

Паршин С.Г.



Гао Ю.



Коротеев А.О.

УДК 621.791.01

DOI: 10.52177/2071-5234\_2024\_02\_37

Паршин С.Г., д-р техн. наук,

Гао Ю., аспирант

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Никулин В.Е., ведущий инженер

НИЦ «Курчатовский институт» —

ЦНИИ КМ «Прометей»

Коротеев А.О., канд. техн. наук

Белорусско-Российский университет

## РАЗРАБОТКА

# РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ РУТИЛ-ФТОРИДНО-ПЕРОВСКИТНОЙ СИСТЕМЫ ПОКРЫТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ПОДВОДНОЙ МОКРОЙ СВАРКИ

В работе выполнена разработка инновационной редкоземельной газошлаковой рутил-фторидно-перовскитной системы для производства покрытых электродов для сварки высокопрочных сталей под водой. Выполнено термодинамическое моделирование газошлаковых систем  $TiO_2-CaF_2-CaO$ ,  $TiO_2-CaF_2-Fe_2O_3$  и  $TiO_2-CaF_2-LaF_3-Na_3AlF_6$ . Обоснован химический состав покрытия электродов. Выполнен анализ фазового состава газошлаковых систем при различных температурах и давлении до 0,6 МПа, показано преимущество новой газошлаковой системы  $TiO_2-CaF_2-LaF_3-Na_3AlF_6$  в целях улучшения сварочно-технологических свойств.

**Ключевые слова:** подводная дуговая сварка, покрытые электроды, высокопрочная сталь, термодинамическое моделирование

The work involved the development of an innovative rare-earth gas-slag rutile-fluoride-perovskite system for the production of coated electrodes for welding high-strength steels under water. Thermodynamic modeling of gas-slag systems  $TiO_2-CaF_2-CaO$ ,  $TiO_2-CaF_2-Fe_2O_3$  and  $TiO_2-CaF_2-LaF_3-Na_3AlF_6$  was carried out. The chemical composition of the electrode coating was determined. An analysis of the phase composition of gas-slag systems at various temperatures and pressures up to 0.6 MPa was carried out, and the advantage of the new gas-slag system  $TiO_2-CaF_2-LaF_3-Na_3AlF_6$  was shown in order to improve welding and technological properties.

**Keywords:** underwater arc welding, high-strength steel, coated electrodes, thermodynamic modeling.

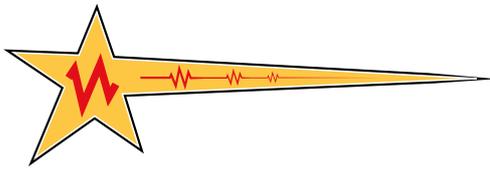
**Введение.** Подводная мокрая сварка высокопрочных сталей актуальна при монтаже и ремонте офшорных, портовых и судовых конструкций. Для выполнения мокрой сварки протяженных швов используется механизированная сварка порошковой проволокой [1]. Для сварки коротких и труднодоступных швов необходимо использовать ручную сварку покрытыми электродами. Однако в настоящее время на рынке РФ отсутствуют отечественные покрытые электроды для мокрой сварки сталей с пределом текучести более 355 МПа. Достижению равнопрочности шва с основным металлом препятствует образование в шве оксидных шлаковых включений и пористости. Этому способствует наличие в покрытиях гематита, кварцевого песка и глинозема:  $TiO_2-Fe_2O_3-CaO$ ,  $TiO_2-CaF_2-Fe_2O_3-CaO$ ,  $CaF_2-SiO_2-Al_2O_3-CaO$  [1]. В настоящей работе для покрытых электро-



**Рис. 1.** Лабораторный стенд для подводной мокрой сварки: 1 — электродержатель; 2 — электрод; 3 — резервуар; 4 — выпрямитель; 5 — датчики тока и напряжения; 6 — компьютер; 7 — контроллер шагового двигателя; 8 — электропривод; 9 — USB-осциллограф

дов исследовали шлаковые системы:  $TiO_2-CaF_2-CaO$  [2],  $TiO_2-CaF_2-Fe_2O_3$  [3] и перспективную систему  $TiO_2-CaF_2-LaF_3-Na_3AlF_6$  [4].

Научная новизна и концепция новой газошлаковой системы покрытия основана на снижении содержания кислорода и введении активных фторидов редкоземельных металлов (РЗМ) в сочетании с комплексным фторидом щелочного металла. Фториды РЗМ имеют высокую металлургическую активность в ионных реакциях раскисления с участием катионов  $La^{2+}$ ,  $Y^{2+}$ ,  $Ce^{2+}$ . Важным эффектом для повышения прочности и ударной вязкости является диффузионное микролегирование и модифицирование шва при переходе катионов РЗМ из расплава шлака [5]. Фториды РЗМ обладают более высокой плотностью 4–6,5 г/см<sup>3</sup> по сравнению с плотностью легких шлаков на основе  $CaF_2$  (3,18 г/см<sup>3</sup>),  $TiO_2$  (4,14 г/см<sup>3</sup>) [6].



Вместе с тем, плотности фторидов РЗМ меньше, чем плотности железа — 7,87 г/см<sup>3</sup>, что позволяет расплавленному шлаку удаляться из сварочной ванны без образования шлаковых включений. Температуры плавления фторидов РЗМ и фторидов щелочноземельных металлов находятся в диапазоне 1110–1477 °С, что способствует образованию однородного шлака в смеси с CaF<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>.

**Целью исследования** являлась разработка низкоокислородной редкоземельной газшлаковой системы покрытых электродов для подводной дуговой сварки высокопрочных сталей.

**1. Методы исследований.** Для подводной сварки использовали пластины 200×100 мм из судостроительной стали D40 толщиной 8 мм феррито-бейнитную судостроительную сталь повышенной прочности D40 толщиной 8 мм по ГОСТ Р 52927-2015 с эквивалентом углерода  $C_{э\text{кв}} = C + (Mo+Cr+V)/5 + (Cu+Ni)/15 + Mn/6 = 0,302$ . Предел прочности стали D40 составлял 550 МПа, предел текучести 435 МПа, относительное удлинение 33,7%, твердость 155–165 НV. Для изготовления покрытых электродов использовали стержни диаметром 4 мм из стали Св-08А и Св-10Х16Н25АМ6. Подводную сварку производили на глубине 200 мм (рис. 1).

Покрытые электроды имели коэффициент массы покрытия 20%, толщину покрытия 0,8 мм, толщину водонепроницаемого лака 0,04 мм. Анализ осциллограмм токов и напряжений производили методами математической статистики в программе Matlab.

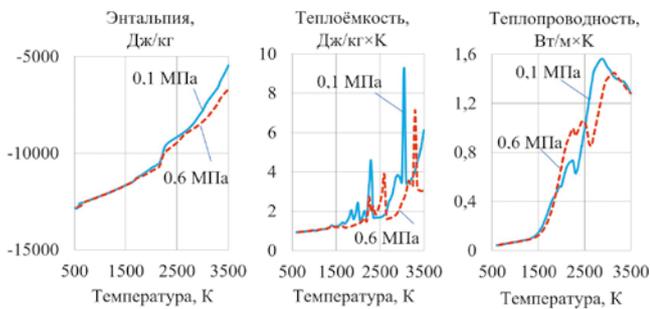
Для термодинамического моделирования использовали программу FactSage (Канада). Для моделирования

металлургической активности газшлаковой фазы в покрытии применяли следующий состав компонентов, %: систему TiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO с коэффициентом основности 1,3: 55TiO<sub>2</sub>-25CaF<sub>2</sub>-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3SiO<sub>2</sub>-15CaCO<sub>3</sub>; систему TiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с коэффициентом основности 1,95: 33TiO<sub>2</sub>-28CaF<sub>2</sub>-21Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6SiO<sub>2</sub>-8MgCO<sub>3</sub>; систему TiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> с коэффициентом основности 2,0: 20TiO<sub>2</sub>-15CaF<sub>2</sub>-20Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-35LaF<sub>3</sub>-10CaCO<sub>3</sub>; 20TiO<sub>2</sub>-15CaF<sub>2</sub>-25Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-30LaF<sub>3</sub>-10CaCO<sub>3</sub>; 20TiO<sub>2</sub>-15CaF<sub>2</sub>-30Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-25LaF<sub>3</sub>-10CaCO<sub>3</sub>. Для моделирования металлургической активности покрытых электродов с учетом металлического стержня и легирующих элементов применяли следующий состав компонентов, %: TiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO: 42TiO<sub>2</sub>-25CaF<sub>2</sub>-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3SiO<sub>2</sub>-15CaCO<sub>3</sub>-7Mn-3Ti-3Si; TiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 21TiO<sub>2</sub>-28CaF<sub>2</sub>-21Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6SiO<sub>2</sub>-8MgCO<sub>3</sub>-8Mn-1Si-3Ni; TiO<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>: 20TiO<sub>2</sub>-35LaF<sub>3</sub>-20Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-10CaCO<sub>3</sub>-3Mn-2Si-6Ni-1Zr-3Al; 20TiO<sub>2</sub>-30LaF<sub>3</sub>-25Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-10CaCO<sub>3</sub>-3Mn-2Si-6Ni-1Zr-3Al; 20TiO<sub>2</sub>-25LaF<sub>3</sub>-30Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-10CaCO<sub>3</sub>-3Mn-2Si-6Ni-1Zr-3Al.

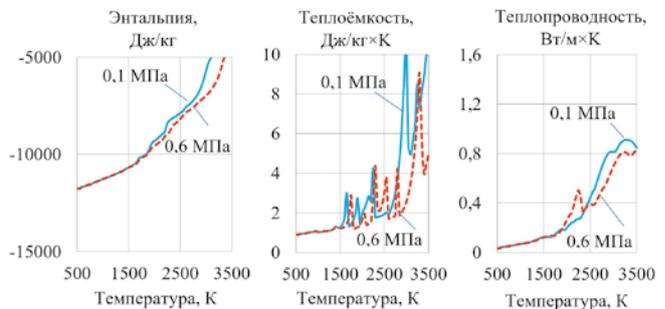
## 2. Результаты исследований

**2.1. Моделирование газшлаковой системы покрытия.** Моделирование теплофизических свойств газшлаковой системы, %: 20TiO<sub>2</sub>-15CaF<sub>2</sub>-35LaF<sub>3</sub>-20Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-10CaCO<sub>3</sub> показывает ее преимущество по сравнению с системами, %: 55TiO<sub>2</sub>-25CaF<sub>2</sub>-15CaCO<sub>3</sub>-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3SiO<sub>2</sub> и 33TiO<sub>2</sub>-28CaF<sub>2</sub>-21Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6SiO<sub>2</sub>-8MgCO<sub>3</sub> по величине теплоемкости и теплопроводности, что улучшает стабильность дуги (рис. 2–4).

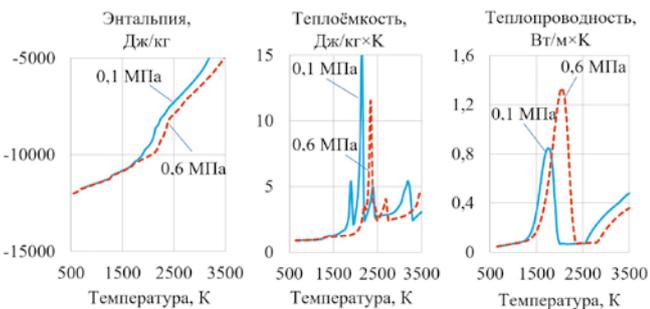
Связывание водяного пара, водорода и гидроксила OH является наиболее важным при в целях уменьшения диффузионного водорода, пористости и холодных трещин [7].



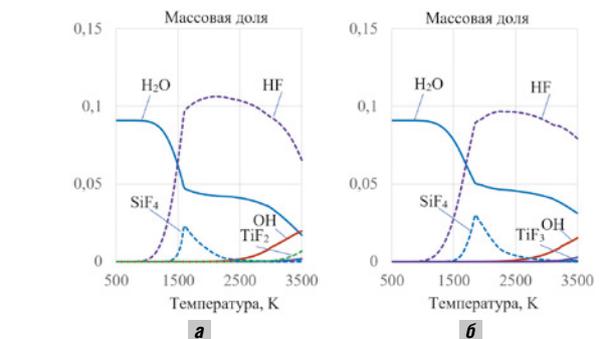
**Рис. 2.** Изменение теплофизических свойств газшлаковой системы, %: 55TiO<sub>2</sub>-25CaF<sub>2</sub>-15CaCO<sub>3</sub>-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3SiO<sub>2</sub> при давлении 0,1 и 0,6 МПа



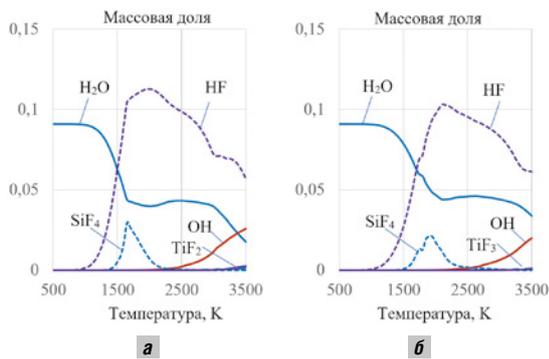
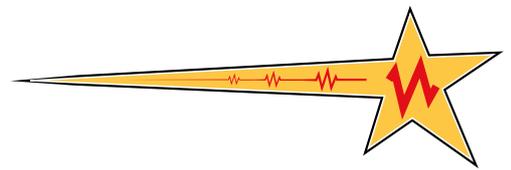
**Рис. 3.** Изменение теплофизических свойств газшлаковой системы, %: 33TiO<sub>2</sub>-28CaF<sub>2</sub>-21Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6SiO<sub>2</sub>-8MgCO<sub>3</sub> при давлении 0,1 и 0,6 МПа



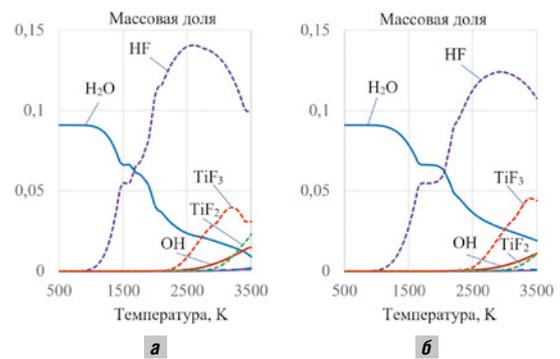
**Рис. 4.** Изменение теплофизических свойств газшлаковой системы, %: 20TiO<sub>2</sub>-15CaF<sub>2</sub>-35LaF<sub>3</sub>-20Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-10CaCO<sub>3</sub> при давлении 0,1 и 0,6 МПа



**Рис. 5.** Массовая доля водяного пара и HF в газшлаковой системе, %: 55TiO<sub>2</sub>-25CaF<sub>2</sub>-15CaCO<sub>3</sub>-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3SiO<sub>2</sub> при введении в газшлаковую систему 10% H<sub>2</sub>O (паровая фаза) при давлении 0,1 (а) и 0,6 МПа (б)



**Рис. 6.** Массовая доля водяного пара и HF в газослаковой системе, %:  $33\text{TiO}_2\text{-}28\text{CaF}_2\text{-}21\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}6\text{SiO}_2\text{-}8\text{MgCO}_3$  при введении 10%  $\text{H}_2\text{O}$  при давлении 0,1 (а) и 0,6 МПа (б)



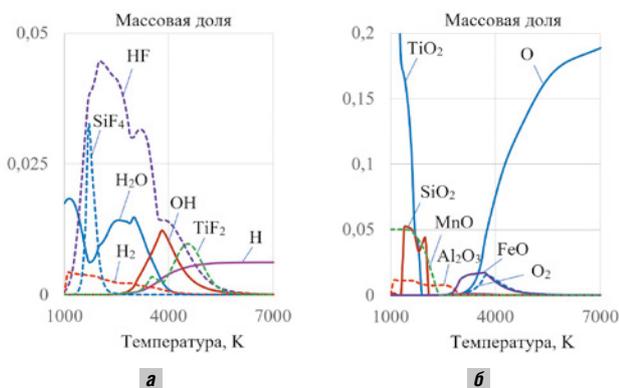
**Рис. 7.** Массовая доля водяного пара и HF в газослаковой системе, %:  $20\text{TiO}_2\text{-}15\text{CaF}_2\text{-}35\text{LaF}_3\text{-}20\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-}10\text{CaCO}_3$  при введении 10%  $\text{H}_2\text{O}$  при давлении 0,1 (а) и 0,6 МПа (б)

Механизм удаления водорода в системах, %:  $55\text{TiO}_2\text{-}25\text{CaF}_2\text{-}15\text{CaCO}_3\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{SiO}_2$  и  $33\text{TiO}_2\text{-}28\text{CaF}_2\text{-}21\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}6\text{SiO}_2\text{-}8\text{MgCO}_3$  связан с образованием фторидов  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{TiF}_2$ ,  $\text{TiF}_3$ , которые связывают водород в нерастворимое соединение HF (рис. 5, 6).

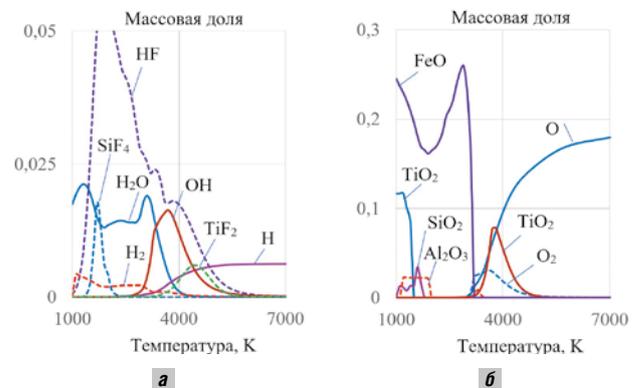
Увеличение давления в системе приводит к замедлению реакций образования фторидов и сдвигу реакций в область более высоких температур. Важным преимуществом газослаковой системы, %:  $20\text{TiO}_2\text{-}15\text{CaF}_2\text{-}35\text{LaF}_3\text{-}20\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-}10\text{CaCO}_3$  при введении 10%  $\text{H}_2\text{O}$  является заметное снижение доли водяного пара и гидроксильной группы OH за счет роста концентрации  $\text{TiF}_2$ ,  $\text{TiF}_3$  и HF в области температур, типичных для границы дуги (рис. 7).

**2.2. Моделирование покрытых электродов.** Активность покрытых электродов на основе  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  (включая стержень и покрытие с ферросплавами) к водяному пару, водороду и кислороду исследовали по изменению массовой доли водяного пара, HF, кислорода и оксидов в шихте, масс. %:  $42\text{TiO}_2\text{-}25\text{CaF}_2\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{SiO}_2\text{-}15\text{CaCO}_3\text{-}7\text{Mn}\text{-}3\text{Ti}\text{-}3\text{Si}$  при введении 10%  $\text{H}_2\text{O}$  при давлении 0,1 и 0,6 МПа (рис. 8).

Покрытые электроды на основе  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  из-за диссоциации 15% мрамора образуют повышенную концентрацию кислорода при температуре более 3500 К. Недостатком покрытия  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  является увеличение доли оксидов и свободного кислорода (рис. 9).



**Рис. 8.** Массовая доля водяного пара и HF (а) и массовая доля кислорода и оксидов (б). Система, %:  $42\text{TiO}_2\text{-}25\text{CaF}_2\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{SiO}_2\text{-}15\text{CaCO}_3\text{-}7\text{Mn}\text{-}3\text{Ti}\text{-}3\text{Si}$  при введении 10%  $\text{H}_2\text{O}$  при давлении 0,1 МПа



**Рис. 9.** Массовая доля водяного пара и HF (а) и массовая доля кислорода и оксидов (б). Система, %:  $21\text{TiO}_2\text{-}28\text{CaF}_2\text{-}21\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}6\text{SiO}_2\text{-}8\text{MgCO}_3\text{-}8\text{Mn}\text{-}1\text{Si}\text{-}3\text{Ni}$  при введении 10%  $\text{H}_2\text{O}$  при давлении 0,1 МПа

Активность покрытых электродов на основе  $\text{TiO}_2\text{-LaF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  (включая стержень и покрытие с ферросплавами) к водяному пару, водороду и кислороду определяли по изменению массовой доли водяного пара, HF, кислорода и оксидов при введении 10%  $\text{H}_2\text{O}$  (паровая фаза) при давлении 0,1 и 0,6 МПа (рис. 10).

Покрытые электроды на основе  $\text{TiO}_2\text{-LaF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  при различных соотношениях  $\text{LaF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  способствуют снижению доли гидроксильной группы OH, расширению температурной области образования HF, а также значительно снижают концентрацию свободного кислорода. Увеличение давления до 0,6 МПа способствует снижению доли кислорода и образованию тугоплавкого оксида лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ , что модифицирует микроструктуру.

**2.3. Моделирование фазового состава шлаковых систем**

**2.3.1. Моделирование системы  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ .** Вначале произвели анализ двойных шлаковых систем, входящих в тройную систему  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ . При анализе системы  $\text{CaF}_2\text{-TiO}_2$  установлено, что выше  $T = 2170\text{ K}$  до  $2500\text{ K}$  фазовый состав шлака включает смесь  $\text{CaF}_2\text{-TiO}_2$  с образованием титаната кальция  $\text{CaTiO}_3$  (минерал перовскит) с температурой плавления  $T = 2013 \pm 10\text{ K}$  [8]. При повышении  $T > 2500\text{ K}$  до  $3000\text{ K}$  при концентрации до 43%  $\text{CaF}_2$  и до 57%  $\text{TiO}_2$  фазовый состав состоит из смеси  $\text{TiO}_2\text{-CaTiO}_3$ , по-видимому из-за испарения и диссоциации  $\text{CaF}_2$  при  $T > 2806\text{ K}$ . При увеличении температуры более  $2500\text{ K}$  и при росте содержания  $\text{CaF}_2$  более 43% фазовый состав включает преимущественно перовскит, а также высшие оксиды титана  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ .

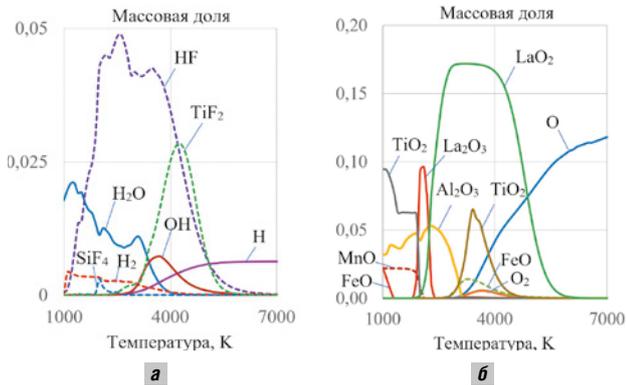
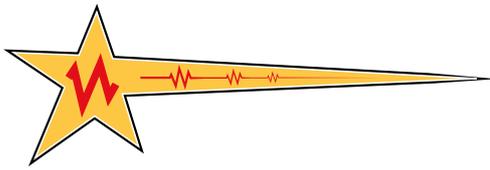


Рис. 10. Массовая доля водяного пара и HF (а) и массовая доля кислорода и оксидов (б).

Система, %: 20TiO<sub>2</sub>-35LaF<sub>3</sub>-20Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-10CaCO<sub>3</sub>-3Mn-2Si-6Ni-1Zr-3Al при введении 10% H<sub>2</sub>O при давлении 0,1 МПа

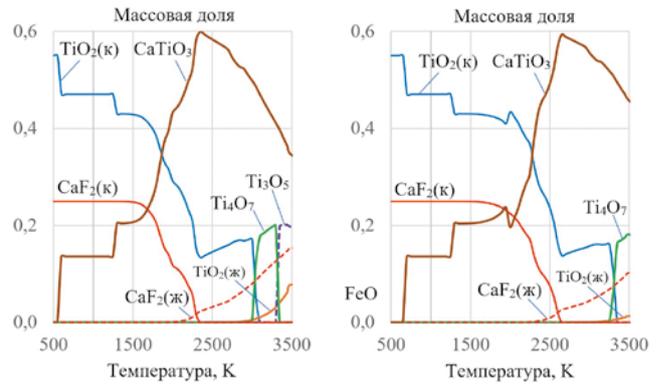


Рис. 11. Фазовый состав шлаковой системы, %: 55TiO<sub>2</sub>-25CaF<sub>2</sub>-15CaCO<sub>3</sub>-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3SiO<sub>2</sub> при давлении 0,1 (а) и 0,6 МПа (б)

В системе CaO-TiO<sub>2</sub> при концентрации 60–100% TiO<sub>2</sub> до 3000 К фазовый состав шлака включает смесь TiO<sub>2</sub>-CaTiO<sub>3</sub>, при дальнейшем увеличении температуры до 3250 К и более фазовый состав включает преимущественно перовскит, а также высшие оксиды титана Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Система CaF<sub>2</sub>-CaO не образует комплексных соединений, а при испарении CaF<sub>2</sub> при T > 2806 К включает одну конденсированную фазу CaO.

В тройной системе TiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO до 2200 К в диаграмме состояния можно выделить три основные области: левая часть при концентрации 0–40% CaO с фазами: TiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, CaTiO<sub>3</sub>; правая часть при концентрации 50–100% CaO с фазами: CaO, CaF<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; центральная часть при концентрации 40–50% CaO с фазами: CaF<sub>2</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Соединение Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> имеет температуру плавления T = 2073±20 К [8], что благоприятствует созданию шлаковой системы для подводной сварки, однако его образование происходит при высокой концентрации — более 40% CaO. Оксид кальция — тугоплавкое соединение с температурой плавления 2853–3222 К [8]. Тугоплавкие шлаки с высоким содержанием CaO и большим поверхностным натяжением обладают плохими сварочно-технологическими свойствами, поэтому для сварочных шлаков следует использовать левую часть диаграммы со смесью фаз TiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, CaTiO<sub>3</sub>.

В левой части диаграммы при нагреве до 2500–2800 К возникает две области: верхняя оксидно-перовскитная TiO<sub>2</sub>-CaTiO<sub>3</sub> при концентрации 57–100% TiO<sub>2</sub>, 0–40% CaF<sub>2</sub>, 0–40% CaO и фторидно-перовскитная CaF<sub>2</sub>-CaTiO<sub>3</sub> при концентрации 0–57% TiO<sub>2</sub>, 0–100% CaF<sub>2</sub>, 0–40% CaO, которая является наиболее перспективной поскольку при подводной мокрой сварке важным является связывание водяного пара и водорода фтором. При нагреве до 3200 К при концентрации 90–100% TiO<sub>2</sub>, 0–40% CaO и 0–10% CaF<sub>2</sub> в оксидно-перовскитной системе TiO<sub>2</sub>-CaTiO<sub>3</sub> формируется высший оксид Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Повышение давления подавляет его образование. Наиболее стабильной является фторидно-перовскитная CaF<sub>2</sub>-CaTiO<sub>3</sub>, которая при нагреве состоит из CaTiO<sub>3</sub>, в результате испарения и диссоциации фторида кальция. При повышении температуры до 3200 К формируются высшие оксиды Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, образование которых замедляется при росте давления до 0,6 МПа. Кинетика изменения доли перовскита и основных компонентов для упрощенного состава шлаковой системы из работы [2] показана на рис. 11.

Таким образом, система TiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO является стабильной в широком диапазоне температур и давлений и может использоваться при подводной сварке на различных глубинах, обеспечивая снижение пористости и шлаковых включений при условии выбора концентраций компонентов во фторидно-перовскитной области CaF<sub>2</sub>-CaTiO<sub>3</sub> тройной диаграммы TiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO.

**2.3.2. Моделирование шлаковой системы TiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** При анализе системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> установлено, что выше T = 1600 К до 1750 К в составе шлака образуется магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Выше 1750 К до 2800 К образуется смесь Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>, а при T > 2800 К до 3250 К фазовый состав включает смесь FeO-TiO<sub>2</sub>, которая имеет высокую растворимость в сварочной ванне и приводит к образованию шлаковых включений и эвтектики Fe-FeO. Система CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является наиболее сложной, поскольку в диапазоне 1000–4000 К образует различные смеси с оксидами Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeO. Значительные изменения в фазах происходят при T = 2000–2700 К при взаимодействии начальных компонентов с выделением CaO. Выше 2700 К происходит испарение CaF<sub>2</sub> и конденсированная смесь состоит из CaO и FeO. Рост давления до 0,6 МПа стабилизирует систему, что приводит к увеличению температур плавления, испарения и образования высших оксидов железа.

Тройная система TiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 2200 К состоит из смеси фаз TiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, CaTiO<sub>3</sub>. При 2500 К образуется фторидно-перовскитная система CaF<sub>2</sub>-CaTiO<sub>3</sub> в диапазоне концентраций 0–56% TiO<sub>2</sub>, 40–100% CaF<sub>2</sub>, 0–27% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксидно-перовскитная система TiO<sub>2</sub>-CaTiO<sub>3</sub> в диапазоне концентраций 57–100% TiO<sub>2</sub>, 0–40% CaF<sub>2</sub>, 0–24% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Повышение температуры до 2800 К из-за испарения CaF<sub>2</sub> приводит к образованию перовскитной и оксидно-перовскитной системы в левой части диаграммы, что свидетельствует о стабильности шлаковой системы при температурах сварочной ванны. В правой части диаграммы, увеличение концентрации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к образованию FeO, который обладает высокой растворимостью в сварочной ванне и вызывает образование шлаковых включений при подводной сварке. Особенностью системы TiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является образование смешанной оксидно-фторидно-перовскитной области при увеличении давления до 0,6 МПа, видимо из-за замедления процессов испарения CaF<sub>2</sub>, а также расширение областей с фазой магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Увеличение температуры

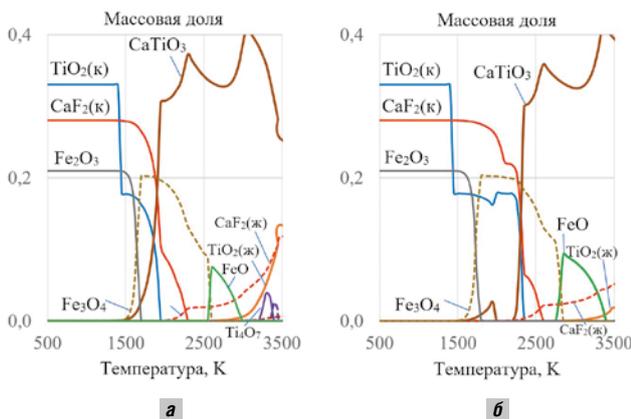
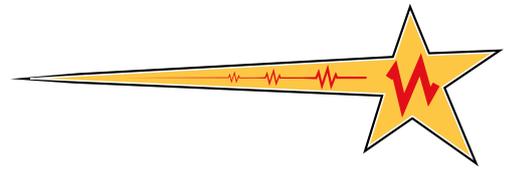


Рис. 12. Фазовый состав шлаковой системы, %:  
 $33\text{TiO}_2\text{-}28\text{CaF}_2\text{-}21\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}6\text{SiO}_2\text{-}8\text{MgCO}_3$   
 при давлении 0,1 (а) и 0,6 МПа (б)

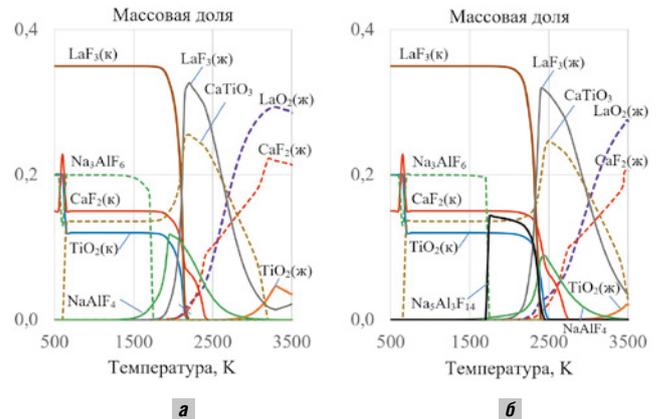


Рис. 13. Фазовый состав шлаковой системы, %:  
 $20\text{TiO}_2\text{-}15\text{CaF}_2\text{-}35\text{LaF}_3\text{-}20\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-}10\text{CaCO}_3$   
 при давлении 0,1 (а) и 0,6 МПа (б)

до 3200 К снижает стабильность системы, в которой формируются области из FeO и  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ .

Кинетика изменения доли перовскита и оксидов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO для шлаковой системы из работы [3] показана на рис. 12.

Таким образом, применение указанной системы  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  способно увеличить объем шлаковых включений из-за образования группы оксидов железа и пористость из-за снижения паров фторидов, особенно при сварке на повышенных глубинах. Оксиды железа обладают повышенной плотностью, г/см<sup>3</sup>:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (5–5,2),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4,9–5,3), FeO (5,88–5,97), по сравнению с плотностью рутила  $\text{TiO}_2$  (4,2–4,3), что способствует формированию шлаковых включений в швах.

**2.3.4. Моделирование шлаковой системы  $\text{TiO}_2\text{-LaF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ .** Основное отличие перспективной бинарной системы  $\text{LaF}_3\text{-TiO}_2$  от  $\text{CaF}_2\text{-TiO}_2$  заключается в высокой гомогенности фазовой смеси в диапазоне концентраций до 100 масс. % до 4000 К. Вторым отличием является начало испарения смеси при  $T > 2300$  К, в отличие от системы  $\text{CaF}_2\text{-TiO}_2$  с началом испарения 2800 К. Это способствует насыщению атмосферы дуги газовой фазой, состоящей из продуктов испарения  $\text{LaF}_3$ , что способствует связыванию воды и водорода в соединение HF. Другим, важным фактором является реакция между  $\text{LaF}_3$  и  $\text{TiO}_2$  с образованием тугоплавкого оксида  $\text{La}_2\text{O}_3$ , который способствует модификации микроструктуры. При 2300–3000 К с 50%  $\text{LaF}_3$  смесь включает  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , а выше 3000 К — высшие оксиды  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . Рост давления повышает температуру испарения системы до 2500 К.

Система  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-TiO}_2$  до 2900 К обладает высокой гомогенностью. При 1750 К начинается испарение  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , его диссоциация с образованием NaF и  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ , что способствует увеличению вязкости шлака. Дальнейший рост вязкости шлака достигается образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [9] при  $T > 2000$  К. До 3000 К фазовый состав состоит из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , в результате испарения фторидов с точкой эвтектики 1973 К при концентрации 80 масс. %  $\text{TiO}_2$  [10].

До 1800 К система  $\text{LaF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  обладает высокой гомогенностью, затем происходит постепенная диссоциация  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  с образованием комплекса  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  и смеси  $\text{LaF}_3\text{-NaF}$ , затем до 2300 К система состоит из  $\text{LaF}_3$  и происходит испарение системы. Рост давления до 0,6 МПа изменяет фазовый состав при  $T > 2300$  К до 2800 К: в диапазоне концентраций 30–100 масс.

%  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  образуется фаза из  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ , которая почти отсутствовала при давлении 0,1 МПа.

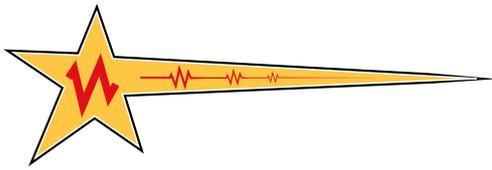
Тройная система  $\text{TiO}_2\text{-LaF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  до 1800 К состоит из смеси фаз  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{LaF}_3$ , NaF и  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ . До 2200 К смесь состоит из  $\text{TiO}_2$  и  $\text{LaF}_3$ , в нижней части диаграммы при максимальной концентрации  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  образуется смесь  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Повышение температуры до 2500–2800 К приводит к выделению фазы  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  и к расширению области со смесью фаз  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , однако с ростом давления при интенсивном испарении фторидов, основными фазами системы являются  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ , а при 3200 К —  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ .

Моделирование кинетики изменения долей фторидов и перовскита для упрощенного состава шлаковой системы из работы [4] показывает, что особенностью фазового состояния шлаковой системы является образование жидкой фазы  $\text{NaAlF}_4$ , как результат частичной диссоциации криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 2\text{NaF} + \text{NaAlF}_4$ , что улучшает смачивание сварочной ванны и капельный перенос [11]. Диссоциация криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  с образованием NaF,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{AlF}_2$ , AlF способствует реакциям с рутилом  $\text{TiO}_2$  с образованием фторидов титана  $\text{TiF}_3$ ,  $\text{TiF}_2$ , которые связывают водяной пар и водород в соединение HF [12]. Вторым преимуществом является выделение тугоплавкого оксида лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ , который способствует модификации микроструктуры при первичной кристаллизации [6].

Недостатком тройной системы  $\text{TiO}_2\text{-LaF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  является отсутствие соединения  $\text{CaTiO}_3$ , которое улучшает вязкость шлака, что является необходимым в условиях интенсивного перемешивания сварочной ванны при подводной сварке. Поэтому для стимулирования образования перовскита необходимо вводить оптимальные концентрации мрамора  $\text{CaCO}_3$  и плавикового шпата  $\text{CaF}_2$ . Соединение CaO является тугоплавким и возникает в результате диссоциации мрамора:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ . Обычно концентрация мрамора в шихте не превышает 15%, поэтому увеличение масс. % перовскита достигли при совместном введении  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaF}_2$ .

Кинетика изменения долей фторидов и перовскита для упрощенного состава шлаковой системы из работы [4] показана на рис. 13.

Введение  $\text{CaCO}_3$  и плавикового шпата  $\text{CaF}_2$  способно улучшить экранирование сварочной ванны расплавленными фторидами и перовскитом в диапазоне температур 2000–2500 К, включая  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ . Повышение давления до 0,6 МПа способ-



ствуется экранированию сварочной ванны за счет выделения фазы  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ , которая повышает вязкость шлака и связывает гидроксильные группы за счет формирования в шлаках полимерных алюмофторидных анионов [13].

Таким образом, шлаковая фторидно-перовскитная система показывает преимущество перед другими системами: отсутствие оксидов, способствующих шлаковым включениям; улучшение экранирования сварочной ванны; снижение межфазного натяжения; связывание водяного пара и водорода; выделение фаз  $\text{LaO}_2$ ,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ , которые способствуют улучшению сварочно-технологических свойств шлака и модификации микроструктуры шва.

**2.4. Испытания покрытых электродов.** Испытания опытных электродов диаметром 4 мм при подводной мокрой сварке производили при обратной полярности на глубине 200 мм. Испытания показали, что опытные электроды с покрытием  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2\text{-LaF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  обладают хорошими сварочно-технологическими свойствами, легким удалением шлака (рис. 14–16, табл. 1).

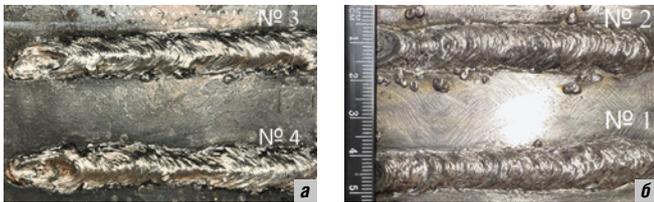


Рис. 14. Вид наплавленных валиков опытными электродами с покрытием  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2\text{-LaF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  диаметром 4 мм под водой: электрод со стержнем Св-08А, режимы 3 и 4 (а); электрод со стержнем Св-10Х16Н25АМ6, режимы 1 и 2 (б)

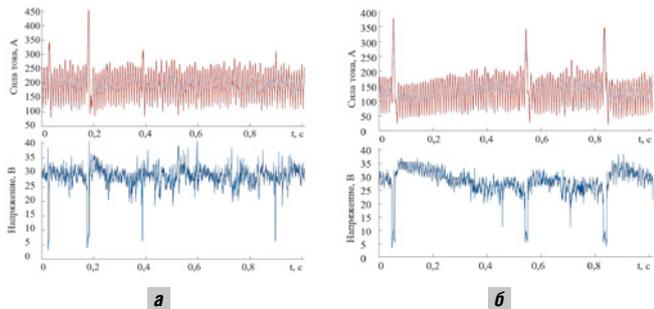


Рис. 15. Осциллограммы токов и напряжений при подводной мокрой сварке опытными электродами: электрод со стержнем Св-08А диаметром 4 мм, режим 3 (а); электрод со стержнем Св-10Х16Н25АМ6 диаметром 4 мм, режим 1 (б)

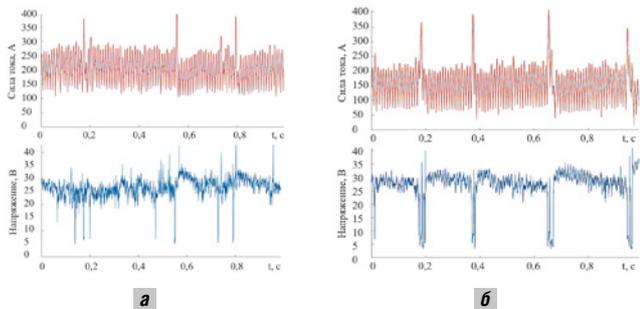


Рис. 16. Осциллограммы токов и напряжений при сварке на воздухе: электрод со стержнем Св-08А диаметром 4 мм, режим 3 (а); электрод со стержнем Св-10Х16Н25АМ6 диаметром 4 мм, режим 1 (б)

При мокрой сварке электродами со стержнем Св-08А средняя величина сварочного тока в 4-х режимах составила 159–215 А с отклонениями тока  $\pm 60\text{--}75$  А; средняя величина напряжения в 4-х режимах составила 26–30 В с отклонениями напряжения  $\pm 5,5\text{--}7,5$  В при частоте коротких замыканий 4–7 Гц. При скорости сварки 2,1–2,6 мм/с ширина и высота шва составили: 10–14 мм и 2–3,5 мм при отличном удалении шлаковой корки. При мокрой сварке электродами со стержнем Св-10Х16Н25АМ6 средняя величина сварочного тока в 4-х режимах составила 120–203 А с отклонениями тока  $\pm 60\text{--}85$  А; средняя величина напряжения в 4-х режимах составила 27–32 В с отклонениями напряжения  $\pm 6\text{--}9$  В при частоте коротких замыканий 2–5 Гц. При скорости сварки 2,2–3,4 мм/с ширина и высота шва составили: 12–16 мм и 2,5–4 мм.

При мокрой сварке электродами с покрытием  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  со стержнем Св-10Х16Н25АМ6 средняя величина сварочного тока в 4-х режимах составила 140–180 А с отклонениями тока  $\pm 90\text{--}100$  А; средняя величина напряжения в 4-х режимах составила 30–32,5 В с отклонениями напряжения  $\pm 8\text{--}11,5$  В при частоте коротких замыканий 4–8 Гц. При скорости сварки 2,1–3,2 мм/с ширина и высота шва составили: 10–13 мм и 3–4,5 мм, увеличилось разбрызгивание (рис. 17, 18, табл. 2).



Рис. 17. Вид наплавленных валиков 1–4 опытными электродами с покрытием  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  со стержнем Св-10Х16Н25АМ6 диаметром 4 мм под водой. На поверхности имеются брызги металла

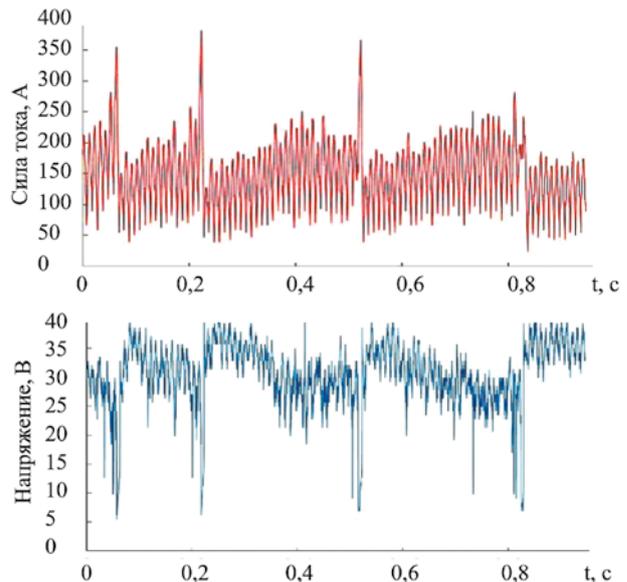


Рис. 18. Осциллограммы токов и напряжений при подводной мокрой сварке опытными электродами с покрытием  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  со стержнем Св-10Х16Н25АМ6 диаметром 4 мм, режим 1

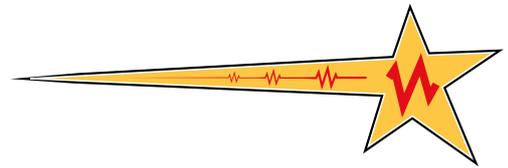


Таблица 1

Режимы подводной мокрой сварки по осциллограммам

Электрод со стержнем Св-08А с покрытием $TiO_2-LaF_3-Na_3AlF_6$				
Режим сварки	Напряжение, В	Сила тока, А	Скорость сварки, мм/с	Частота коротких замыканий, Гц
Режим 1	26±7,5	159±75	2,1	5-7
Режим 2	28±6	179±75	2,2	5-6
Режим 3	29,5±5,5	190±60	2,4	4-5
Режим 3 на воздухе	26,5±8,5	200±70	2,4	3-5
Режим 4	30±7	215±65	2,6	5-6
Электрод со стержнем Св-10Х16Н25АМ6 с покрытием $TiO_2-LaF_3-Na_3AlF_6$				
Режим 1	29±6	120±60	2,2	4-5
Режим 1 на воздухе	28±6,5	150±70	2,2	3-4
Режим 2	31±7	166±80	2,5	2-3
Режим 3	31,5±8,5	186±85	2,9	2-3
Режим 4	32±9	203±75	3,4	3-4

Таблица 2

Режимы подводной мокрой сварки по осциллограммам

Электрод со стержнем Св-10Х16Н25АМ6 с покрытием $TiO_2-CaF_2-CaO$				
Режим сварки	Напряжение, В	Сила тока, А	Скорость сварки, мм/с	Частота коротких замыканий, Гц
Режим 1	30±8	140±90	2,1	4-5
Режим 2	31±10	155±95	2,4	4-6
Режим 3	31,5±10,5	170±100	2,8	4-7
Режим 4	32,5±11,5	180±110	3,2	5-8

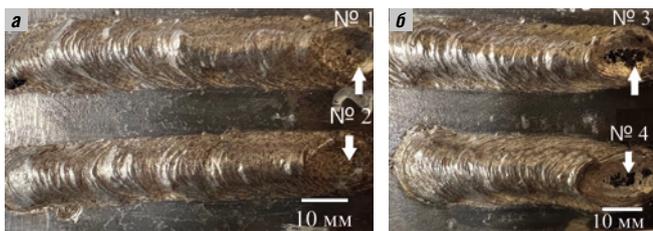


Рис. 19. Вид наплавленных валиков 1-4 опытными электродами с покрытием  $TiO_2-CaF_2-Fe_2O_3$  со стержнем Св-08А диаметром 4 мм под водой. Стрелками показаны шлаковые включения

По сравнению с покрытием  $TiO_2-LaF_3-Na_3AlF_6$  при сварке электродами с покрытием  $TiO_2-CaF_2-CaO$  со стержнем Св-10Х16Н25АМ6 отклонения тока увеличились в 1,17–1,5 раза, отклонения напряжения в 1,27–1,33 раза, ширина шва уменьшилась в 1,2 раз, высота шва, наоборот, увеличилась в 1,2 раза. Рост отклонений тока и напряжения, а также формирование более узких швов объясняется наличием в исследуемой системе  $TiO_2-CaF_2-CaO$  более тугоплавкого шлака из-за высокой доли CaO и перовскита  $CaTiO_3$ ,

что при мокрой сварке увеличивает межфазное натяжение шлака и металлического расплава.

Испытания электродов с покрытием  $TiO_2-CaF_2-Fe_2O_3$  со стержнем Св-08А показали, что по сравнению с покрытием  $TiO_2-LaF_3-Na_3AlF_6$  электроды обеспечивают хорошее формирование шва, однако наличие  $Fe_2O_3$  приводит к многочисленным шлаковым включениям (рис. 19).

Стабильность сварочной дуги под водой для покрытия  $TiO_2-CaF_2-Fe_2O_3$ , определяемая по отклонениям тока и напряжения, а также по частоте коротких замыканий почти совпадает с покрытием  $TiO_2-LaF_3-Na_3AlF_6$  (рис. 20, табл. 3).

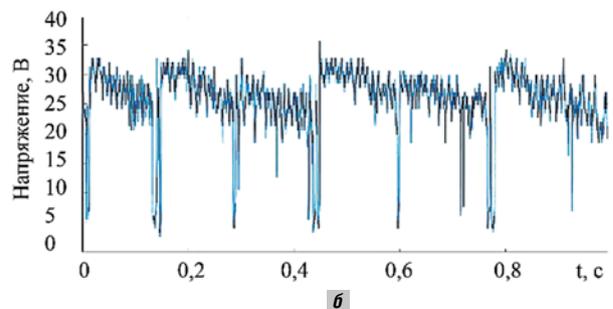
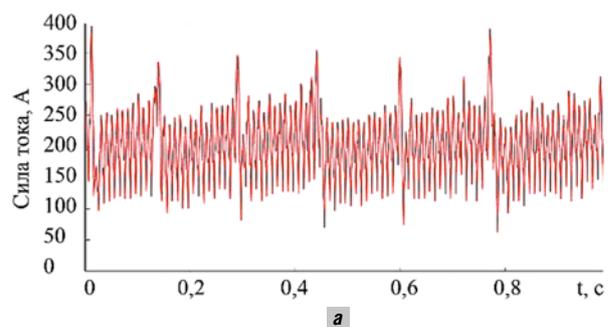


Рис. 20. Осциллограммы токов и напряжений при подводной мокрой сварке опытными электродами с покрытием  $TiO_2-CaF_2-Fe_2O_3$  со стержнем Св-08А диаметром 4 мм, режим 2

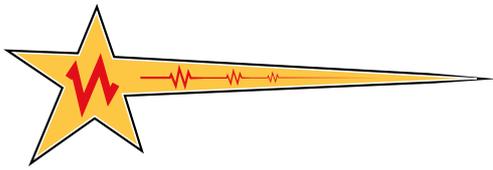


Таблица 3

Режимы подводной мокрой сварки по осциллограммам

Электрод со стержнем Св-08А с покрытием $TiO_2-CaF_2-Fe_2O_3$				
Режим сварки	Напряжение, В	Сила тока, А	Скорость сварки, мм/с	Частота коротких замыканий, Гц
Режим 1	26,5±6,5	160±80	1,8	6-8
Режим 2	27,5±5,5	195±75	2,0	5-7
Режим 3	28±7,5	205±80	2,2	4-5
Режим 4	29,5±8	225±75	2,5	5-6

При мокрой сварке электродами с покрытием  $TiO_2-CaF_2-Fe_2O_3$  со стержнем Св-08А средняя величина сварочного тока в 4-х режимах составила 160–225 А с отклонениями тока ±75–80 А; средняя величина напряжения в 4-х режимах составила 26,5–28 В с отклонениями напряжения ±5,5–8 В при частоте коротких замыканий 4–8 Гц. При скорости сварки 1,8–2,6 мм/с ширина и высота шва составили: 12–15 мм и 1,8–3 мм. Уменьшение напряжения дуги, по сравнению с покрытием  $TiO_2-LaF_3-Na_3AlF_6$  объясняется снижением доли фторидов в дуге, рис. 6, 7 и увеличением степени ионизации и теплопроводности плазмы при  $T = 3500$  К (рис. 3, 4).

Твердость наплавленного металла при подводной сварке электродами с покрытием  $TiO_2-CaF_2-Fe_2O_3$  со стержнем Св-08А составила 174–211 НВ. Твердость наплавленного металла при подводной сварке (сварке на воздухе) электродами с покрытием  $TiO_2-LaF_3-Na_3AlF_6$  со стержнем Св-08А составила 180–210 НВ (149–177 НВ), со стержнем Св-10Х16Н25АМ6 — 248–320 НВ (322–365 НВ) при твердости основного металла 155–165 НВ, что свидетельствует о достижимости равнопрочности шва основному металлу.

### Выводы

1. Предложен комплексный подход к разработке покрытых электродов для подводной мокрой сварки и установлены зависимости между концентрациями компонентов в трех газослаковых системах на изменение их теплофизических, термодинамических характеристик и металлургической активности по отношению к водяному пару, водороду и кислороду.

2. Разработана редкоземельная рутил-фторидно-перовскитная система для покрытых электродов для дуговой сварки сталей повышенной прочности на основе низкоокислородной композиции  $TiO_2-CaF_2-LaF_3-Na_3AlF_6$  высокой основности в сочетании со электродными стержнями Св-08А и Св-10Х16Н25АМ6. Установлены оптимальные режимы подводной мокрой сварки на основе статистической обработки осциллограмм.

3. Исследования сварочно-технологических и металлургических свойств покрытых электродов показали принципиальную возможность достижения равнопрочности шва с основным металлом за счет отсутствия в составе нового покрытия оксидов и шлаковых включений в шве; удаления водяного пара, гидроксидов и водорода; образования в шлаке фаз  $LaO_2$ ,  $Na_5Al_3F_{14}$  для улучшения активности шлака и модификации микроструктуры шва.

### Список литературы

1. Паршин С.Г. Материалы и технологии подводной сварки. Монография. Санкт-Петербург, Издательство Политех-Пресс, 2023, 468 с.
2. Масленников П.С., Руссо В.Л. Новые электроды для подводной сварки // Сварочное производство, 2000. № 11. С. 26–27.
3. Ляховая И.В., Максимов С.Ю., Бут В.С., Радзиевская А.А., Дрогомирецкий М.Н., Педько Б.И., Оверко А.Ф. Электрод для подводной сварки. Патент РФ № 2364483 от 11.05.2006 г. Опубликовано 20.11.2007 г. Бюл. № 23.
4. Паршин С.Г., Гао Ю. Покрытый электрод для подводной мокрой сварки и наплавки. Заявка на получение патента РФ на изобретение № 2023118819 от 14.07.2023 г.
5. Parshin S.G. Metallurgical Effect of Rare-Earth Lanthanum Fluoride and Boride in the Composite Coating of Wires in the Arc Welding of Bainitic-Martensitic and Austenitic Steel. Metals 2020, 10, 1334.
6. CRC Handbook of chemistry and physics. 97th edition. Editor-in-chief W.M. Haynes. CRC Press, 2017. 2641 p.
7. Rudskoi A.I., Karkhin V.A., Starobinskiy E.B., Parshin S.G. Modeling of Hydrogen Diffusion in Inhomogeneous Steel Welded Joints // Materials, 2022. 15. 7686.
8. Шорников С.И. Исследование расплавов системы  $CaO-TiO_2$  масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена // Журнал физической химии, 2020. Т. 94. № 7. С. 963–974.
9. Подгаецкий В.В., Кузьменко В.Г. Сварочные шлаки. Киев: Наукова Думка, 1988. 256 с.
10. Zheng J., Hu X., Ren Z., Xue X., Chou K. Solid-state Reaction Studies in  $Al_2O_3-TiO_2$  System by Diffusion Couple Method // ISIJ International, 2017. Vol. 57, No. 10. PP. 1762–1766.
11. Лепинских Б.М., Манаков А.И. Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов. М.: Наука, 1977. 192 с.
12. Паршин С.Г. Металлургия подводной и гипербарической сварки. Санкт-Петербург, Издательство Политехнического университета, 2016, 402 с.
13. Рудской А.И., Паршин С.Г. Электрохимическое удаление гидроксидов и диффузионного водорода в алюмофтористых шлаках сварочных порошковых проволок. Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах, 2022. Т. 504. С. 62–66.

**ШТОРМ**

**СВАРОЧНЫЕ ВРАЩАТЕЛИ**  
Грузоподъемность от 15 до 500 кг

[www.shtorm.ru](http://www.shtorm.ru)      [www.shtorm-its.ru](http://www.shtorm-its.ru)