исследовании и оптимизации технологических процессов [Текст]/ А.А. Спиридонов, Н.Г. Васильев. Свердловск: Изд-во УПИ им. С.М. Кирова, 1975. 140 с.
- 18. Адлер Ю.П. Предпланирование эксперимента. [Текст] / М:Знание, 1978.-72 с.
- 19. Алешин Н.П. Контроль качества сварных работ [Текст]/ Н.П. Алешин. М.: Высшая школа, 1986. 207 с.
- 20. Верхотуров А.Д. Рациональные пути переработки вольфрамовых концентратов месторождений Дальнего Востока [Текст]/ А.Д. Верхотуров, В.Л. Бутуханов, Ю.Ф. Гладких // Управление свойствами и переработка дисперсных материалов Дальнего Востока: тр. ИМ ДВО РАН. Владивосток: Изд-во ДВО АН СССР, 1990. С. 63...74.
- 21. Верхотуров А.Д. Использование природного минерального сырья в качестве наплавочных флюсов [Текст] / А.Д. Верхотуров, Ю.Ф. Гладких // Сварочное производство. 1989.– №8. С. 21…22.
- 22. Верхотуров А.Д. Физико химические основы получения порошковых материалов из вольфрам и борсодержащего минерального сырья/А.Д. Верхотуров, В.Л. Бутуханов, Т.Б. Ершова, Н.В. Лебухова// Владивосток: Дальнаука, 2001. 105 с.
- 23. Верхотуров А.Д. Разработка конструкционных и инструментальных порошковых материалов с использованием концентратов и шлихов горного производства / А.Д. Верхотуров, В.В. Виноградов, И.В.Сокол // Неорганические материалы. 1990. №6. С. 1313...1318.
- 24. Верхотуров А.Д Создание материалов и покрытий при комплексном использовании минерального сырья.: сборник для специалистов в области материаловедения и физико-химии твердого тела // Владивосток: Изд-во «Дальнаука» ДВО РАН, 1998. 162 с
- 25. Лебухова Н.В. Физико-химические закономерности процесса образования

- карбидов бора и кремния при углетермическом восстановлении датолитового концентрата: автореф. На соиск. Учен. Степ. Канд. Хим. Наук / Н.В. Лебухова. Владивосток, 1995. 17 с.
- 26. Бутуханов В.Л. Физико-химические основы синтеза композиционных материалов из вольфрам и борсодержащих минералов: автореф. На соиск. Учен. Степ. Д-ра техн. Наук / В.Л. Бутуханов. Владивосток, 1997. 36 с.
- 27. Об использовании датолитового концентрата в получении порошкового композиционного материала на боридной основе для лазерного легирования / А.Д. Верхотуров [и др.] // Защитные покрытия: Физико-химические свойства. Владивосток: Дальнаука, 1991. С. 61...64.
- 28. Ершова Т.Б. Получение порошковых материалов различного назначения из вольфрам и борсодержащего минерального сырья: автореф. На соиск. Учен. Степ. Канд. Техн. Наук / Т.Б. Ершова. Благовещенск, 1997. 19 с.
- 29. Бутуханов В.Л. Возможности рациональной переработки вольфрамового минерального сырья Дальневосточного региона для получения инструментальных и наплавочных материалов / В.Л. Бутуханов, А.Д. Верхотуров, Е.В. Золотоев. Владивосток: Изд-во ДВО РАН, 1992. С. 10.
- 30. Перспективы использования минерально-сырьевой базы Карело-кольского региона для производства сварочных материалов электродов и флюсов [Текст] / В.Т. Калинников, А.И. Николаев, Ю.Д. Брусицин // Вопросы материаловедения №1, 2006, С. 201…211.
- 31. Охотников В.А. Перспективы применения минерального сырья Приамурья для разработки и производства сварочных материалов / В.А. Охотников: материалы симпозиума. Хабаровск: Изд-во ТОГУ, 2006. 374 с.
- 32. Бабенко Э.Г., Верхотуров А.Д. Методологические основы создания новых материалов и покрытий с использованием минерального сырья при электрической сварке, наплавке и переплаве. [Текст]/ В книге «Исследования Института материаловедения в области создания материалов и покрытий». Владивосток: Дальнаука, 2001. С 75-88.

- 33. Верхотуров А.Д. Комплексное использование минерального сырья в порошковой металлургии [Текст] / А.Д. Верхотуров, Н.В. Лебухова. Владивосток: Дальнаука, 1998. 116 с.
- 34. Бабенко Э.Г. Сварочно-наплавочные материалы из минерального сырья Дальневосточного экономического района [Текст]/ Э.Г. Бабенко, А.Д. Верхотуров // Наукоемкие технологии и проблемы реализации их в производстве: сб. науч. Тр. Хабаровск: Изд-во ХГТУ, 1996. С. 25...29.
- 35. Бабенко Э.Г. Некоторые результаты исследований возможности использования минерального сырья Дальнего Востока в сварочных материалах и электрошлаковом переплаве [Текст] / Э.Г. Бабенко, А.Д. Верхотуров // Транспорт и связь: тр. ДВГАПС в 2 ч. Ч.1. Хабаровск: ДВГАПС, 1994. С. 86...92.
- 36. Макиенко В.М., Верхотуров А.Д., Романов И. О., Строителев Д.В. Технология и методология получения сварочных материалов из минерального сырья Дальневосточного региона [Текст] // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).- 2009. №4. С.13…1145.
- 37. Ерохин А.А. Кинетика металлургических процессов дуговой сварки [Текст] / А.А. Ерохин. М.: Машиностроение, 1964. 378 с.
- 38. Кривенко Л. Ф. Влияние легирующих элементов на остаточное содержание азота в металле шва при сварке открытой дугой [Текст] / Л.Ф. Кривенко, Т. М. Слуцкая // Автоматическая сварка. 1967. № 3. С 36.
- 39. Сефериан Д. Металлургия сварки: [Текст] / Д. Сефериан: сборник: пер. с франц. М.: Машгиз. 1963. 118 с.
- 40. Морозов А.Н. Водород и азот в стали [Текст] / А.Н. Морозов. М. : Металлургия, 1968. 26 с.
- 41. Теория сварочных процессов / под ред. В.М. Неровного М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016. - 702 с.
- 42. Романов И.О. Исследование и разработка порошковой проволоки циркониевого типа для наплавки деталей из марганцовистой стали: автореф.

- На соиск. Учен. Степ. Канд. Техн. Наук. / И.О. Романов. Барнаул, 2008. 23 с.
- 43. Инструкция по сварке и наплавке узлов и деталей при ремонте пассажирских вагонов: ЦЛ-201-0: утв. М.: ВНИИЖТ, 2004. 208 с.
- 44. Инструкция по сварочным и наплавочным работам при ремонте тепловозов, электровозов, электропоездов и дизель-поездов: № ЦТ–336. М.: Транспорт, 1996.– 457 с.
- 45. Шляпин В.Б. Ремонт вагонов сваркой / В.Б. Шляпин, А.Ф. Павленко, В.Ю. Емельянов М.: Транспорт, 1983. 247 с.
- 46. Инструкция по сварке и наплавке при ремонте вагонов и контейнеров: PTM 32 ЦВ 201–88: утв. М.: Транспорт, 1989. 214 с.
- 47. Тищенко А.И. Электроподвижной состав, тепловозы и дизель-поезда. М.: Транспорт, 1970. 432 с.
- 48. Раков В.А. Локомотивы и моторовагонный подвижной состав железных дорог Советского Союза (1966–1975 гг.). М.: Транспорт, 1979. 213 с.
- 49. Фазовый состав и распределение марганца между фазами стали Г13Л в литом состоянии [Текст] / Н.А.Воронова [и др.] // Известия высш. Учеб.
   Завед. Серия «Черная металлургия». 1967. № 12.– С. 343.
- 50. Богачев И.Н. Структура и свойства железомарганцевых сталей [Текст] / И.Н.Богачев, Е.В. Соловей. М.: Наука, 1973. 295 с.
- 51. Коршунов Л.Г. Влияние углерода на деформационное упрочнение и износостойкость литых марганцевых аустенитных сталей [Текст] / Л.Г. Коршунов // Термическая обработка и физика металлов: труды УПИ им. С.М Кирова. Свердловск, 1977. Вып.3. С. 24.
- 52. Лившиц Г.Л., Торопанова Г.А. Влияние циркония на свойства стали // Редкие металлы и сплавы. М.: Металлургиздат, 1960. С. 343...365.
- 53. Прохоров Н.П. Физические процессы при сварке: В 2-х т. Т.1 Элементы физики металлов и процесс кристаллизации, М.:Металлургия, 1968. 695 с.
- 54. Войнов Б.А. Износостойкие сплавы и покрытия [Текст] / Б.А. Войнов. М.: Машиностроение, 1980. 120 с.

- 55. Виноградова Ю.М. Износостойкие материалы в химическом машиностроении: справочник [Текст] / Ю.М. Виноградова. Л.: Машиностроение, 1977. 256 с.
- 56. Пацекин В.П. Производство порошковой проволоки / В.П. Пацекин, К.З. Рахимов. 2-е изд., перераб. И доп. М. : Металлургия, 1979. С. 17, 24.
- 57. Иоффе И.С. Исследование и разработка сомозащитных порошковых проволок фтористо-рутил-карбонатного типа для сварки низкоуглеродистых сталей: автореф. Дис. На соиск. Учен. Степ. Канд. Техн. Наук. [Текст]/ И.С. Иоффе Москва, 1973. 17 с.
- 58. Елагин А.В. Электродуговая сварка порошковой проволокой [Текст] / А.В. Елагин, М.Ф. Векслер. М.: Стройиздат, 1973. 118. С
- 59. Фрумин И.И. Образование пор в сварных швах и влияние состава флюса на склонность к порам [Текст] / И.И. Фрумин, И.В. Кирдо, В.В. Подгаецкий // Автогенное дело. 1949. № 3. С. 10…12.
- 60. Думов С.И. Технология электрической сварки плавлением : учеб. Пособие [Текст] / С.И. Думов, З.И. Приданникова. Л.: Машиностроение, 1974. 182 с.
- 61. Сварочные материалы для механизированных способов дуговой сварки [Текст] / В.Г. Свецинский [и др.]. М.: Машиностроение, 1983. 102 с.
- 62. Гуляев А.П. Металловедение: [Текст] / А.П. Гуляев. 5-е изд., перераб. М.: Металлургия, 1978. 646 с.
- 63. Лахтин Ю.М. Материаловедение : учеб. Для высш. Техн. Завед. [Текст] / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.
- 64. Солнцев Ю.П. Материаловедение: учеб. Для вузов [Текст] /Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин. СПб.: Химиздат, 2004. 735 с.
- 65. Методы исследования материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий [Текст] / Л.И. Тушенский [и др.]. М. Мир, 2004. 384 с.
- 66. Основы материаловедения: учеб. Для вузов [Текст] / И.И. Сидорин [и др.]. М.: Машиностроение, 1976. 436 с.

- 67. Солнцев Ю.П. Материаловедение: учеб. Для вузов [Текст] /Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин. СПб.: Химиздат, 2004. 735 с.
- 68. Лейкин А.Е. Материаловедение : учеб. Для вузов [Текст] / А.Е. Лейкин, Б.И. Родин. М.: Высш. Шк., 1971. 414 с.
- 69. Бабенко Э.Г. Основные аспекты транспортного минералогического материаловедения [Текст] / Э.Г. Бабенко, А.Д. Верхотуров, В.Г. Григоренко. Владивосток: Дальнаука, 2004. 224 с.
- 70. Раскатов В.М. Машиностроительные материалы / В.М. Раскатов [и др.]. М.: Машиностроение, 1980. 511 с.
- 71. Справочник металлиста в 5-ти томах. Т.2. / под ред. А.Г. Рахштадта и В.А. Брострема. М.: Машиностроение, 1976. 720 с.
- 72. Материаловедение: учебник для вузов/ Б.Н. Арзамасов [и др.]; под общ. Ред. Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. 648 с.
- 73. Макиенко В.М., Соколов П.В., Перваков Д.Г. Исследование возможности использования отходов горнорудного производства Дальневосточного региона России для создания сварочных материалов используемых в строительстве и ремонте объектов железнодорожного транспорта [Текст] // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. 2015. Т. 1.№ 3 (23). С.100-110.
- 74. Верхотуров А.Д. Концепция Г.В. Самсонова о прогнозировании свойств вещества основа новой интеграционной науки о материалах / А.Д. Верхотуров, А.М. Шпилев // Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы: сб. тр. Междунар. Конф. / Ин-т проблем материаловедения НАН Украины. Киев, 2008. С.5...6.
- 75. Любавский К.В. Металлургия сварки стали плавлением: справочник. Том 1/ К.В. Любавский. – М.: Машгиз, 1948. – С.33...48.
- 76. Якушин Б.Ф. Расчеты металлургических процессов при сварке и наплавке [Текст]/ Б.Ф. Якушин.— М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2003. 54 с.
- 77. Ерохин А.А. Металлургия сварки /А.А. Ерохин //Сварка в машиностроении

- / под ред. Г.А. Николаева. М.: Машиностроение, 1978. С. 62...97.
- 78. Фрумин Н.И. Автоматическая электродуговая наплавка / Н.И. Фрумин. Харьков: Изд-во ГНТИ, 1961. 136 с.
- 79. Сварка и резка в промышленном строительстве: справочник / под ред. Б.Д. Малышева. М.: Стройиздат, 1980. 782 с.
- 80. Макиенко В.М., Соколов П.В., Перваков Д.Г. Разработка наплавочной порошковой проволоки ильменито-карбонатно-флюоритного типа для создания износостойкой наплавки [Текст] // Материалы международной научно-практической конференции «Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика» 14-15 апреля 2016 г. в Санкт-Петербурге.С.49-56
- 81. Макиенко В. М., Соколов П.В., Перваков Д. Г., Романов И. О. Разработка наплавочной порошковой проволоки ильменито-карбонатно-флюоритного типа [Текст] // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. 2016. Т. 1.№ 3 (23). С. 100-110.
- 82. Макиенко В.М., Соколов П.В., Перваков Д.Г. Разработка наплавочной порошковой проволоки для восстановления деталей подвижного состава на основе минерального сырья дальневосточного региона [Текст] // Материалы Седьмой международной научно-практической конференции г. Иркутск 29 марта 01 апреля 2016. Том 2 с. 421-432.
- 83. Бабенко Э.Г. Разработка сварочных материалов на основе минерального сырья Дальневосточного региона / Э.Г. Бабенко, А.Д. Верхотуров. Владивосток: Дальнаука, 2000. 114 с.
- 84. Кузьмичев Е.Н. Повышение ресурса деталей подвижного состава, восстанавливаемых с применением керамических флюсов на основе шеелита: дис. На соиск. Учен. Степ. Канд. Техн. Наук / Е.Н. Кузьмичев; ГОУ ВПО Дальневосточный гос. ун-т путей сообщения, Хабаровск, 2002. 126 с.
- 85. Бабенко Э.Г. Теоретические и технологические основы повышения качества и свойств сплавов (покрытий) на базе создания легирующих сварочно –

- наплавочных материалов с использованием минерального сырья при электротермических процессах: автореф. Дис. На соиск. Учен. Степ. Д-ра техн. Наук / Э.Г. Бабенко; ХГТУПС. Хабаровск, 2002. 238 с.
- 86. Лукьянчук А.В. Разработка и создание покрытий сварочно-наплавочных электродов на основе вольфрамсодержащего минерального сырья: автореф. На соиск. Учен. Степ. Канд. Техн. Наук / А.В. Лукьянчук. Комсомольскна-Амуре, 2006. 23 с.
- 87. Макиенко В.М., Верхотуров А.Д., Строителев Д.В., Романов И.О. Получение шлаковой системы порошковой проволоки из минерального сырья Дальневосточного региона [Текст] // Химическая технология. 2007. № 10. С. 433…442.
- 88. Макиенко В.М., Соколов П.В., Перваков Д.Г., Атеняев А.В. Research into special technological effects for formation of wear resistant coatings using mineral raw materials of the far eastern region [Текст] // E3S Web Conf. Volume 56, 2018 VII International Scientific Conference "Problems of Complex Development of Georesources" (PCDG 2018). C 7-14 DOI:https://doi.org/10.1051/e3sconf/20185603027
- 89. Макиенко В.М., Соколов П.В., Леонтьев Л.Б., Атеняев А.В. Development of Flux Cored Wire Using Concentrates and Mining Industry Waste Products in the Far East [Текст] // «Materials Science Forum», издательства Trans Tech Publications Ltd. FarEastCon Materials and Construction.ISBN-13: 978-3-0357-1292-6; Vol.945.C. 1024-1300. 2019
- 90. Макиенко В.М., Соколов П.В., Романов И.О., Атеняев А.В. System for material selection on the price and quality [Текст] // XII International Scientific Conference on Agricultural Machinery Industry IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 403 (2019) 012207 IOP Publishing doi:10.1088/1755-1315/403/1/012207
- 91. Макиенко В.М., Лукьянчук А.В., Соколов П.В., Атеняев А.В. Разработка сварочно-наплавочных флюсов на основе минерального сырья ДВ региона [Текст] // Упрочняющие технологии и покрытия. 2019. №15. (178) С 442-448.

- 92. Макиенко В.М., Атеняев А.В. Разработка шлаковой основы флюсов ильменито-флюоритного типа с использованием минерального сырья Дальневосточного региона [Текст] // Ползуновский вестник − 2020. № 1. С. 130…139.
- 93. Тарахов Н.А. Производство металлических электродов [Текст] / Н.А. Тарахов, З. А. Сидлин, А.Д. Рахманов. М.: Высш. Шк., 1986. 288 с.
- 94. Полищук Г.Н. Проблемы обеспечения качества сварочных электродов и современный рынок сырья [Текст] / Г.Н. Полищук // Электродное производство на пороге нового тысячелетия: сб. матер. Науч.-техн. Семинара. СПб, 2000, С. 132...134.
- 95. Полищук Г.Н. Анализ рынка сырья для производства электродов: проблемы, перспективы [Текст] / Г.Н. Полищук // Дуговая сварка: материалы и качество на рубеже века: сб. докл. II Междунар. Конф. По сварочным материалам стран СНГ. Орел, 2001, С. 165...168.
- 96. Богданов Е.И. Шлихи россыпных месторождений новый источник сырья для порошковой металлургии [Текст]/ Е.И. Богданов, А.Д. Верхотуров, И.А. Подчерняева // Колыма. 1987. № 2. С. 3...5.
- 97. Бабенко Э.Г. Разработка новых сварочных материалов на основе минерального сырья Дальневосточного региона: Научная монография. [Текст] /Э.Г. Бабенко, А.Д. Верхотуров. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС; Владивосток: ДВО РАН, 2000. 144 с.: ил.
- 98. Туркин П.С. Расчет состава и коэффициента веса легирующего покрытия электродов. [Текст]// Сварочное производство. №12, 1965,с26-28.
- 99. Любич А.И. Основные принципы выбора газошлакообразующей системы покрытия электродов основного типа. [Текст]./Любич А.И., Макаренко В.Д., Чернов В.Ю // Сварочное производство. №12, 1989,с20-23.
- 100. Мойсов Л.П. Физико-химические основы создания новых сварочных материалов. [Текст]/ Мойсов Л.П., Бурылев Б.П. –Ростов-на-Дону, 1993, 120с.
- 101. Матафонов. А.А. Разработка электродных покрытий на основе

- минерального сырья восточно-сибирского региона.. дис. На соиск. Учен. Степ. 128анн. Техн. Наук [Текст] / А.А. Матафонов – Барнаул. 2012.
- 102. Исследование динамического состояния поверхностных слоёв при износе металлов [Текст] / Б.И. Костецкий [и др.] Киев. УкрНИИНТИ, 1970, С. 98...105.
- 103. Картышов А.В. Износостойкость деталей земснарядов [Текст] / А.В. Картышов, Н.С. Пенкин, Л.И. Погодаев. Л.: Машиностроение, 1972. 160 с.
- 104. Любарский И.М. Металлофизика трения [Текст] / И.М. Любарский, Л.С. Палатник. М.: Металлургия, 1976. 176 с. (Сер. «Успехи современного металловедения»).
- 105. Кащеев В.Н. Процессы в зоне фрикционного контакта металлов / В.Н. Кащеев. М.: Машиностроение, 1978. 213 с.
- 106. Крагельский И.В. Трение и износ [Текст] / И.В. Крагельский. М.: Машиностроение, 1968. 480 с.
- 107. Пружанский Л.Ю. Исследования методов испытаний на изнашивание [Текст] / Л.Ю. Пружанский. – М.: Наука, 1978. – 116 с.
- 108. Рыбакова Л.М. Структура и износостойкость металла [Текст] / Л.М. Рыбакова Л.И. Куксёнова М.: Машиностроение, 1982. 212 с.
- 109. Гаркунов Д.Н. Триботехника. М.: Машиностроение, 1985. 424 с.
- 110. Верхотуров А.Д. Наука о материалах: задачи и проблемы [Текст] / А.Д. Верхотуров // Вестник ДВО РАН. 1996. №3. С. 88...101.
- 111. Верхотуров А.Д. Материаловедение электродных материалов для электроэрозионной обработки: препринт [Текст] / А.Д. Верхотуров. Владивосток: Изд-во Дальнаука, 1997. 27 с.
- 112. Якушин Б.Ф. Расчеты металлургических процессов при сварке и наплавке [Текст]/ Б.Ф. Якушин.— М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2003 54 с.
- Макаренко В.Д. Влияние монооксида углерода на перенос металла при сварке покрытыми электродами [Текст]/ В.Д. Макаренко, Н.Н. Прохоров // Сварочное производство. 2003. № 7.– С. 7–10.

- 114. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций [Текст]/ Л.П. Владимиров. М.: Металлургия, 1970. 528 с.
- 115. Есин О.А. Применение различных моделей теории растворов к расплавленным солевым системам [Текст]/ О.А. Есин, И.Т. Сывалин, Б.М. Ленинских // Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков.-1968.-№ 1.-С. 4-12.
- 116. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков [Текст]/ В.А. Кожеуров. Свердловск: Металлургиздат, 1955. 164 с.
- 117. Крешов А.И. Термодинамическая активность компонентов сварочных шлаков [Текст] / А.И. Крешов, Л.П. Мойсов, Б.П. Бурылев //Автоматическая сварка. 1982. № 1. С. 72-73.
- 118. Баталии Г.И. Термодинамика жидких сплавов на основе железа [Текст] / Г.И. Баталии. Киев: Вища школа, 1982. 132 с.
- 119. Кох Б.А. Основы термодинамики металлургических процессов сварки/ Ленинград: Изд-во «Судостроение», 1975. 240 с.
- 120. Камаев Д.Н. Исследование и термодинамическое описание системы ZrO2-SiO<sub>2</sub> / Д.Н. Камаев, С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов // Известия Челябинского научного центра, вып.4 (26), 2004. С. 39...43
- 121. Верхотуров А.Д., Макиенко В.М., Строителев Д.В., Романов И.О. Получение шлаковой системы порошковой проволоки из минерального сырья дальневосточного региона [текст] // Химическая технология. 2007. № 10. с. 433–442.
- 122. Макиенко В.М., Романов И.О., Строителев Д.В., Клиндух В.Ф. Порошковая проволока для наплавки зубьев ковшей экскаваторов с использованием минерального сырья Дальневосточного региона [Текст] // Ремонт, восстановление и модернизация. 2008. № 1. С. 7…11.
- 123. Макиенко В.М., Баранов Е.М. К вопросу о переносе кислорода в оксидных расплавах в ходе электродуговых процессов восстановления тугоплавких металлов [Текст] // Технология металлов. 2008. № 12. С. 8.
- 124. Макиенко В.М., Романов И.О., Строителев Д.В. Использование

- минерального сырья в качестве основы защитных проволок [Текст] // Сборка в машиностроении, приборостроении. 2009. № 9 С. 19…20.
- 125. Макиенко В.М., Верхотуров А.Д., Строителев Д.В., Романов И.О. Методология создания сварочных материалов [Текст] // Ремонт, восстановление, модернизация. 2010. № 5 С. 36...39.
- 126. Григорьев В.М., Макиенко В.М., Соколов П.В. Анализ разрушений пружин пассажирских поездов [Текст] // Транспорт Азиатско-Тихоокеанского региона. 2015. № 1 (2,3). С. 94-97.
- 127. Макиенко В.М., Соколов П.В., Перваков Д.Г. Применение метода термодинамических расчетов для определения хода химических преобразований при электродуговом процессе сварки [Текст] // Вестник института тяги и подвижного состава. 2015. № 11. С. 31-37.
- 128. Макиенко В.М., Соколов П.В., Перваков Д.Г. Восстановление деталей и узлов подвижного состава методом электродуговой наплавки [Текст] // Транспорт Азиатско-Тихоокеанского региона. 2016. № 1 (6). С. 6-11.
- 129. Верхотуров А.Д. Создание материаловедческого центра в Дальневосточном регионе России [Текст]// Создание материалов и покрытий при комплексном использовании минерального сырья: тр. ИМ ХНЦ ДВО РАН. Владивосток: Дальнаука, 1998. С. 6...11.
- 130. Косов В.В. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов (Вторая редакция). Официальное издание [Текст] / В.В. Косов, В.Н. Лившиц, А.Г. Шахназаров. М. : Экономика, 2000. –С. 12...27.
- 131. Ковалёв В.В. Методы оценки инвестиционных проектов [Текст] / В.В. Ковалёв. М. : ИКЦ "МПС", 1997. С. 11...44.
- 132. Методические рекомендации по оценке инвестиционных проектов на железнодорожном транспорте. М.: МПС, 1998. С. 25...28.
- 133. Ефанов А.Н. Оценка экономической эффективности инвестиций и инноваций на железнодорожном транспорте [Текст] / А.Н. Ефанов, Т.П. Коваленок, А.А. Зайцев. СПб.: ПГУПС, 2001. 149 с.

# Приложение 1

#### МОРФОЛОГИЯ БРАУНИТА

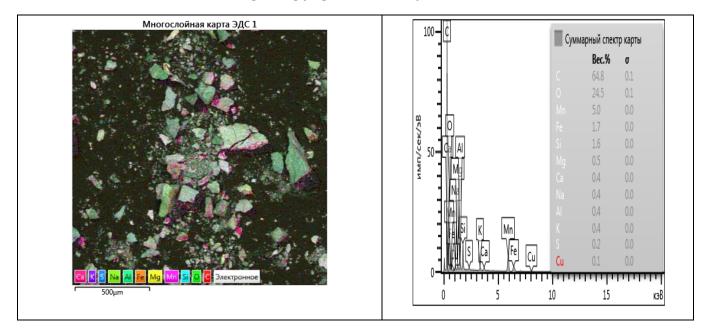


Рисунок 1 – Морфология браунита

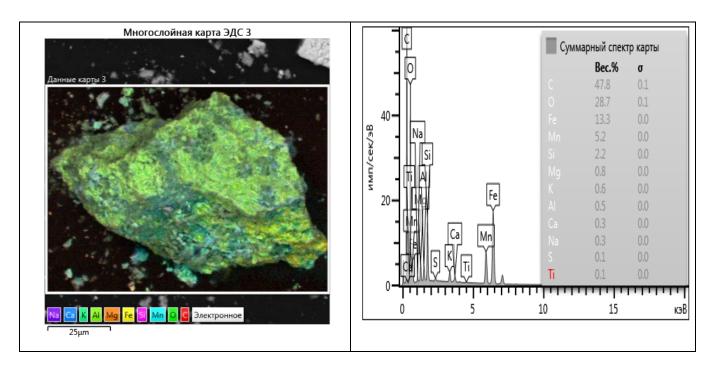


Рисунок 2 – Морфология браунита

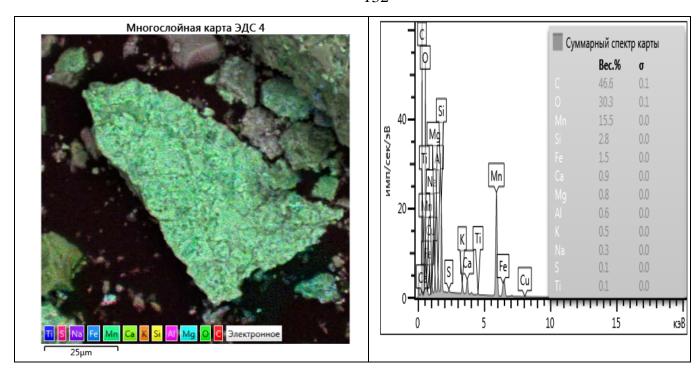


Рисунок 3 – Морфология браунита

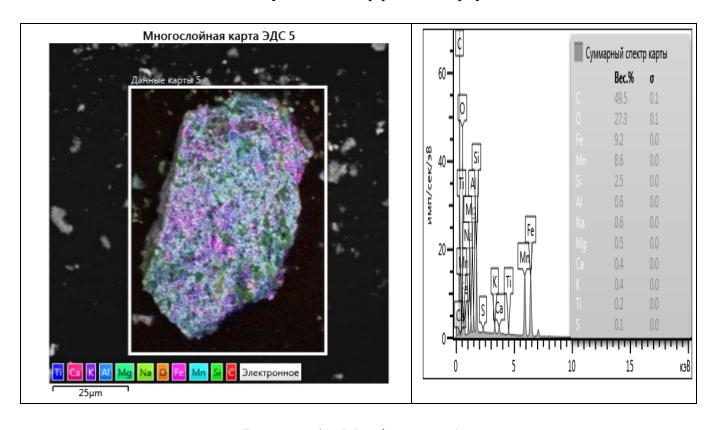


Рисунок 4 – Морфология браунита

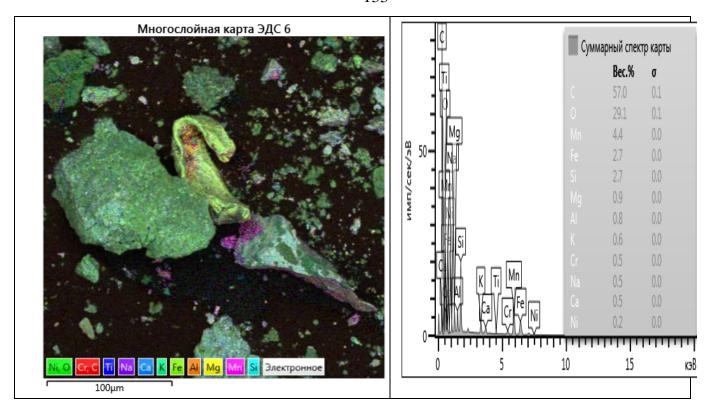


Рисунок 5 – Морфология браунита

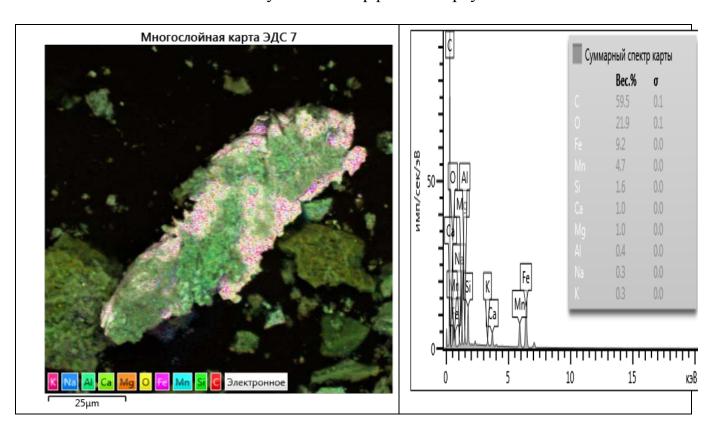


Рисунок 6 – Морфология браунита

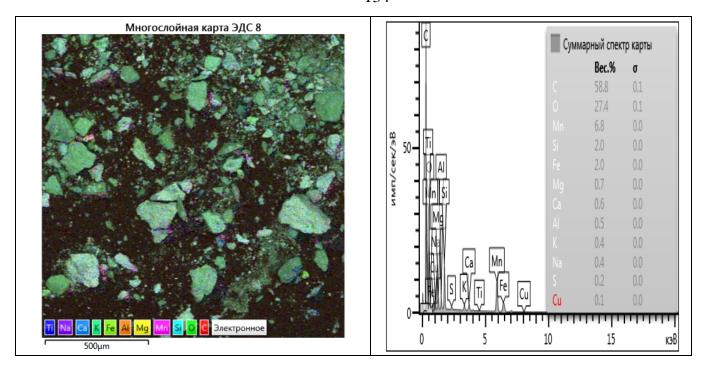


Рисунок 7 – Морфология браунита

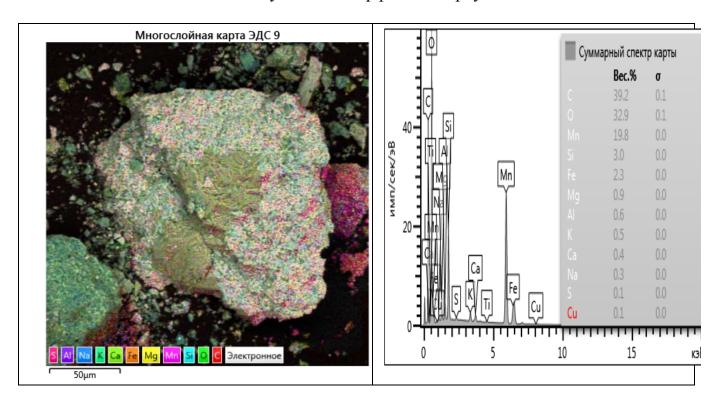


Рисунок 8 – Морфология браунита

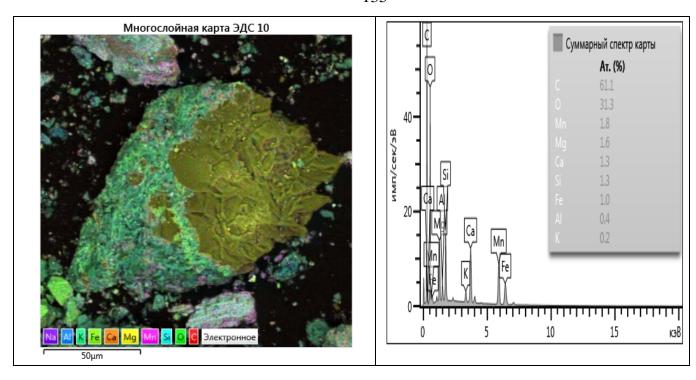


Рисунок 9 – Морфология браунита

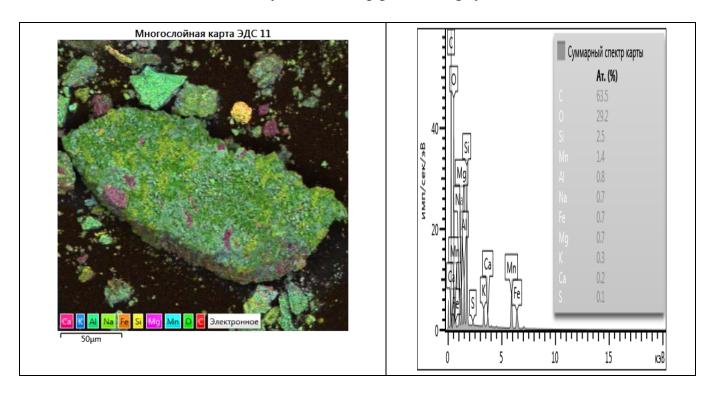


Рисунок 10 – Морфология браунита

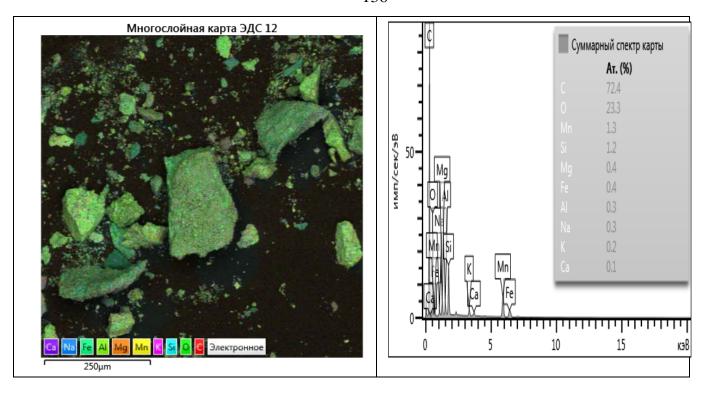


Рисунок 11 – Морфология браунита

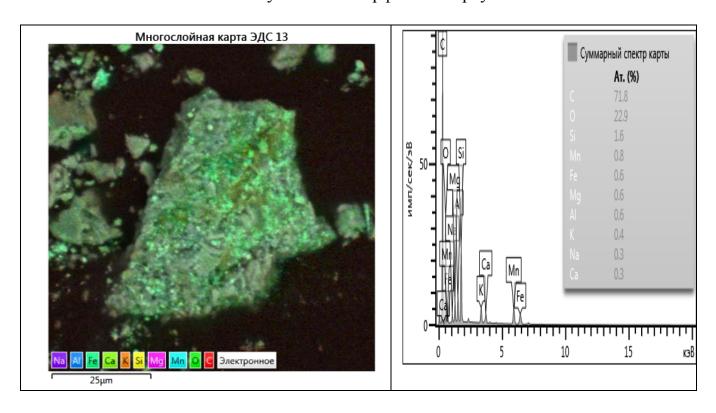


Рисунок 12 – Морфология браунита

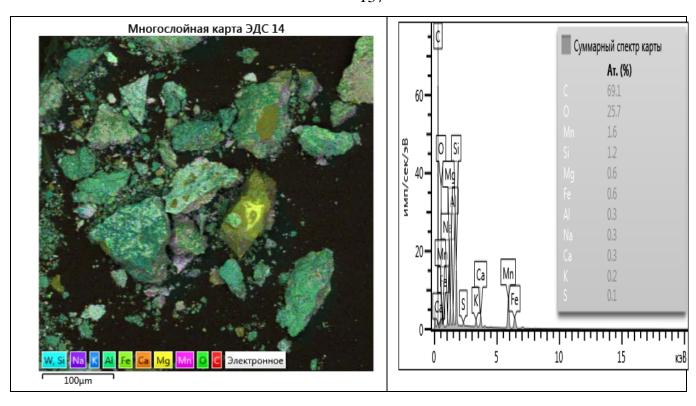


Рисунок 13 – Морфология браунита

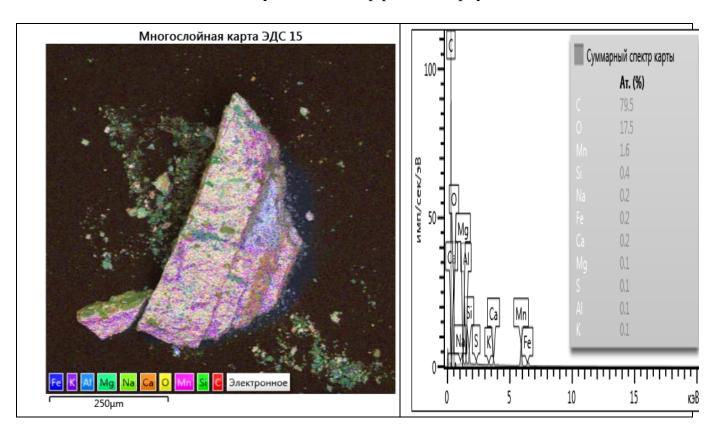


Рисунок 14 – Морфология браунита

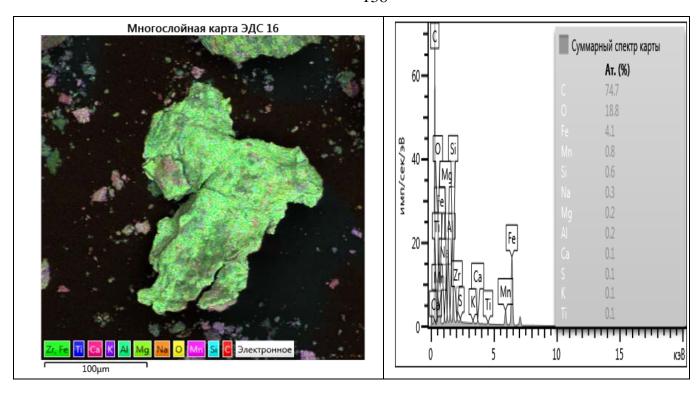


Рисунок 15 – Морфология браунита

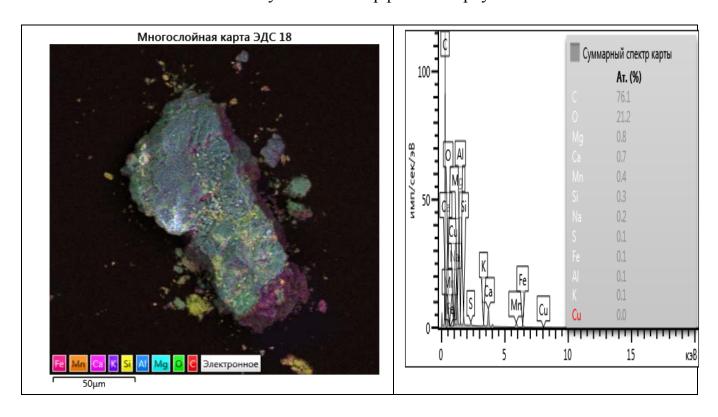


Рисунок 16 – Морфология браунита

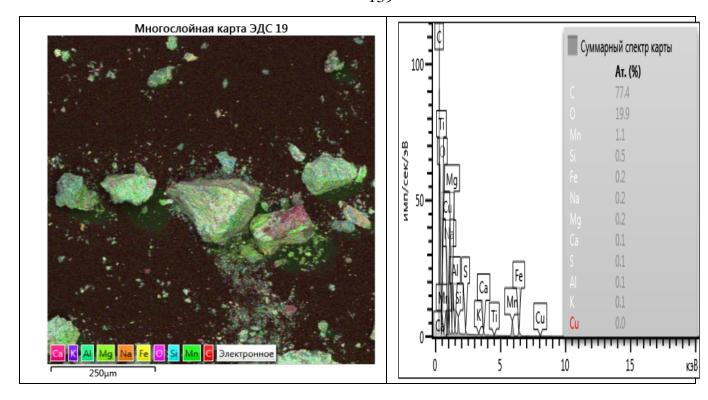


Рисунок 17 – Морфология браунита

# РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НАПЛАВОК И ШЛАКА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ ОПЫТОВ

Таблица 9 – Флюс №1, наплавка (1.1.1)

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
P	0,0224	Al	0,3173	V	-0,0004
Si	0,2236	Cr	0,0406	Cu	0,0655
Mn	0,2164	Ni	0,0583	Co	0,0216
Mo	0,0097	W	0,3206	Nb	0,0006
S	0,0261	Ti	0,0045	Zr	0,0149

### Таблица 10 – Флюс №1, шлак (1.1.1)

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
Mg	4,42204	Ca	8,78627	Cu	0,03806
Al	0,95316	Ti	0,49024	Zr	1,48689
Si	3,93393	Cr	0,08526	Nb	0,02879
P	0,08062	Mn	2,41963	W	1,61848
S	0,05367	Fe	7,75929		

### Таблица 11 – Флюс №1 и АН-22, наплавка (1.1.2)

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
P	0,0301	Al	0,4723	V	0,0011
Si	0,3451	Cr	0,0431	Cu	0,0895
Mn	0,2778	Ni	0,0507	Co	0,0078
Mo	0,0087	W	0,5040	Nb	0,0032
S	0,0348	Ti	0,0013	Zr	0,0012

#### Таблица 12 – Флюс №1 и АН-22, шлак (1.1.2)

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
Mg	4,93115	Ca	9,25262	As	0,04859
Al	6,14587	Ti	0,31559	Zr	0,88695
Si	4,69655	Cr	0,16906	Nb	0,59692
P	0,03271	Mn	1,58409	W	0,59692
S	0,04162	Fe	4,64966		
K	0,40531	Cu	0,03732		

Таблица 13 – Флюс бадделеит, наплавка

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
P	0,0351	Al	0,1943	V	0,0019
Si	0,8943	Cr	0,0590	Cu	0,1584
Mn	0,3229	Ni	0,0325	Co	-0,0686
Mo	0,0091	W	0,1244	Nb	0,0082
S	0,0195	Ti	-0,0111	Zr	0,0027

# Таблица 14 – Флюс бадделеит, шлак

Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац
(компонен	ия	(компонен	ия	(компонен	ия
т)		T)		т)	
Al	0,40548	Cr	0,03663	Rb	0,01903
Si	16,91863	Mn	0,62763	Zr	18,94235
S	0,04166	Fe	4,41382	Nb	0,16163
Ca	0,35959	Cu	0,23745	W	0,10696
Ti	0,04887	Zn	0,02125		

# Таблица 15 – Флюс шеелит, наплавка

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
P	0,0904	Al	0,4201	V	0,0044
Si	0,0207	Cr	0,0443	Cu	0,1257
Mn	0,1020	Ni	0,0704	Co	0,0445
Mo	0,0081	W	3,9625	Nb	0,0410
S	0,0482	Ti	0,0009	Zr	0,0004

# Таблица 16 – Флюс шеелит, шлак

Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац
(компонен	ия	(компонен	ия	(компонен	ия
T)		т)		т)	
Al	0,19001	Ti	0,03015	Zr	5,50210
Si	0,79127	Cr	0,04097		
P	0,33796	Mn)	0,16220		
S	0,12517	Fe	1,27962		
Ca	2,62724	Cu	0,16652		

Таблица 17 – Флюс феррохром, наплавка

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
P	0,0400	Al	0,3418	V	0,0099
Si	0,2197	Cr	0,0441	Cu	0,0845
Mn	0,1074	Ni	0,0473	Co	0,0151
Mo	0,0099	W	0,0528	Nb	0,0021
S	0,0517	Ti	0,2701	Zr	0,0130

# Таблица 18 – Флюс феррохром, шлак

Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац
(компонен	ия	(компонен	ия	(компонен	ия
T)		т)		т)	
Si	2,31748	Cr	8,22618	Zr	0,03124
S	0,05860	Fe	5,73815	Nb	0,00605
K	0,21084	Ni	0,03004	W	0,17228
Ca	0,28248	Cu	0,02057		
Ti	5,33752	Zn	0,01354		

# Таблица 19 – Флюс титаномагнетит, наплавка

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
P	0,0382	Al	0,8083	V	0,1722
Si	1,9557	Cr	12,0789	Cu	0,1337
Mn	0,6834	Ni	0,1786	Co	0,0801
Mo	0,0193	W	0,2357	Nb	0,0283
S	0,0079	Ti	3,2160	Zr	0,0090

Таблица 20 – Флюс титаномагнетит, шлак

Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац
(компонен	ия	(компонен	ия	(компонен	ИЯ
T)		T)		T)	
Al	1,10042	V	0,23090	Zn	0,02597
Si	2,53659	Cr	0,22482	Zr	0,20673
S	0,20475	Mn	0,75250	Nb	0,01109
Ca	0,65232	Fe	15,26877	W	0,03770
Ti	7,75245	Cu	0,02565		

Таблица 21 – Флюс флюорит, наплавка

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
P	0,0218	Al	0,6034	V	0,0004
Si	0,5607	Ст (хром)	0,0742	Cu	0,0590
Mn	0,3611	Ni	0,0590	Co	0,0653
Mo	0,0077	W	0,0939	Nb	0,0004
S	0,0074	Ti	0,0180	Zr	0,0049

### Таблица 22 – Флюс флюорит, шлак

Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац
(компонен	ия	(компонен	ия	(компонен	ия
T)		T)		T)	
Al	9,19084	Ca	1,23016	Cu	0,01808
Si	10,28529	Ti	0,28271	Zr	0,03777
P	0,02641	Cr	0,00990		
S	0,04116	Mn	0,24597		
K	0,82334	Fe	3,07348		

### Таблица 23 – Флюс состав 2+АН-348А, наплавка

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
P	0,0408	Al	1,2620	V	0,0020
Si	0,1523	Cr	0,4214	Cu	0,1883
Mn	0,3237	Ni	0,2682	Co	0,0786
Mo	0,0103	W	1,0995	Nb	0,0057
		Ti	0,0249	Zr	0,0064

# Таблица 24 – Флюс состав 2+АН-348А, шлак

Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац
(компонен	ия	(компонен	ия	(компонен	ия
T)		т)		т)	
Al	2,16462	Ti	0,99535	Sr	0,08317
Si	5,64367	Cr	0,18341	Zr	0,04766
S	0,05785	Mn	5,49246	Ba	0,15946
K	0,53966	Fe	4,13443	W	0,50258
Ca	3,59874	Cu	0,02473		

Таблица 25 – Флюс состав 2+АН-22, шлак

Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац
(компонен	ия	(компонен	ия	(компонен	ия
T)		т)		т)	
Si	4,94237	Ti	1,13330	Zr	0,04420
P	0,03330	Cr	0,16865	W	0,77326
S	0,05333	Mn	1,51817		
K	0,36550	Fe	3,99768		
Ca	5,22551	Cu	0,02594		

### Таблица 26 – Флюс состав 3, наплавка

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
P	0,027597	Al	1,580288	V	0,00081
Si	0,110602	Cr	0,405651	Cu	0,177997
Mn	0,175702	Ni	0,256507	Co	0,092006
Mo	0,008148	W	0,886911	Nb	0,003773
S	0,021834	Ti	0,02997	Zr	0,006844

# Таблица 27 – Флюс состав 3+АН-348А, наплавка

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
P	0,024103	Al	0,688387	V	0,000184
Si	0,148511	Cr	0,472589	Cu	0,16787
Mn	0,326468	Ni	0,231976	Co	0,100196
Mo	0,004779	W	0,737032	Nb	0,002135
S	0,014656	Ti	0,030732	Zr	0,00695

Таблица 28 – Флюс состав 3+АН-348А, шлак

Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац	Элемент	Концентрац
(компонен	ия	(компонен	ия	(компонен	ИЯ
T)		T)		т)	
Al	5,26816	Ti	1,15495	Zr	0,09315
Si	4,59217	Cr	0,14363	Nb	0,00721
S	0,05339	Mn	1,81169	Sb	0,13579
K	0,30934	Fe	3,60772	W	0,66915
Ca	6,17163	Cu	0,02788		

# ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ ФЛЮСОВ ДЛЯ НАПЛАВКИ ДЕТАЛЕЙ СТРОИТЕЛЬНО-ДОРОЖНЫХ МАШИН И ПОДВИЖНОГО СОСТАВА

Эффективность применения созданных флюсов с использованием Дальневосточного минерального сырья определялась на примере восстановления деталей железнодорожного транспорта, подвергающиеся интенсивному износу и ударным нагрузкам (захваты рельсов на звеносборочных линиях, замки, клинья, пятники, футеровки и т.д.). В этих целях выполнялся расчет себестоимость, экономической эффективности и проверка восстановленных деталей в условиях эксплуатации.

Плавлено-керамический флюс ильменито-флюоритного типа, университета лаборатории (ДВГУПС). изготавливался В Для ЭТОГО использовались стандартные флюсы АН22 и АН348А, а также минеральное сырье Дальневосточного региона в виде концентратов и отходов горнорудного производства. Следует отметить, что плавлено-керамические (с использованием стандартных флюсов) керамические флюсы И онжом готовить производственных условиях, это позволит значительно уменьшить стоимость продукции.

При расчете себестоимости затраты на материалы и другие расходы взяты в ценах на 2020 год.

### Расчёт себестоимости

Расчет себестоимость флюса включает все затраты на их производство (приобретение требуемых материалов, оплата труда работающих, отчисления на социальные нужды, амортизационные отчисления, затраты на энергию и отопление, расходы на охрану труда и технику безопасности, накладные расходы) [130–133].

Себестоимость одной тонны флюса определяется отношением общей суммы годовых расходов (E) к годовой производственной программе (V):

$$C=E/V. (1)$$

Производственная программа при односменной работе рассчитывается по формуле:

$$V = \Pi/F_{H}, \tag{2}$$

где  $\Pi$  – производительность, тонн/смену,  $F_{\scriptscriptstyle H}$  – номинальный фонд времени, дни.

Баланс рабочего времени приведен в табл. 29.

Таблица 29 – Баланс рабочего времени

Фонд времени оборудования	Значения
Производительность, тонн/смену	4,5
Продолжительность одной смены, час	8
Календарный фонд времени, дни	365
Количество неработающих дней	115
Количество рабочих дней	250

На основании данных таблицы можно провести расчёт производственной программы при односменной работе участка. Это составит:

 $V = 4.5 \cdot 250 = 1125$  TOHH.

Расходы на материалы разработанного флюса АН22ПК-ДМС, приведены в табл. 30.

Таблица 30 – Расходы на приобретение материалов для производства флюса AH22ПК-ДМС

	Массовая	Стоимость одной	Стоимость
Компонент проволоки	доля,%	тонны компонента,	изготовления одной
	доля, ⁄о	руб.	тонны флюса, руб.
Флюс АН22	20,6	120000	24720
Гранодиорит	5,8	980	56,84
Флюорит	3,7	25300	936,1
Мрамор	4,1	1250	51,25
Титаномагнетит	3,6	900	32,4
Браунит	1,2	1050	12,6
Шеелит	2,1	2800	58,8
Феррохром	28,9	44500	12860,5
Бадделеит	4,9	24000	117,6
Ферромарганец	19,6	43500	8526
Графит	5,5	22300	1226,5
Итого:	100		48598,59

Расчёт контингента работников определяется по каждой профессии и должности в списочной и явочной численности.

Списочная численность определяется по формуле, чел.:

$$\mathbf{Y}_{cn} = \mathbf{Y}_{sm} \left( 1 + \mathbf{K}_{sam} \right), \tag{3}$$

где Ч<sub>яв</sub> – явочная численность;

 $K_{\text{зам}}$  – коэффициент замещения.

Тогда:

$$K_{3am} = O/F, (4)$$

где О – продолжительность отпуска, дни; F – фонд времени, дни.

Отсюда:

$$F = F_{KAJ} - F_{H} - O, \tag{5}$$

где  $F_{\text{кал.}}$  – календарный фонд времени, дни;

 $F_{\rm H}$  – номинальный фонд времени, дни.

По данным формулам рассчитан потребный контингент работников участка для производства флюса (табл. 31).

Таблица 31 – Контингент работников участка для производства флюса

Контингент	Разряд	Явочная численность Ч <sub>яв</sub> ,	Списочная численность Ч <sub>сп</sub> ,
		чел.	чел.
Начальник участка	8	1	1,12
Инженер	4	2	1,15
Рабочие	2	2	3,35
Электрик	5	0,2	0,15
Уборщица	1	0,5	0,5

Расчёт заработной платы работников производственного участка оценивается по тарифной сетке и рассчитывается по формуле:

$$3\Pi = \mathcal{L}_{gR} \mathcal{J}_{M} 12, \tag{6}$$

где  $3_{\scriptscriptstyle M}$  – месячная заработная плата, руб.; 12 – число месяцев в году.

В состав месячной заработной платы включается месячная тарифная ставка, премия, надбавки и доплаты.

$$3_{M} = C_{M} + \Pi + H_{en} + K_{p} + \mathcal{L}_{eym} + \mathcal{L}_{cu}, \tag{7}$$

где  $C_{M}$  – месячная тарифная ставка, руб.;

 $\Pi$  – премия, руб.;

 $H_{en}$  – надбавка за выслугу лет, руб;

 $K_p$  – районный коэффициент, руб.;

Размер месячной тарифной ставки рассчитывается по формуле:

$$C_{M} = K_{m}C_{m}, \tag{8}$$

где  $K_m$  – тарифный коэффициент разряда;

 $C_{\it m}$  – тарифная ставка первого разряда, руб.

От тарифной ставки начисляются надбавки: за выслугу лет в размере -15%, доплата за вредные условия труда -12%, за совместительство -10%, премиальные -35%. Районный коэффициент составляет -30% фактического заработка, вознаграждение за выслугу лет -30%.

Годовой фонд заработной платы производственного участка приведен в табл. 32.

Таблица 32 – Годовой фонд заработной платы производственного участка

Контингент работников	Начальник цеха	Инженер	Рабочие	Электрик	Уборщица	Итого
Разряд квалифик.	8	4	2	5	1	
Тарифный коэф.	3,35	1,95	1,35	1,80	1	
Тарифная ставка, руб.	14835,20	9680,20	7657,70	7325,28	6071,20	
Вредные условия, руб.	473,23	215,65	185,93	277,10	142,56	
Выслуга лет, руб.	591,50	277,50	243,80	334,80	176,70	
Премия, руб.	1477,30	723,10	646,20	878,85	419,92	
Доплата инженеру, руб.	-	278,10	-	-	•	
Районный коэффициент, руб.	1280,50	532,10	487,30	687,60	355,10	
Выслуга лет, руб.	1280,50	554,10	867,30	767,60	451,10	
Численность, чел.	1	1	3	0,1	0,5	
Зарплата одного работника, руб.	19938,23	12260,75	10088,23	10271,23	7616,58	
Годовой фонд зарплаты, руб.	239258,76	147129	363176,28	12325,47	45699,48	807588,99

Расчёт отчислений на социальные нужды проводится по единому социальному налогу, который составляет 26,7% от фонда заработной платы труда работников цеха.

$$E_{ch} = 807588,99*26,7/100 = 215626,26$$
 руб.

Расчёт расходов на отопление проводился по формуле:

$$E_{O} = \coprod P V_{nn}, \tag{9}$$

где Ц — цена Гкал, руб; Р — расход тепла на 1 м² помещений, Гкал;  $V_{\text{пп}}$  — объем производственного помещения, м³

Продолжительность отопительного сезона составляет семь месяцев: с 15 октября по 15 мая.

$$E_{\rm O}$$
 = 1200 \*0,1\*640 \*7= 537600 руб. (год).

Расчёт расходов оплаты за электрическую энергию проводился по формуле:

$$E_{2}^{ob} = M_{O} \cdot C F_{H} \coprod_{2}, \tag{10}$$

где М<sub>О</sub>– мощность оборудования (включая освещение), кВт;

С – продолжительность смены, час.;

 $F_{H_{-}}$ рабочих дней в году;

Цэ – цена одного кВт/ч электроэнергии, руб.

$$E_{9}^{o\delta} = 60 * 8* 250 *4,55 = 546000 \text{ py}.$$

Расчёт амортизационных отчислений производился в соответствии с нормами амортизации, представленными в табл. 33.

Таблица 33 – Нормы амортизационных отчислений

Группа основных фондов	Норма амортизации, %.
Рабочее оборудование для производства флюса	5,0
Эксплуатируемое помещение со	
стенами из каменных материалов	1,2
площадью до $3500 \text{ m}^2$	

Расчёт амортизационных отчислений на полное восстановление оборудования ( $E_a^{\ o 6}$ ) проводился по формуле:

$$E_a^{o6} = C_{o6} \cdot N_a / 100, \tag{11}$$

где  $C_{\text{об}}$  – начальная стоимость оборудования, руб;

 $N_a$  – норма амортизации.

$$E_a^{ob} = 1500000*0,05 = 75000 \text{ pyb.}$$

Годовое отчисление на восстановление помещений эксплуатируемого цеха  $(E_a{}^{\hspace{1pt} \text{ ilde u}})$ :

$$E_a^{\ \text{II}} = C_{\text{II}} N_a / 100 = 2600000 * 0,012 = 31200 \text{ py} 6.$$

Расходы на охрану труда и технику безопасности рабочих цеха представлены в табл. 34.

Таблица 34 – Расходы на охрану труда и технику безопасности рабочих цеха

NC.		Расходы на одного
№	Статьи расходов	рабочего
		в год, руб.
	Средства на мероприятия по предупреждению	763,40
	случаев производственного травматизма	
1	в том числе:	
	- электротравматизм	484,60
	- другие случаи травматизма	278,80
	Средства на мероприятия	653,6
	в том числе:	
	- по уменьшению запылённости, загазованности	352,60
2	- созданию нормального температурного режима	193,70
	- приведению уровней шума и вибраций к норме и	107,30
	улучшению санитарно-бытовых условий	
	Дополнительные расходы	5053,40
	в том числе:	
3	- на молоко	3 625
	- МЫЛО	512
	- индивидуальные средства защиты	401,40
	- спецодежду	515
	Итого расход средств на одного рабочего в год, руб.	7718,40
	Общая сумма средств на охрану труда и технику	
	безопасности рабочих цеха в год, руб.	42451,20

Расчёт накладных расходов определялся в процентах к заработной плате. Размер накладных расходов представлен в табл. 35.

Таблица 35 – Накладные расходы

Статьи расходов	Размер расходов		
Статьи расходов	%	руб.	
1. На подготовку и освоение производства	11	19145,78	
2. Расходы на эксплуатацию и содержание	7	12183,68	
оборудования	/	12105,00	
3. Цеховые расходы	16	27848,40	
4. Общезаводские расходы	61	107912,55	
5. Прочие расходы	5	8702,63	
6. Итого	100	175793,03	

Для установления цены на флюс определялась величина себестоимости. При учёте себестоимости использовалась типовая группировка затрат по следующим статьям:

- сырьё и материалы;
- покупные изделия;
- электроэнергия;
- заработная плата производственных рабочих;
- дополнительная заработная плата;
- отчисления на социальные нужды;
- расходы на подготовку и освоение производства;
- расходы на содержание и эксплуатацию оборудования;
- износ инструментов и приспособлений;
- цеховые расходы;
- потери от брака;
- общезаводские расходы;
- прочие производственные расходы.

Смета на производство разработанного флюса марки АН22ПК-ДМС приведена в табл. 36.

Таблица 36 – Смета на производство флюса марки АН22ПК-ДМС

Статьи расходов	Прямые расходы, руб.	Прочие расходы, %.	Косвенные расходы, руб.	Общая сумма расходов, руб.
1. Материальные затраты	11425930	-	-	11425930
2. Электроэнергия	522000	-	-	522000
3. Годовой фонд заработной платы производственного участка	807588,99	-	-	807588,99
5. Отчисления на социальные	215626,26	-	-	215626,26
нужды				
6. Расходы на подготовку и освоение производства	19245,78	-	-	19245,78
7. Расходы на содержание и				
эксплуатацию оборудования				
7.1. Амортизационные	76000	-	-	88183,68
отчисления	-	7	12 183,68	
7.2. Прочие				
8. Цеховые расходы:				
8.1. Отчисления на				
социальные нужды	89934,17	-	-	
8.2. Расходы на отопление	12890,80	-	-	
цеха		-	-	193869,77
8.3. Амортизационные	33200			193009,77
отчисления		-	-	
8.4. Охрана труда и техника	28996,40	16	28 848,40	
безопасности	-			
8.5. Прочие				
9. Общезаводские расходы		62		108912,55
10. Прочие производственные	48000,0	5	8 902,63	56902,63
расходы				
Итого расходов				13438259,66
Себестоимость одной тонны,				35835,35
руб.				
11. Отчисление на развитие				2687651,32
производства – 20 %				
Всего расходов				16125910,98
Цена реализации одной				43002,43
тонны, руб.				

Расчеты показали, что цена реализации продукции разработанного флюса марки AH22ПК-ДМС составляет 43002,43 за тонну.

# Расчет экономической эффективности

Экономическая эффективность рассчитана условий Амурской ДЛЯ механизированной дистанции инфраструктуры - структурное подразделение эксплуатации путевых Восточной дирекции ПО машин - структурного подразделения Дирекции по эксплуатации путевых машин – структурного подразделения Центральной дирекции инфраструктуры – филиала открытого акционерного общества «Российские железные дороги». Восточная дирекция по эксплуатации путевых машин – структурное подразделение Дирекции по эксплуатации путевых машин – структурного подразделения Центральной дирекции инфраструктуры – филиала открытого акционерного общества «Российские железные дороги». Исходные данные при расчёте эффективности применения флюса АН22ПК-ДМС и стандартного АН22 приведены в табл. 37.

Таблица 37 – Исходные данные расчёта

Марка флюсов	Стоимость одной тонны флюса, руб.	Стоимость доставки одной тонны, руб.	Стоимость для потребителя, руб.
АН22ПК-ДМС	43002,43	1050	44052,43
AH 22	120000	8341	128341

В Амурской механизированной дистанции инфраструктуры - структурное подразделение Восточной дирекции по эксплуатации путевых машин структурного подразделения Дирекции по эксплуатации путевых машин структурного подразделения Центральной дирекции инфраструктуры – филиала открытого акционерного общества «Российские железные дороги». Восточная дирекция по эксплуатации путевых машин – структурное подразделение Дирекции по эксплуатации путевых машин – структурного подразделения Центральной дирекции инфраструктуры – филиала открытого акционерного «Российские общества железные дороги», ДЛЯ наплавки используется стандартный флюс АН 22 и АН348А, ежегодная потребность которого составляет 15 тонн. При использовании разработанного флюса АН22ПК-ДМС годовой составит 1264328,55 руб. Расчёт экономический эффект экономической эффективности выполнялся по формуле:

$$C_3 = N_{ul}C_{ll}, (12)$$

где  $C_3$  – ежегодные денежные затраты на приобретение флюса, руб;  $N_{uu}$  – количество приобретаемого флюса, тонн;

 $C_{U}$  – цена одной тонны (с доставкой), руб.

$$C_3 = 15 * 128341 = 1925115 \text{ py6}.$$

Экономия денежных средств составит:

1264328,55 руб.

$$\ni = C_3 - C_{3II},$$
 (13)

где Э – годовой экономический эффект, руб.;  $C_{3II}$  – ежегодные денежные затраты на использование разработанного флюса марки AH22ПК-ДМС.

$$C_{3\Pi}$$
 = 15 \* 44052,43= 660786,45 руб.  
Э= 1925115 – 660786,45= 1264328,55 руб.

По результатам технико-экономического анализа установлено, что годовой экономический эффект от внедрения разработанного флюса составляет

## Опытно-сравнительные испытания

На первом этапе проведен анализ наиболее изнашиваемых деталей подвижного состава и деталей строительно-дорожных машин, табл. 38, 39.

Таблица 38 – Характеристика и вид износа деталей строительно-дорожных машин и драг

Машина	Деталь	Материал детали	Вид износа
Гуун наааруу	Отвал	110Г13Л	ударно- абразивный
Бульдозеры	Толкающие брусья	ВСт3пс	усталостный
	Подножевая плита	ВСт3пс	то же
	Рукоять	10ХСНД	усталостный
Экскаваторы	Стрела	10ХСНД	то же
	Натяжная ось	10ХСНД	то же
	Тяга стрелы	10ХСНД	то же
	Гусеничная рама	ВСт3пс	то же
	Корпус ковша	35Л	то же
	Зубья ковша	110Г13Л	ударно- абразивный

Коромысло кови		110Г13Л	то же
	Петля днища	110Г13Л	то же
	Засов	110Г13Л	то же
	Папильонажные сваи	37XH3A	усталостный
Драги	Черпаковые рамы	10ХСНД	то же
	Дренажные черпаки	110Г13Л	ударно- гидроабразивный
Щебне очистительные машины	Футеровки	65Γ	ударно- абразивный

Таблица 39 – Характеристика деталей подвижного состава

Деталь	Величина	Материал детали	Твёрдость
1	износа 2	3	4
Корпус автосцепки: - торцевая поверхность хвостовика; - стенки отверстия для клина; - поверхности, соприкасающиеся с центрирующей балкой	Длина хвостовика СА-3, СА-3М не менее 645мм. Толщина перемычки – не менее 40 мм. Износы – от 35 мм	Сталь 15ГЛ, 20ФЛ, ГОСТ 977-88; 20ГЛ, 20Г1ФЛ, ГОСТ 22703-91; 20Л с термообработкой	Для грузовых вагонов – не менее 250 НВ; для рефрижераторных и пассажирских – не менее 450 НВ
Замок автосцепки: - замыкающая поверхность; - задняя стенка овального отверстия	26 мм до 8 мм	Сталь 15ГЛ, 20ФЛ, 20ГЛ	Для грузовых вагонов – не менее 250 НВ; для рефрижераторных и пассажирских – не менее 450 НВ
Замкодержатель: - поверхность верхнего плеча; - стенка отверстия	26 мм до 8 мм	Сталь 15Л, 20Л, 20ФЛ, 20ГЛ	-

## Окончание таблицы 39

Подпятник: - наружный бурт; - поверхность подпятника; - стенка внутреннего бурта	Не менее 11мм Не более 7 мм Не менее 7 мм	Ст3сп ГОСТ 380-94	250300 HB
Тарель	Суммарная глубина износа 815 мм	Сталь 15Л ГОСТ 977-88	300380 HB
Буксы: - стенки отверстий для шплинтов; - направляющие места для пружин	более 5 мм более 6 мм по диаметру	Сталь 15Л, 25Л, ГОСТ 977-88	-
Клин тележки (грузовые вагоны)	410 мм	Сталь 25Л, чугун СЧ25, ГОСТ 1412-85	4553 HRC

Установлено, что ряд деталей имеют низкую работоспособность вследствие интенсивного износа и ударных нагрузок. К таким деталям относятся: автосцепки, буферные тарели, центрирующие балочки, клинья, пятники, футеровки СДМ и др. В качестве детали для опытной наплавки, разработанными флюсами была выбрана футеровка СДМ.

По совмещенной диаграмме, был выбран состав шихты, обеспечивающий твердость наплавленного 47 HRC. По данным составам были изготовлены опытные партии флюсов, проведена наплавка и проведены стендовые испытания. Характеристика одного из созданных флюсов приведена в табл. 40.

Таблица 40 – Характеристика созданного флюса для наплавки деталей подвижного состава

		Твердость
Марка флюса	Назначение	наплавленного
		металла, HRC
АН22ПК-ДМС	Для наплавки углеродистых и	
	низколегированных	47
	сталей	

Для проведения сравнительных испытаний была выбрана футеровка СДМ и выполнены работы по формированию износостойкой наплавки флюсом АН22ПК-ДМС.

Фотография опытного образца восстановленной детали приведена на рис 18.



Рисунок 18 – Фотография опытного образца восстановленной деталей (футеровка).

Проведены испытания свойств, состава и структуры наплавленного слоя. Согласно результатов испытаний, свойства наплавленного металла соответствуют требованиям при наплавке.

Опытно-сравнительные испытания показали, что твердость и износостойкость восстанавливаемых деталей, наплавленных опытными образцами флюсов соответствуют документации по сварке и наплавке при ремонте деталей подвижного состава.

Опытно-сравнительные испытания показали, что твердость и износостойкость восстанавливаемых деталей, наплавленных опытными образцами флюсов соответствуют документации по сварке и наплавке при ремонте деталей подвижного состава.

Амурская механизированная дистанция инфраструктуры - структурное подразделение Восточной дирекции по эксплуатации путевых машин - структурного подразделения Дирекции по эксплуатации путевых машин – структурного подразделения Центральной дирекции инфраструктуры – филиала открытого акционерного общества «Российские железные дороги»

Восточная дирекция по эксплуатации путевых машин – структурное подразделение Дирекции по эксплуатации путевых машин – структурного подразделения Центральной дирекции инфраструктуры – филиала открытого акционерного общества «Российские железные дороги»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»

### СОГЛАСОВАНО:

Начальник Амурской механизированной дистанции инфраструктуры Восточной дирекции путсвых машин

.С. Гильгенберг

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе Дальневосточного государственного университета путей сообщения

ат.п. С.А. Кудрявцев

2020 r

2€» <u>C 3</u> 2020 г.

о проведении опытно-сравнительных испытаний износостойких наплавок изношенных поверхностей деталей строительно - дорожных машин и подвижного состава, наплавленных под флюсом АН22ПК-ДМС с компонентами шихты из минерального сырья и отходов горнорудного производства Дальневосточного региона.

Специалистами ДВГУПС с целью сравнительной оценки износостойкости и эксплуатационной надежности восстановленных деталей, проведены работы по наплавке футеровок путевых машин под флюсом АН22ПК-ДМС.

После выполненных наплавок были проведены опытно-сравнительные испытания в лаборатории ИЛ «ДВ-Материал» ДВГУПС (Заключение №920 о состоянии измерений в лаборатории, выданное Федеральным бюджетным учреждением «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Хабаровском крае и Еврейской автономной области» 05 марта 2019 г. действительно до 05 марта 2022 г.).

Испытания показали, что твердость наплавленного металла составляет 53 HRC, а коэффициент износостойкости 8.5 единиц. При этом твердость металла стандартных футеровок (сталь 65Г) составляет 30-35 HRC.

Главный инженер ПЧМ-8 Амур

Руководитель ИЛ «ДВ-Материал», д.т.н., профессор

Соискатель

С.В. Золотухин

В. М. Макиенко