

На правах рукописи



Соколов Павел Валерьевич

**РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КОНЦЕНТРАТОВ И
ОТХОДОВ ГОРНОРУДНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОРОШКОВЫХ ПРОВОЛОК**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Дальневосточном государственном университете путей сообщения»

Научный руководитель - **Макиенко Виктор Михайлович**, доктор технических наук, профессор.

Официальные оппоненты: **Гордиенко Павел Сергеевич**, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, заведующий лабораторией защитных покрытий и морских коррозий, Федерального государственного бюджетного учреждения науки, Института химии ДВО РАН.

Гостищев Виктор Владимирович
кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Конструкционные и инструментальные материалы», Федерального государственного бюджетного учреждения науки, Института материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт машиноведения и металлургии, ДВО РАН, г. Комсомольск-на-Амуре

Защита состоится «23» декабря 2016 г. в 13-00 часов на заседании диссертационного совета Д212.092.01 в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «КнАГТУ») по адресу 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд. 201 корпус 3. Факс: (4217) 536150; e-mail: mdsov@knastu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета и на официальном сайте организации по адресу: https://sovet.knastu.ru/diss_defense/show/65

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Пронин Александр Иннокентьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Создание новых сварочно-наплавочных материалов, обладающих высокими технологическими свойствами, является важной народно-хозяйственной задачей, так как сварочное производство является одним из ключевых направлений развития промышленности. Производство таких материалов связано с большими затратами, так как используются дорогостоящие компоненты. В то же время в Дальневосточном регионе имеются большие запасы минерального сырья, в том числе отходов горнорудного производства, использование которых позволит значительно снизить затраты на их получение. Например, по данным Хабаровского научного центра ДВО РАН ильменитовый концентрат месторождений Тугуро-Чумиканского района содержит TiO_2 – 46,28%.

Важным для экономики Дальнего Востока является организация предприятий по производству сварочно-наплавочных материалов, территориально приближенных к добыче минерального сырья, что позволит уменьшить себестоимость продукции, а также создать дополнительные рабочие места. Несмотря на многообразие способов сварки и наплавки, наиболее перспективным направлением является механизированная сварка и наплавка порошковыми проволоками, поэтому данная работа посвящена разработке наплавочных порошковых проволок, обладающих высокими сварочно-технологическими свойствами, на основе концентратов и отходов горнорудного производства Дальневосточного региона. Данный путь имеет большое преимущество в экологическом и экономическом плане в виду того, что за время работы предприятий горнорудного комплекса образовалось огромное количество отходов, в которых содержится достаточное количество дорогостоящих химических элементов таких как вольфрам, бор, титан, цирконий, необходимых для получения сварочных материалов высокого качества.

Работа выполнена в соответствии с концепцией социального и экономического развития Хабаровского края до 2025 года («О приоритетном направлении развития минерально-сырьевой базы региона»).

Цель работы – создание наплавочных порошковых проволок ильменито-карбонатно-флюоритного типа, обеспечивающих высокие механические и эксплуатационные свойства наплавленного металла на основе концентратов и отходов горнорудного производства Дальневосточного региона.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- выполнить анализ минерально-сырьевой базы Дальневосточного региона;
- выполнить термодинамический расчет с целью определения возможных химических реакций в шлаковых системах при электродуговом процессе;

- выполнить исследования по восстановлению элементов титаномagnetитовых шлихов и датолитового концентрата с использованием электродугового и электрошлакового процессов;
- на основе экспериментальных исследований разработать новую шлаковую систему ильменито-карбонатно-флюоритного типа с использованием концентратов и отходов горнорудного производства, обеспечивающую высокое качество наплавленного металла;
- провести экспериментальные исследования по разработке наплавочных порошковых проволок на основе полученной шлаковой системы и установить зависимости влияния состава шихты на требуемые свойства формируемых покрытий;
- исследовать структуру и свойства формируемых покрытий при наплавке разработанными порошковыми проволоками;
- провести опытно-сравнительные испытания полученных порошковых проволок в условиях эксплуатации.

Научная новизна работы:

- на основе термодинамического расчета и анализа физико-химических процессов показана возможность распада концентратов, содержащихся в исходном сырье, при электродуговом процессе, приводящая к восстановлению легирующих элементов и выделению двуокиси углерода и других веществ. Установлено, что восстановление титана и бора происходит при температуре от 5700 до 6300 К, однако при взаимодействии с углеродом наблюдается смещение в сторону более низких температур (2300–2400 К), что подтверждено экспериментально при электрошлаковом и электродуговом процессах;
- выявлены закономерности восстановления титана и бора из титаномagnetитового шлиха и датолитового концентрата при комплексном использовании минерального сырья с использованием электродугового и электрошлакового процессов. Максимальное содержание титана в наплавленном металле 0,41 % достигается при соотношении титаномagnetитового шлиха к графиту 8 к 2 соответственно. Максимальное содержание бора в наплавленном металле 0,022 % достигается при соотношении датолитового концентрата к графиту 9 к 1 соответственно;
- получены уравнения регрессии и построены диаграммы, позволяющие прогнозировать состав шихты порошковых проволок в зависимости от требуемых свойств формируемых покрытий (твердость, износостойкость и ударная вязкость);
- обоснована возможность применения отходов предприятий горнорудного производства для создания сварочно-наплавочных материалов. Установлено, что разработанные порошковые проволоки не уступают аналогам по сварочно-технологическим характеристикам, при этом их стоимость на 30 % ниже типовых.

Практическая значимость работы:

1. Разработана шлаковая система ильменито-карбонатно-флюоритного типа на основе Дальневосточного минерального сырья, обеспечивающая высокие сварочно-технологические свойства (возбуждение, стабильность и эластичность горения дуги, отделение шлаковой корки) и качество формируемых покрытий (минимальная пористость и зернистость) за счет оптимального сочетания компонентов в составе шихты: гранодиорит – 8%; флюорит – 5%; мрамор – 37 %; бадделеит – 1 %; ферромарганец – 10 %; ферросилиций – 7 %; титаномагнетитовый шлик – 27,5 %; датолитовый концентрат – 4,5 %;

2. На основе разработанной шлаковой системы получены порошковые проволоки ильменито-карбонатно-флюоритного типа из концентратов и отходов горнорудного производства Дальневосточного региона для восстановления деталей подвижного состава следующих марок:

– ПП-Нп-40ХГ-Т-С-2,8 – обеспечивающая твердость наплавленного металла 350 НВ при ударной вязкости 47 Дж/см². Состав шихты порошковой проволоки: гранодиорит – 2,4 %; флюорит – 1,5 %; мрамор – 11,1 %; бадделеит – 0,3 %; ферромарганец – 38 %; ферросилиций – 2,1 %; титаномагнетитовый шлик – 8,25 %; датолитовый концентрат – 1,35 %; графит – 3 %; феррохром – 32 %;

– ПП-Нп-130ХГ-Т-С-2,8 – обеспечивающая твердость наплавленного металла 500 НВ при ударной вязкости 30 Дж/см². Состав шихты порошковой проволоки: гранодиорит – 2,4 %; флюорит – 1,5 %; мрамор – 11,1 %; бадделеит – 0,3 %; ферромарганец – 32 %; ферросилиций – 2,1 %; титаномагнетитовый шлик – 8,25 %; датолитовый концентрат – 1,35 %; графит – 13 %; феррохром – 28 %.

3. Проведены опытно сравнительные испытания полученных порошковых проволок в условиях эксплуатации (вагонно-ремонтное депо Хабаровск, АО «ВРК-1»), что подтверждено актом о проведении опытно-сравнительных испытаний.

4. Разработана программа ЭВМ для расчета регрессионных зависимостей и построения диаграмм «состав-свойства» на симплексной решётке четвертого порядка, позволяющая сократить время статистической обработки данных, полученных при проведении экспериментальных исследований по созданию порошковых проволок. (Св-во № 2016618684 от 05.08.2016).

На защиту выносятся:

1. Комплексное исследование по разработке наплавочных материалов из концентратов и отходов Дальневосточного региона;

2. Результаты термодинамического расчета и анализа физико-химических процессов в исследуемой шлаковой системе;

3. Результаты разработки и исследований шлаковой системы и наплавочных порошковых проволок ильменито-карбонатно-флюоритного типа обеспечивающие высокие сварочно-технологические свойства;

4. Математические зависимости и диаграммы позволяющие прогнозировать состав шихты порошковых проволок в зависимости от требуемых свойств формируемых покрытий (твёрдость, износостойкость и ударная вязкость).

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием известных теоретических разработок и современных методов определения состава, структуры и свойств материала в аттестованных лабораториях, данными, полученными автором в результате экспериментальных исследований, а также положительными результатами стендовых и эксплуатационных испытаний.

Апробация работы. Основные результаты исследований были представлены: на молодежном форуме «Интеллектуальный потенциал молодежи – Дальневосточному региону. 70-летию Великой Победы посвящается» (Хабаровск, 21–23 апреля 2015 г.); международном симпозиуме «Наука. Инновации. Техника и технологии: проблемы, достижения и перспективы» (Комсомольск-на-Амуре, 12–16 мая 2015 г.); седьмой международной научно-практической конференции «Транспортная инфраструктура Сибирского региона» (Иркутск, 29 марта – 1 апреля 2016 г.); международной научно-практической конференции «Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика» (Санкт-Петербург, 14–15 апреля 2016 г.); всероссийской научно-практической конференции творческой молодежи с международным участием «Научно-техническое и социально-экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке» (Хабаровск, 20—22 апреля 2016 г.); VI всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых «Проблемы комплексного освоения георесурсов» (Хабаровск, 5 – 7 октября 2016 г.).

Публикации.

Основное содержание диссертации опубликовано в 11 научных работах, в числе которых 3 статьи в периодических журналах перечня ВАК. Получено одно свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Поданы две заявки для оформления патентов.

Личный вклад автора состоит в постановке задач, выполнении основного объема исследований, интерпретации научных положений и выводов. Материалы диссертации являются результатом исследований, выполненных при непосредственном участии автора в лабораторных исследованиях, проводимых в Дальневосточном государственном университете путей сообщения, Тихоокеанском государственном университете, Институтах материаловедения, химии и водных проблем ДВО РАН.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложений. Содержит 155 страниц основного текста, включая 81 таблицу, 78 рисунков и список литературы из 146 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность научных исследований, сформулирована цель и определены задачи работы. Показана научная новизна, практическая значимость и апробация полученных результатов.

В первой главе проведен аналитический обзор современного состояния вопроса создания порошковых проволок, показаны особенности металлургических и физико-химических процессов при производстве сварочно-наплавочных работ порошковыми проволоками, а также проведен обзор минерального сырья, используемого при производстве сварочно-наплавочных материалов.

Анализ литературы показал, что объем применения порошковых проволок в производстве сварочно-наплавочных работ постоянно возрастает. Это обусловлено рядом преимуществ по сравнению с покрытыми электродами и проволокой сплошного сечения (возможность легирования наплавленного металла, высокая производительность, экономичность процесса сварки и другие). Кроме того, возрастающие требования к механическим и эксплуатационным свойствам формируемых покрытий требуют использования большого объема дорогостоящих компонентов при производстве сварочно-наплавочных материалов, поэтому применение недорогого сырья в виде концентратов и отходов горнорудного производства является перспективным в данном направлении.

Особый вклад в исследование и разработку самозащитных порошковых проволок внесли такие учёные как В.Н. Шлепаков, И.И. Фрумин, А.М. Суптель, А.А. Ерохин, И.К. Походня, И.П. Браверман, И.С. Иоффе, А.Н. Марчук, Л.Н. Орлов, А.Н. Юштин, С.А. Супрун, Л.П. Мойсов, В.М. Макиенко и др. Ими разработаны составы порошковых проволок рутилового, рутил-органического, карбонатно-флюоритного, рутил-карбонатно-флюоритного, флюоритно и других типов.

В ходе анализа литературы установлено, что при производстве сварочно-наплавочных работ порошковыми проволоками карбонатно-флюоритного типа склонность к образованию пор в наплавленном металле минимальна, а состав шихты обеспечивает высокие сварочно-технологические свойства дугового процесса и механические свойства наплавленного металла. Однако на окислительно-восстановительные реакции влияет наличие в шихте карбонатов, повышающих потери углерода, марганца, кремния, хрома и других элементов на угар.

Порошковая проволока ильменито-карбонатно-флюоритного типа имеет ряд преимуществ по сравнению с карбонатно-флюоритной: менее дефицитные компоненты, хорошая стабильность горения дуги, возможность сварки на переменном токе, высокая стойкость против образования пор, низкая токсичность.

Особенностью металлургических процессов при производстве сварочно-наплавочных работ является протекание их в небольших объемах

жидкого металла при более высоких температурах за короткое время. При электродуговом процессе температура сварочной ванны составляет порядка 2000-2600°C. В сварочной ванне за короткий промежуток времени при воздействии дуги интенсивно протекают окислительно-восстановительные реакции в результате взаимодействия тройной системы, состоящей из жидкого металла, шлака и защитной атмосферы.

При создании сварочных материалов важным является подбор шлаковых систем, которые делятся на 4 группы: кислотные (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3); основные (CaO , MgO , MnO , FeO , Na_2O , K_2O); амфотерные (Al_2O_3 , Fe_2O_3); нейтральные (CaF_2 , NaF , KCl , NaCl). При большом содержании в шлаке кислых оксидов основные окислы будут стремиться к образованию силикатов или алюмосиликатов, а активность их будет уменьшаться. Если в шлаке имеет место избыток основных окислов, то кислые окислы будут образовывать соли, в то время как основные вступать в химическую реакцию с металлом. При наличии в шлаке большого количества кислых окислов амфотерные окислы проявляют себя как основные. Поэтому разработка шлаковых систем на основе многокомпонентных минеральных ассоциаций требует особого подхода, учитывающего все особенности электродугового процесса.

В данной работе для создания сварочных материалов используется метод, основанный на экспериментальных исследованиях и изучении физико-химических свойств, учитывающий все особенности сварочных процессов.

Во второй главе приведены методологическая схема (рис. 1) и алгоритм получения порошковой проволоки на основе концентратов и отходов горнорудного производства. Представлена методика экспериментальных исследований, дано описание оборудования, методов исследования, а также материалов, используемых при создании порошковых проволок. Приведены результаты анализа фазового и химического составов используемых материалов. Дополнительно были проведены исследования по обогащению титаномагнетитового шлиха как компонента шихты порошковой проволоки в целях определения влияния на свойства формируемых покрытий.

Создание порошковых проволок производилось по методологической схеме, основой которой является установление зависимости влияния состава, структуры и технологии на свойства формируемых покрытий. Методологическая схема включает в себя: методику выбора материалов; анализ минерального сырья; термодинамический расчет; исследования состава, структуры и свойств материалов; производственные испытания. Алгоритм выбора минерального сырья включает сварочно-технологические требования, требования к свойствам формируемых покрытий, экономические и экологические аспекты.

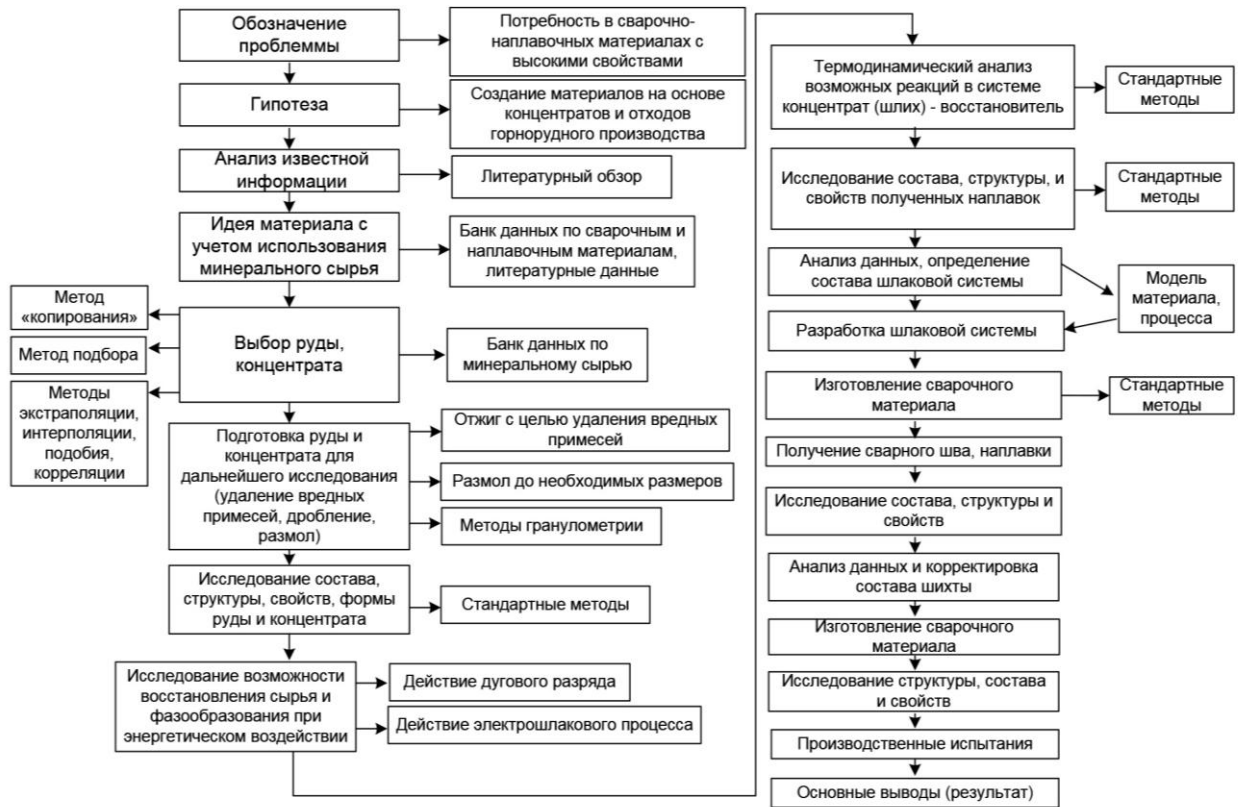


Рис. 1. Методологическая схема создания сварочных материалов

При проведении экспериментальных исследований использовалась методика планирования экспериментов основана на экспериментально-статистических методах, целью которых является установление зависимостей влияния соотношения массовых долей компонентов шихты на структуру и свойства формируемых покрытий, а так же определение оптимальных интервалов варьирования компонентов с позиции достижения требуемых свойств наплавленного металла. Модель объекта исследования представлялась в виде расчетной модели (рис. 2).

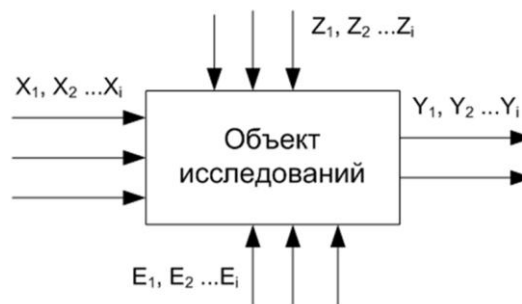


Рис. 2. Расчетная модель объекта исследования

При планировании эксперимента и опираясь на результаты предварительных экспериментов определялись входные (X_1, X_2, X_i) и выходные параметры (Y_1, Y_2, Y_i), являющиеся объектами оптимизации. Кроме этого, учитывалось влияние управляемых (Z_1, Z_2, Z_i) и неуправляемых (E_1, E_2, E_i) факторов. Для получения уравнений регрессии системы с тремя входными параметрами уравнение полинома имеет следующий вид (1).

$$\begin{aligned} y = & \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \\ & + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \delta_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 + \delta_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 + \\ & + \delta_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{1233} x_1 x_2 x_3^2 \end{aligned} \quad (1)$$

где β_i — коэффициенты полинома

При оценке коэффициентов полинома используются зависимости (2):

$$\begin{aligned} \beta_1=y_1; \beta_2=y_2; \beta_3=y_3; y_{12}=2,25(3y_{112}-3y_{122}-y_1+y_2); \beta_{12}=2,25(y_{112}+y_{122}-y_1-y_2); \\ y_{13}=2,25(3y_{113}-y_{133}-y_1+y_3); \beta_{13}=2,25(y_{113}+y_{133}-y_1-y_3); \\ y_{23}=2,25(3y_{223}-3y_{233}-y_2+y_3); \beta_{23}=2,25(y_{223}+y_{233}-y_2-y_3); \\ \beta_{123}=27y_{123}-6,75(y_{112}+y_{122}+y_{133}+y_{223}+y_{233})+4,5(y_1+y_2+y_3). \end{aligned} \quad (2)$$

где $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$ - содержание компонентов смеси; y_1, y_2, y_3, y_{123} и т.д. – значения откликов системы в узлах симплексной решётки, которые определялись в результате экспериментальных исследований.

По результатам полученных значений откликов получали математические зависимости, и на основании этих зависимостей строили диаграммы влияния состава шихты на свойства формируемых покрытий.

Результаты исследования фазового и химического состава титаномagnetитового шлиха приморского края с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800HS и рентгеновского дифрактометра MiniFlex II Rigaku показали наличие ильменита FeTiO_3 -22,57% (рис. 3).

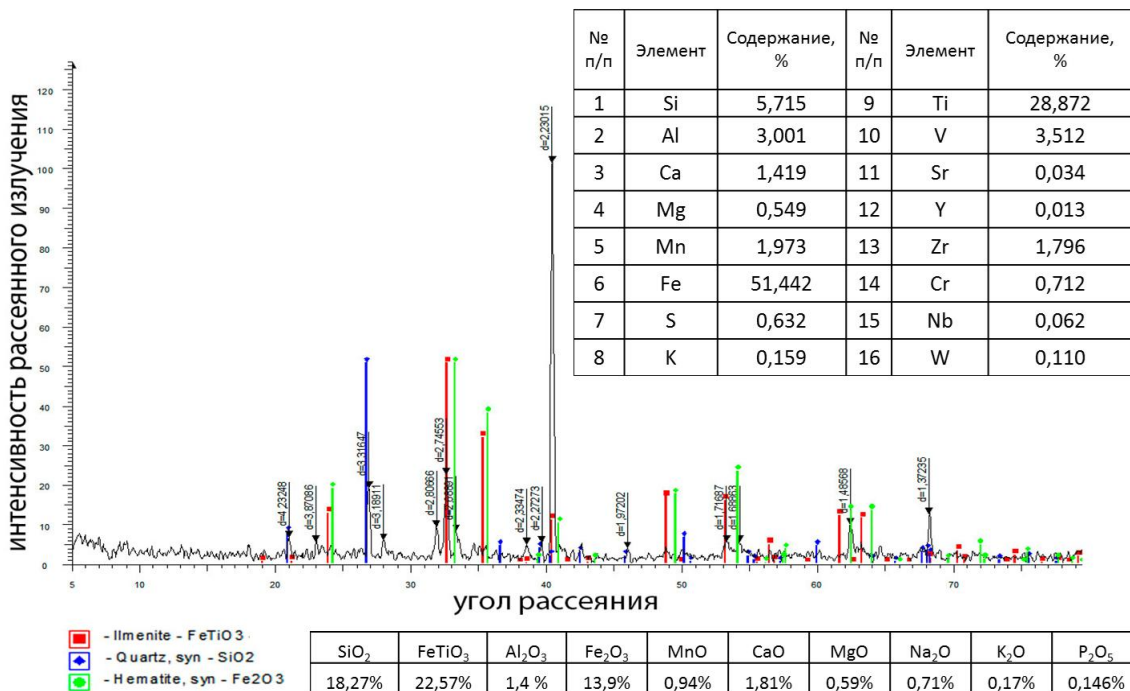


Рис. 3. Результаты исследования титаномагнетитового шлиха

Исследованиями датолитового концентрата на рентгеновском дифрактометре MiniFlex II Rigaku установлено наличие фазы $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ и B_2O_3 содержащих бор (рис. 4), (что подтверждается сертификатом объединения «БОР МСС»).

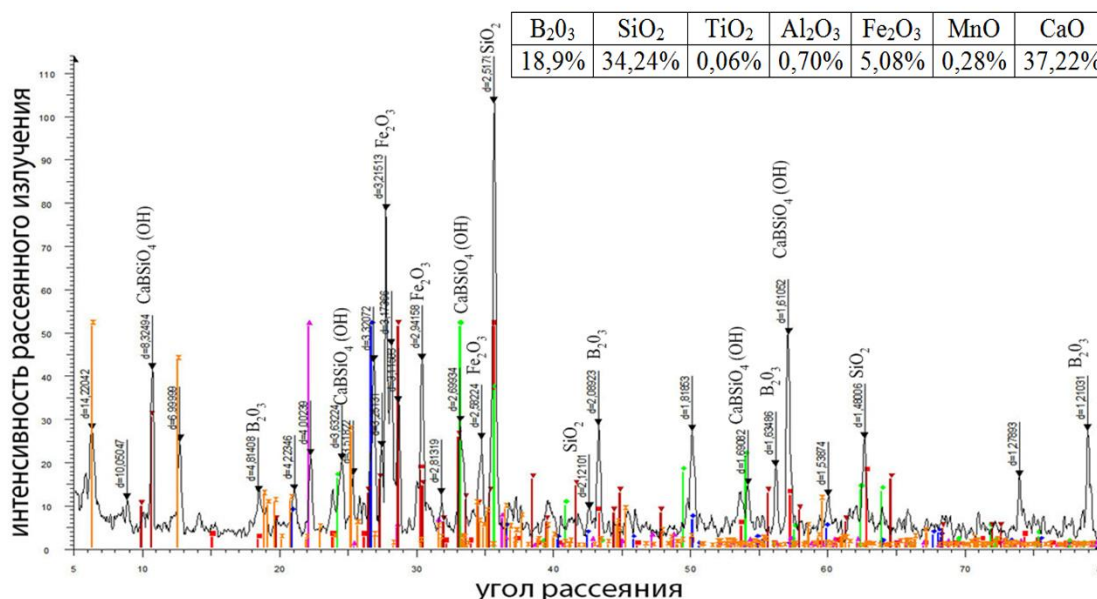


Рис. 4. Результаты исследования датолитового концентрата

В результате проведенных исследований по обогащению титаномагнетитового шлиха были выделены четыре фракции, основными компонентами которых являются: ильменит (FeTiO_3); лейкоксен ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$); магнетит (Fe_3O_4); циркон (ZrSiO_4). Анализом фазового и химического составов установлено, что содержание титана в ильмените составляет 32%.

В третьей главе дано обоснование выбора компонентов шихты, выполнен термодинамический расчет возможных реакций. Проведены предварительные эксперименты по исследованию физико-химических процессов при воздействии дуги и электрошлакового переплава на минеральное сырье и определены закономерности перехода легирующих элементов исследуемого сырья в наплавленный металл, проведены экспериментальные исследования по созданию шлаковой системы.

Для выбора компонентов шлаковой системы ильменито-карбонатно-флюоритного типа использовался банк данных научно-исследовательских институтов ДВО РАН, данные литературных источников и результаты исследований фазового и химического составов концентратов и отходов горнорудного производства и горно-обогатительных комбинатов Дальнего Востока.

В качестве эталона была выбрана порошковая проволока для наплавки деталей подвижного состава карбонатно-флюоритного типа марки ПП-ПМС-1. По результатам исследования минерального сырья Дальневосточного региона были определены основные компоненты шлаковой системы ильменито-карбонатно-флюоритного типа, за основу которой были взяты

следующие компоненты: флюорит; гранодиорит; мрамор; бадделеит; титаномагнетитовый шлик; датолититовый концентрат. В качестве раскислителей используются ферромарганец и ферросилиций, (табл. 1).

Таблица 1

Компоненты шлаковой системы ильменито-карбонатно-флюоритного типа

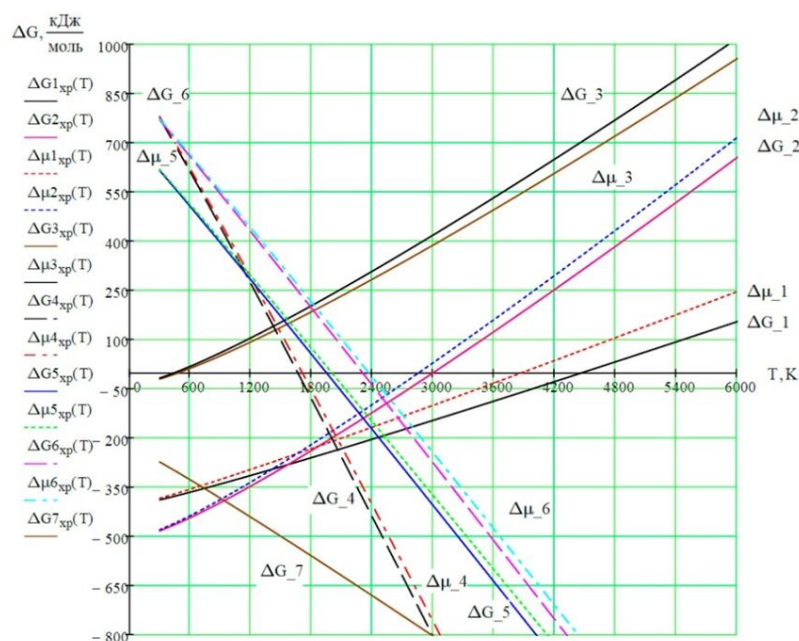
Наименование компонента	Химический состав, масс. %
Флюорит	92-CaF ₂ ; 2,5-SiO ₂ ; 2,5-CaO; 0,2-SO ₃ ; 0,06-P ₂ O ₅
Гранодиорит	63-SiO ₂ ; 16-Al ₂ O ₃ ; 5,49-Fe ₂ O ₃ ; 5,1-CaO; 4,28-K ₂ O; 3,3-Na ₂ O; 0,06-SO ₃ ; 0,07-P ₂ O ₅
Мрамор	98-CaCO ₃ ; 0,15-SiO ₂ ; 0,63-MgO; 0,07-Fe ₂ O ₃ ;
Бадделеит	46,6-SiO ₂ ; 48,3-ZrO ₂ ; 2,1-WO ₃ ; 0,08-SO ₃ ; 0,06-P ₂ O ₅
Ферромарганец	64,0-Mn; 2,0-Si; 0,5-C
Ферросилиций	46,0-Si; 0,7-Mn
Титаномагнетитовый шлик	22,57- FeTiO ₃ ; 18,27-SiO ₂ ; 1,41-Al ₂ O ₃ ; 13,97-Fe ₂ O ₃ ; 0,94-MnO; 1,81-CaO
Датолитовый концентрат	18,9-B ₂ O ₃ ; 34,24-SiO ₂ ; 0,06-TiO ₂ ; 0,70-Al ₂ O ₃ ; 5,08-Fe ₂ O ₃ ; 0,28-MnO; 37,22-CaO

Основными компонентами данной шлаковой системы являются концентраты и отходы горнорудного производства Дальневосточного региона.

В отличие от эталонной, данная шлаковая система содержит титаномагнетитовый шлик и датолититовый концентрат. Ильменит (FeTiO₃) содержащийся в титаномагнетитовом шлике, является важной составляющей шихты как шлакообразующая и стабилизирующая часть. Кроме того, ильменит способствует повышению сварочно-технологических свойств. Бор, содержащийся в датолитовом концентрате способствует повышению механических свойств вследствие образования боридов и измельчения зерна.

Флюорит придает шлаку необходимую вязкость, а также снижает содержание водорода в наплавленном металле. Кроме того, в состав шлаковой системы входят мрамор, гранодиорит, бадделеит, ферромарганец и ферросилиций. У мрамора основная функция при электродуговом процессе это обеспечение газовой защиты. Бадделеит, содержащий оксид циркония (ZrO₂), способствует измельчению зерна. Ферромарганец и ферросилиций добавляются в шихту в качестве раскислителей и легирующих компонентов в целях повышения механических свойств.

Термодинамический расчет позволил оценить ход химических реакций в исследуемой шлаковой системе при электродуговом процессе (рис. 5).



1. $2/3\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al} = \text{B} + \text{Al}_2\text{O}_3$
2. $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$
3. $\text{ZrO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Zr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$
4. $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{B} + 3\text{CO}$
5. $\text{TiO}_2 + 2\text{C} = \text{Ti} + 2\text{CO}$
6. $1/2\text{ZrO}_2 + 2\text{C} = 1/2\text{Zr} + 2\text{CO}$
7. $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$

Рис. 5. Изменение свободной энергии Гиббса и химического потенциала от температуры для оксидов бора, титана и циркония при взаимодействии с углеродом и алюминием

Термодинамический расчет показал, что процесс восстановления элементов анализируемой системы без учета мольных долей происходит в диапазоне температур от 2500 до 7000 К. В то же время при взаимодействии оксидов с такими элементами как углерод и алюминий, которые являются восстановителями, процесс восстановления смещается в область более низких температур, (рис. 5). Так же можно сделать вывод, что данная шлаковая система способствует восстановлению циркония, титана, бора и других легирующих элементов из шихты в наплавленный металл.

Исследования по восстановлению элементов титаномагнетитового шлиха и датолитового концентрата с использованием электродугового и электрошлакового процессов показали, что титан и бор восстанавливаются электродуговым и электрошлаковым процессами. Максимальная концентрация титана в наплавленном металле составляет 0,41 %, бора 0,022%.

На следующем этапе в соответствии с методикой исследований проводились экспериментальные исследования по созданию шлаковой системы, обеспечивающей высокое качество наплавленного металла и высокие сварочно-технологические характеристики. Для этого на основе модели (рис.2) была разработана расчетная модель исследования влияния входных параметров на критерии работоспособности шлаковой системы, в которой в качестве входных параметров (X_1, X_2, X_3) были выбраны титаномагнетитовый шлик, флюорит и датолитовый концентрат, а в качестве выходных параметров (Y_1, Y_2, Y_3) пористость, зернистость и коэффициент потерь электродного материала. На основе полученных в результате эксперимента данных строились регрессионные зависимости:

для пористости (y_n):

$$y_n = 15,61x_2 + 7,25x_3 + 13,48x_1x_3 - 37,12x_2x_3 + 31,36x_1x_2(x_1 - x_2) - 89,06x_2x_3(x_2 - x_3) - 190,7x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 25,01x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 82,34x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 657,4x_1^2x_2x_3 + 144,3x_1x_2x_3^2;$$

для коэффициента потерь ($y_{\text{кпот}}$):

$$y_{\text{кпот}} = 0,35x_1 + 0,22x_2 + 0,33x_3 + 0,3x_1x_2 - 0,6x_1x_3 - 1,25x_1x_2(x_1 - x_2) - 1,2x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 0,48x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 0,45x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 0,82x_1^2x_2x_3 - 9,22x_1x_2^2x_3 + 5,89x_1x_2x_3^2;$$

для зернистости (y_3):

$$y_3 = 12x_1 + 11x_2 + 11x_3 - 2x_1x_2 - 2x_1x_3 + x_2x_3 - 8x_1x_2(x_1 - x_2) + 2,66x_1x_3(x_1 - x_3) - 5,3x_2x_3(x_2 - x_3) + x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 8x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 10,66x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 2,66x_1x_2^2x_3 + 2,66x_1x_2x_3^2.$$

По полученным зависимостям строились диаграммы влияния соотношения компонентов шихты на критерии работоспособности шлаковой системы. Из совмещенной диаграммы (рис. 6) следует, что максимальная работоспособность шлаковой системы порошковой проволоки находится при следующем составе шихты: гранодиорит – 8%; флюорит – 5%; мрамор – 37%; бадделейт – 1%; ферромарганец – 10%; ферросилиций – 7%; титаномagnetитовый шликс – 27,5%; датолитовый концентрат – 4,5%.

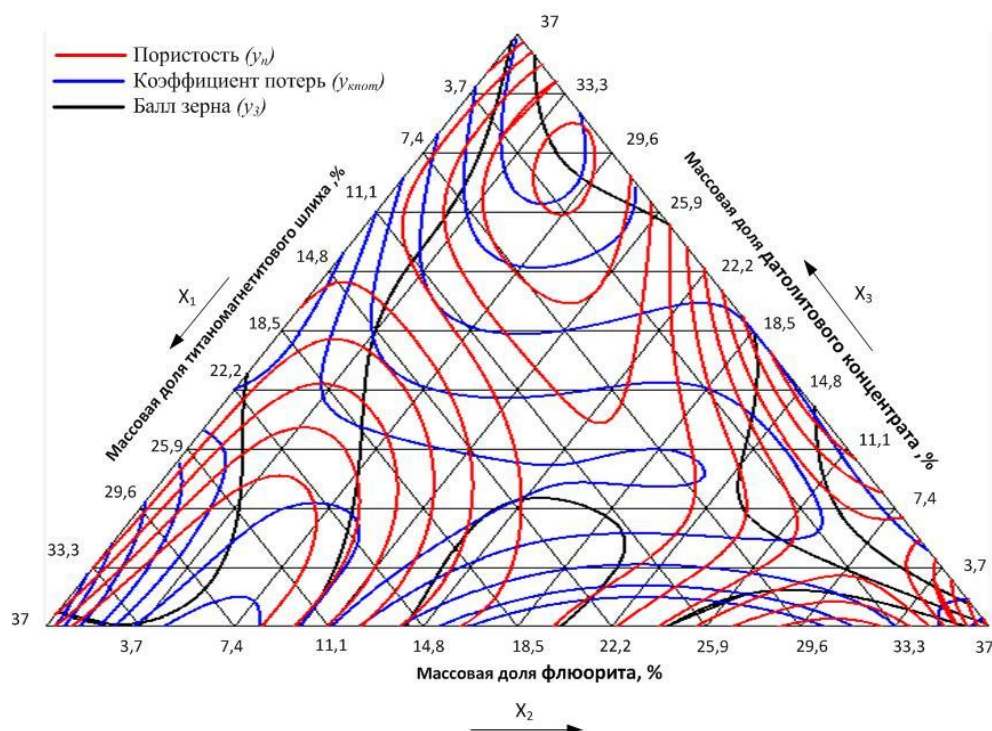


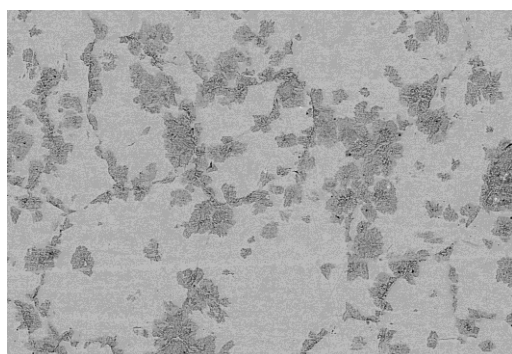
Рис. 6. Совмещенная диаграмма влияния соотношения компонентов шихты на критерии работоспособности шлаковой системы

Далее производилась опытная наплавка с расчетным составом и проводились исследования химического состава (табл. 2) и структуры наплавленного металла (рис. 7).

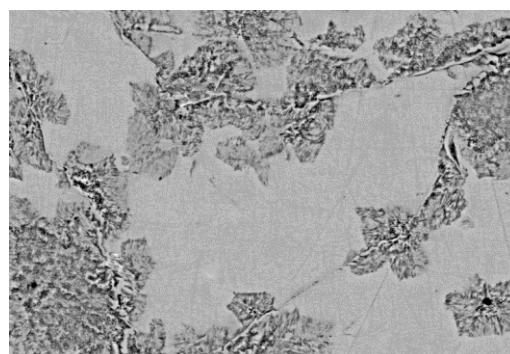
Таблица 2

Химический состав наплавленного металла

Fe	Si	P	S	Cr	Mn	Zr	B	Ti	Al	C
99,24	0,18	0,014	0,025	0,02	0,29	0,142	0,0014	0,013	0,012	0,062



(а)



(б)

Рис. 7. Структура наплавленного металла: (а) – при увеличении x500; (б) – при увеличении x2000

В результате химического анализа установлено наличие титана и бора в наплавленном металле, что свидетельствует об их восстановлении из оксидов при электродуговом процессе. Структура наплавленного металла – феррито-перлитная (балл зерна 10-11, пористость 2-3%).

В результате исследования элементного и фазового составов шлаковой системы установлено наличие легирующих элементов (Ti, Mn, Zr, Cr). Кроме того в данной системе содержатся элементы, обеспечивающие сварочно-технологические свойства (Ca, Mg). Разработанная шлаковая система обеспечивает высокие сварочно-технологические свойства и качество наплавленного металла, однако для получения требуемых свойств формируемых покрытий (твёрдость, износостойкость и ударная вязкость) в шихту необходимо вводить элементы, обеспечивающие требуемое легирование.

В четвертой главе представлен процесс получения наплавочных порошковых проволок на основе разработанной шлаковой системы, приведены результаты исследований структуры, состава и свойств наплавленного металла.

Выбор легирующих элементов проводился, опираясь на многолетний опыт эксплуатации и ремонта подвижного состава. Твёрдость формируемых покрытий ударно-тяговых поверхностей пассажирских и рефрижераторных вагонов, а также вагонов электропоездов, согласно нормативной документации, должна быть не менее 450 НВ, а для локомотивов и грузовых вагонов – не менее 250 НВ.

Из литературного анализа можно сделать вывод, что высокие механические свойства (твёрдость, ударная вязкость, износостойкость, отсутствие азотной пористости), обеспечивают такие элементы, как марганец, углерод, кремний и хром.

Для проведения экспериментальных исследований по созданию порошковой проволоки, на основе модели (рис. 2) была разработана

расчетная модель влияния входных параметров (графит, ферромарганец, феррохром) на критерии работоспособности состава шихты порошковой проволоки при электродуговом процессе. В качестве критериев работоспособности были определены – твердость, износостойкость (относительно стали 20ФЛ) и ударная вязкость.

На основе полученных в результате эксперимента данных строились регрессионные зависимости:

для твердости:

$$y_{(TB)} = 512x_1 + 294x_2 + 335x_3 - 64x_1x_2 - 14x_2x_3 + 106,6x_1x_2(x_1 - x_2) + 130,6x_1x_3(x_1 - x_3) + 352x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 1368x_1^2x_2x_3 + 589,3x_1x_2^2x_3 + 544x_1x_2x_3^2;$$

для коэффициента износостойкости:

$$y_{(Ki)} = 4,7x_1 + 2,5x_2 + 3,1x_3 + 2,8x_1x_2 + 4x_1x_3 + 5,8x_1x_2(x_1 - x_2) + 5,8x_1x_3(x_1 - x_3) + 1,18x_2x_3(x_2 - x_3) + 3,7x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 2,1x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 32,53x_1^2x_2x_3;$$

для ударной вязкости

$$y_{(y_{д.в})} = 11x_1 + 61x_2 + 45x_3 - 16x_1x_2 - 4x_1x_3 - 8x_2x_3 + 96x_1x_2(x_1 - x_2) + 53,3x_1x_3(x_1 - x_3) + 16x_2x_3(x_2 - x_3) + 32x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 16x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 21,3x_2x_3(x_2 - x_3)^2.$$

По полученным зависимостям строилась совмещенная диаграмма влияния соотношения массовых долей входных параметров на свойства наплавленного металла, (рис. 8).

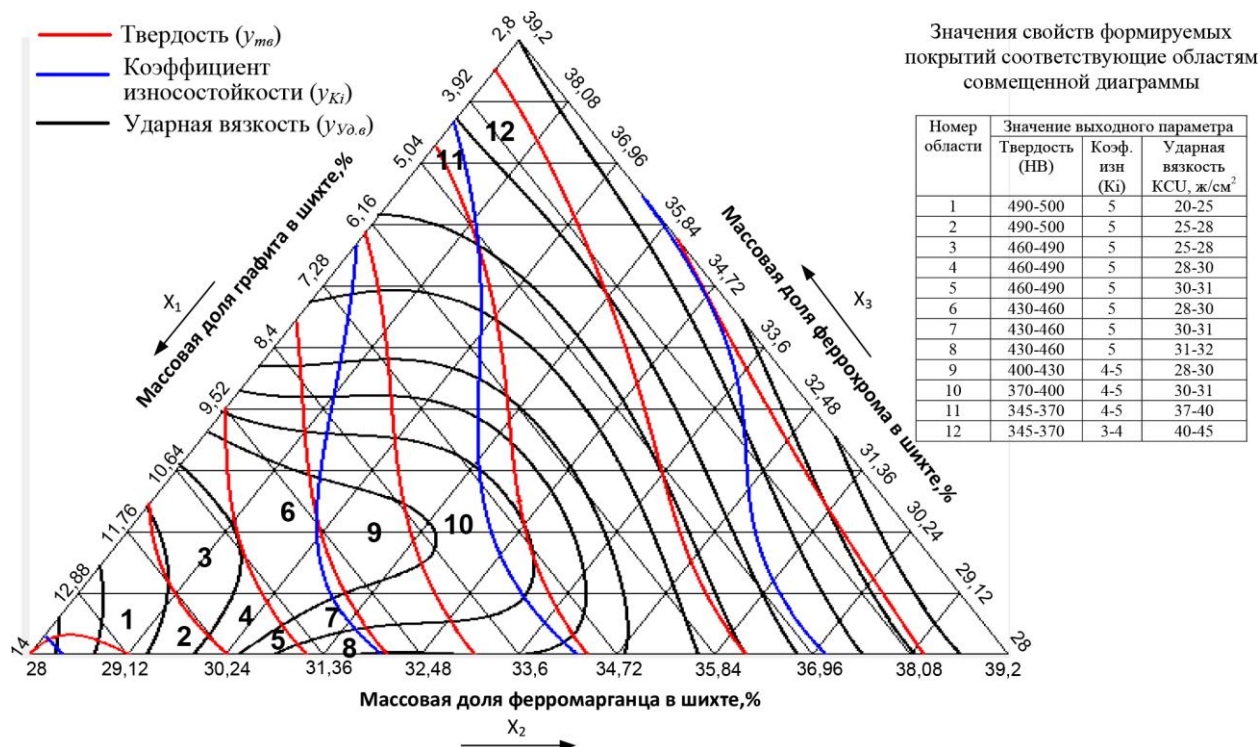


Рис. 8. Совмещенная диаграмма влияния соотношения массовых долей входных параметров на свойства наплавленного металла

По диаграмме (рис. 8) решается задача получения состава шихты в зависимости от требуемых свойств наплавленного металла для конкретных условий эксплуатации. Установлено, что максимальные показатели твердости, коэффициента износостойкости и ударной вязкости находятся при соотношении массовых долей в следующих пределах: графит – от 11,76 до 12,5%; ферромарганец – от 29,3 до 30%; феррохром – от 28 до 29,12%.

На следующем этапе по совмещенной диаграмме были выбраны составы шихты, обеспечивающие твердость формируемых покрытий 500 НВ (гранодиорит – 2,4%, флюорит – 1,5%, мрамор – 11,1%, бадделит – 0,3%, ферромарганец – 32%, ферросилиций – 2,1%, титаномагнетитовый шлик – 8,25%, датолитовый концентрат – 1,35 %, графит – 13%, феррохром – 28%) и 350 НВ (гранодиорит – 2,4%, флюорит – 1,5%, мрамор – 11,1%, бадделит – 0,3%, ферромарганец – 38%, ферросилиций – 2,1%, титаномагнетитовый шлик – 8,25%, датолитовый концентрат – 1,35 %, графит – 3%, феррохром – 32%).), изготовлены опытные образцы порошковых проволок, выполнена наплавка и проведены исследования состава, структуры и свойств наплавленного металла.

Результаты исследования приведены в табл. 3, 4 и на рис. 9 – 14.

Таблица 3

Химический состав наплавленного металла

Fe	Si	P	S	Cr	Mn	Ni	Cu	Ti	C
95,41	0,051	0,014	0,075	1,323	1,514	0,048	0,121	0,024	1,42

По химическому составу наплавленный металл соответствует заэвтектоидной стали с содержанием углерода – 1,42%, хрома – 1,323%, марганца – 1,514%, что свидетельствует о возможности образования карбидов и закалочных структур.

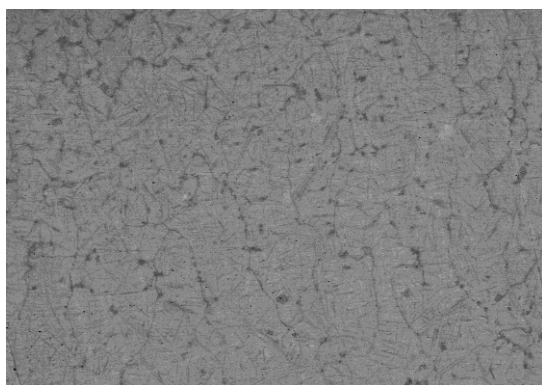
Таблица 4

Механические свойства наплавленного металла

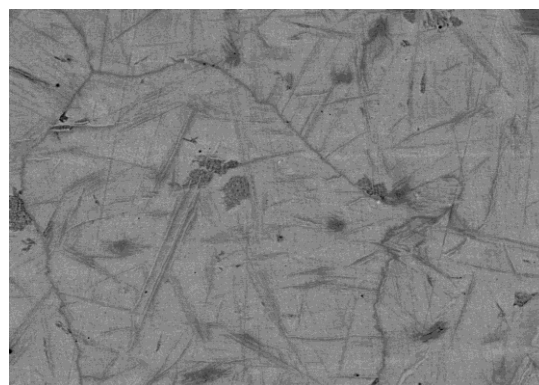
Твердость, НВ	500
Ударная вязкость, Дж/см ² (при температуре 20 °С)	30
Коэффициент износостойкости относительно стали 20ФЛ, (K _i)	5

При твердости 500 НВ наплавленный металл имеет ударную вязкость 30 Дж/см² и высокую износостойкость относительно стали 20ФЛ.

На (рис. 9) приведена микроструктура наплавленного металла. Микроструктура игольчатая, троостомартенситная с карбидными включениями. Трещины, поры и другие дефекты отсутствуют.



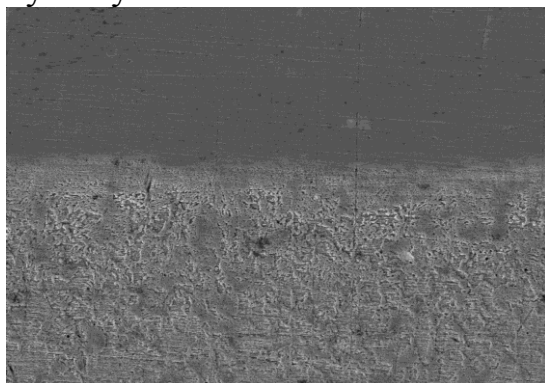
(a)



(б)

Рис. 9. Микроструктура наплавленного металла
(при увеличении: а – $\times 200$, б – $\times 1000$)

Зона сплавления (рис. 10) имеет однородный характер, дефекты отсутствуют.



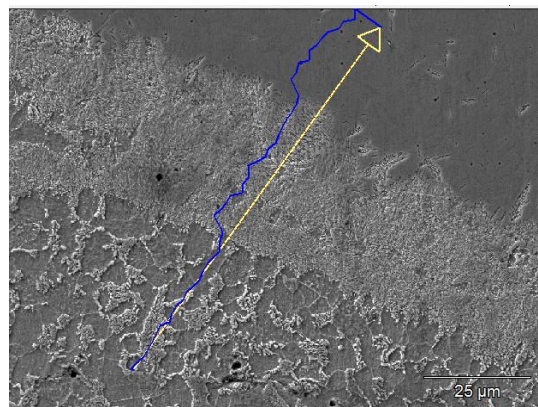
(a)



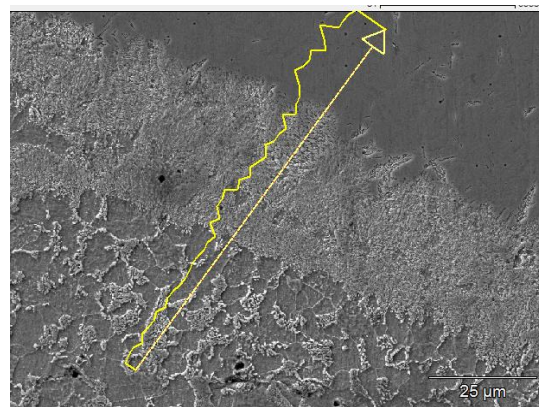
(б)

Рис. 10. Микроструктура наплавленного металла в зоне сплавления (при увеличении: а – $\times 1000$, б – $\times 5000$)

Изменение содержание хрома и марганца в наплавленном металле и в зоне сплавления приведено на (рис. 11), из которого видно, что максимальное содержание хрома и марганца достигается в области наплавленного металла.



(a)



(б)

Рис. 11. Изменение содержание (а) хрома и (б) марганца в наплавленном металле в зоне сплавления (при увеличении $\times 1000$)

На (рис. 12) приведен профиль распределения элементов (хром, марганец, углерод) в наплавленном металле.

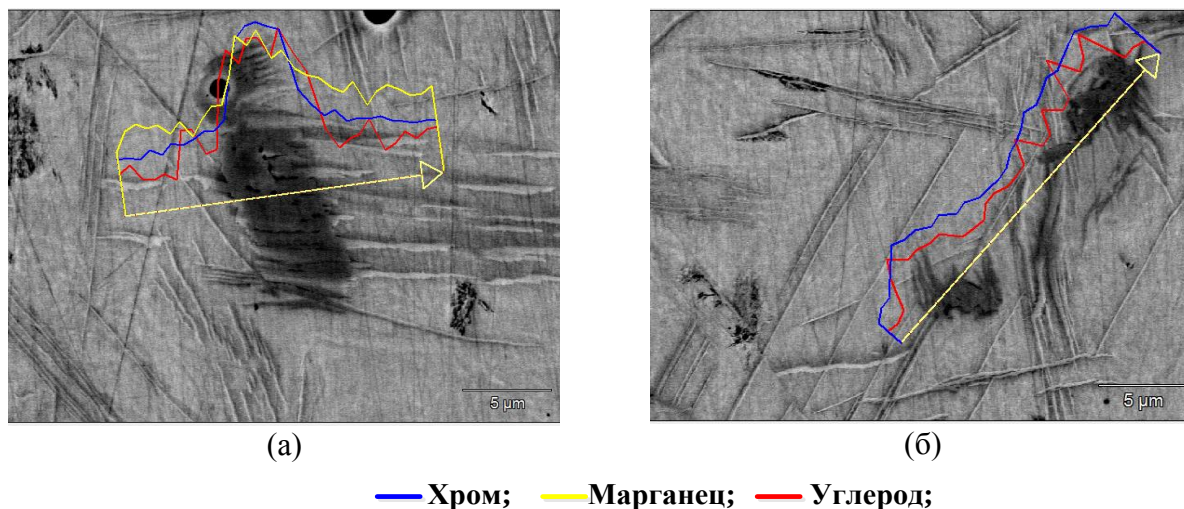


Рис. 12. Профиль распределения элементов в микроструктуре наплавленного металла (при увеличении $\times 4000$)

Из (рис. 12) видно увеличение содержание хрома, марганца и углерода в некоторых областях микроструктуры, что говорит о возможности образования карбидов этих элементов в данных областях структуры металла.

Исследования микротвердости фаз наплавленного металла приведены на (рис. 13). Микротвердость отдельных фаз находится в диапазоне 494 – 970 HV. Твердость зоны термического влияния равна 706 HV. Основной металл имеет твердость в зоне сплавления 235 – 272 HV.

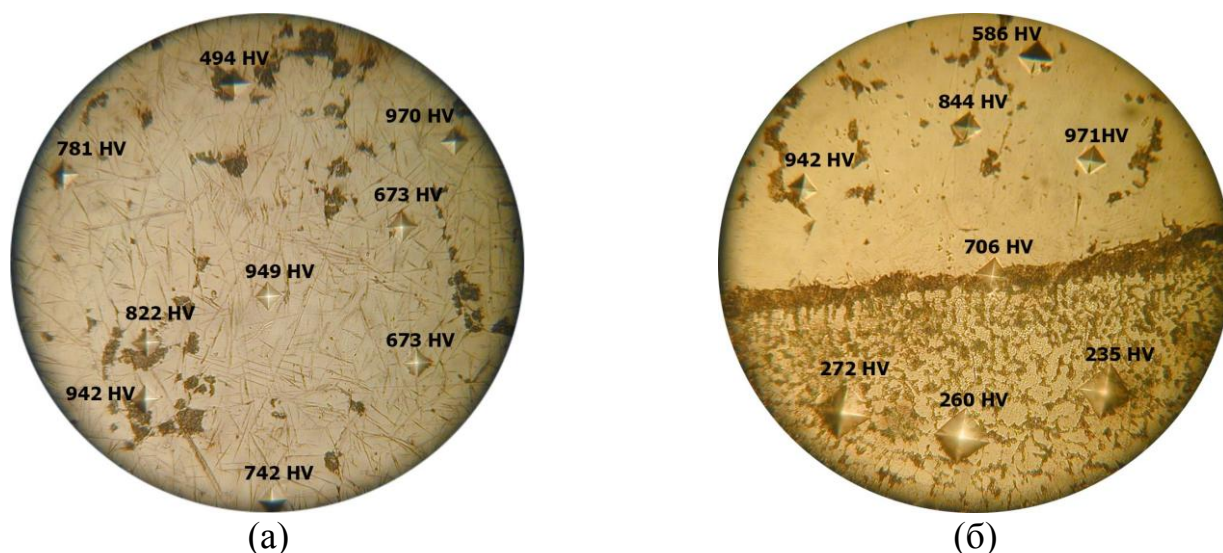
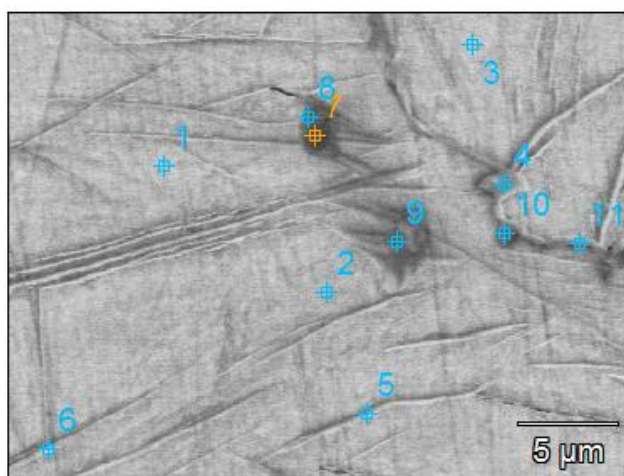


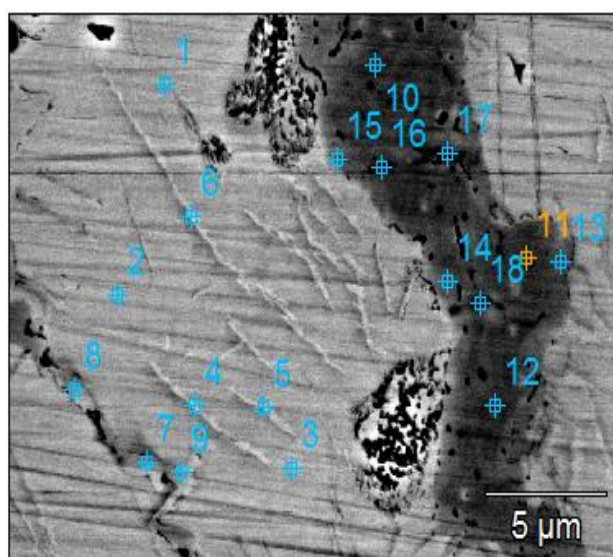
Рис. 13. Микротвердость наплавленного металла (а) и зоны сплавления (б)

Распределение химических элементов в областях микроструктуры наплавленного металла приведено на рис. 14.



(a)

Область	Содержание элемента, ат.%				
	C	Si	Cr	Mn	Fe
1	5.16	-	2.12	2.82	89.89
2	5.02	0.30	2.38	2.67	89.63
3	3.84	0.26	1.65	2.05	92.20
4	15.89	0.24	1.53	2.14	80.21
5	13.15	0.26	1.40	2.01	83.18
6	9.77	0.23	1.57	2.08	86.35
7	13.53	0.17	11.57	4.91	64.34
8	17.42	0.23	4.78	3.68	73.51
9	14.75	0.23	4.90	3.67	76.17
10	15.54	0.14	2.72	2.72	78.88
11	12.38	0.24	1.93	2.24	83.21



(б)

Область	C	Si	Cr	Mn	Fe
1	3.63	0.32	3.39	4.83	87.83
2	3.55	0.31	3.37	4.91	87.85
3	4.09	0.33	3.19	4.55	87.84
4	5.67	0.28	3.13	4.81	86.12
5	5.28	0.29	3.11	4.65	86.66
6	6.91	0.25	3.20	4.46	85.19
7	13.39	0.18	3.08	4.24	79.11
8	12.71	0.26	3.19	4.57	79.27
9	10.49	0.36	2.87	4.33	81.96
10	16.40	-	13.75	7.50	62.36
11	17.30	-	13.40	7.60	61.70
12	18.00	-	13.99	7.39	60.63
13	15.90	-	5.34	5.70	73.06
14	16.57	-	9.02	6.94	67.47
15	15.57	-	5.57	5.74	73.12
16	16.13	-	11.55	7.14	65.19
17	16.69	-	10.96	7.37	64.97
18	17.54	-	10.69	6.75	65.02

Рис. 14. Распределение элементов в областях микроструктуры наплавленного металла в атомных процентах (при увеличении: а-х4000,б-х5000)

Из (рис. 14) видно, что в некоторых областях (а-7-11, б-7-18) микроструктуры наблюдается увеличение содержания углерода, хрома и марганца, а также уменьшение содержания железа, что свидетельствует о возможности образования карбидов хрома и марганца в данных областях.

В пятой главе рассмотрены вопросы экономической эффективности, и приведены результаты испытаний разработанных порошковых проволок в условиях эксплуатации.

Расчет себестоимости разработанных порошковых проволок выполнялся из условий, что производство проволок предусматривается на базе ДВГУПС (г. Хабаровск), имеющего технологическую линию по производству порошковых проволок. Расчет показал, что цена реализации разработанных порошковых проволок составляет 43 569,63 руб., за тонну. Экономическая эффективность применения проволоки рассчитывалась для

условий вагонного депо ст. Хабаровск-II и составила 445 024,14 рублей в год.

Разработанные порошковые проволоки проверялась в условиях эксплуатации путем формирования износостойких покрытий на изношенных поверхностях замков автосцепок (рис. 15). Опытные-сравнительные испытания показали, что твердость и износостойкость замыкающих поверхностей замков автосцепок, а также качество металла, наплавленного опытными образцами порошковых проволок, соответствуют нормативной документации по сварке и наплавке при ремонте локомотивов и вагонов.



Рис. 15. Восстановленные замки автосцепок разработанными порошковыми проволоками

Общие выводы и результаты работы:

1. В результате анализа минерально-сырьевой базы установлено, что в Дальневосточном регионе имеются большие запасы минерального сырья, в том числе отходов горнорудного производства, в которых содержится достаточное количество элементов (вольфрам, бор, титан, цирконий и другие), необходимых для производства сварочно-наплавочных материалов.

2. Разработана методологическая схема создания наплавочных порошковых проволок, в которую входят методика подбора компонентов шихты, термодинамический анализ возможных химических преобразований, исследование влияния электродугового и электрошлакового процессов на переход легирующих элементов в наплавленный металл и влияния на структуру и свойства формируемых покрытий.

3. На основе проведенного анализа минерального сырья, изучения физико-химических свойств и состава, термодинамического расчета, а также экспериментальных исследований получена шлаковая система ильменито-карбонатно-флюоритного типа, обеспечивающая высокие сварочно-технологические характеристики и качество наплавленного металла:

– установлено, что показатели сварочных свойств: (возбуждение, эластичность, стабильность горения дуги, качество формирования шва и

отделимость шлаковой корки) соответствуют нормативным документам при ремонте сваркой и наплавкой деталей подвижного состава;

– определено, что балл зерна наплавленного металла равен 10 – 12, пористость – 0,4, коэффициент потерь – 0,21.

4. На основе полученной шлаковой системы созданы порошковые проволоки ильменито-карбонатно-флюоритного типа из концентратов и отходов горнорудного производства Дальневосточного региона для восстановления деталей подвижного состава следующих марок:

– для грузовых вагонов и локомотивов - ПП-Нп-40ХГ-Т-С-2,8 обеспечивающая твердость наплавленного металла НВ 350 НВ.

– для рефрижераторных и пассажирских вагонов - ПП-Нп-130ХГ-Т-С-2,8 обеспечивающая твердость наплавленного металла 500 НВ.

5. Расчет экономической эффективности показал что стоимость разработанных порошковых проволок ниже типовых на 25-30% и составляет 43 569,63 за тонну.

6. Проведены опытно-сравнительные испытания разработанных порошковых проволок в условиях эксплуатации (вагонно-ремонтное депо Хабаровск, АО «ВРК-1»), что подтверждено актом о проведении опытно-сравнительных испытаний.

7. Опытно-сравнительные испытания показали, что твердость и износостойкость замыкающих поверхностей замков автосцепок, а также качество металла, наплавленного опытными образцами порошковых проволок, соответствуют нормативным документам при ремонте сваркой и наплавкой деталей подвижного состава.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации в рецензируемых научных журналах:

1. 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.
2. Макиенко В.М., Романов И.О., Баранов Е.М., Перваков Д.Г., Соколов П.В. Исследование влияния трехфазной косвенной дуги на формирование легированного покрытия [Текст] // Упрочняющие технологии и покрытия. 2016. № 5 (137). С. 21-24.
3. 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. № 2 (26). С.47-55.

Патентные документы:

1. Соколов П.В., Даниленко П.В., Атеняев А.В. Программа для расчета регрессионных зависимостей и автоматизированного построения диаграмм распределения свойств в зависимости от состава трехкомпонентной смеси на симплексной решетке четвертого порядка. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2016618684 от 05 августа 2016 г.

Статьи и материалы конференций:

1. Соколов П.В., Перваков Д.Г. Исследование возможности использования отходов горнорудного производства Дальневосточного региона России для создания сварочных материалов. [Текст] // Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке. 2015. Т. 1. № 1. С. 28-36.
2. Макиенко В.М., Соколов П.В., Перваков Д.Г. Исследование возможности использования отходов горнорудного производства Дальневосточного региона России для создания сварочных материалов [Текст] // Проблемы и достижения в инновационных материалах и технологиях машиностроения : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Комсомольск-на-Амуре, 12-16 мая 2015 г. / редкол. : О.Ю. Еренков (отв.ред.) [и др.]. – Комсомольск-на-Амуре : ФГБОУ ВПО «КНАГТУ», 2015. – 320 с.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.