

# ТЕРМОДИНАМІКА ВЗАЄМОДІЇ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШЛАКІВ СИСТЕМИ $30\text{CaF}_2/30\text{CaO}/30\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{SiO}_2$ , $\text{MgO}$ ) ПРИ ЕЛЕКТРОШЛАКОВОМУ ПЕРЕПЛАВІ

Л.О. Лісова<sup>1</sup>, Г.П. Стовпченко<sup>1,2</sup>, І.О. Гончаров<sup>1</sup>, Я.В. Гусев<sup>1</sup>, Л.Б. Медовар<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

<sup>2</sup>Інжинірингова компанія «ЕЛІМЕТ-РОЛ». 03150, м. Київ, а/с 259. E-mail: office@elmet-roll.com.ua

Виконано термодинамічні розрахунки рівноважного вмісту компонентів в системі газ–шлак–метал стосовно умов електрошлакового переплаву сталі 15Х11МФ-Ш в захисному газі (аргоні) під шлаками  $30\text{CaF}_2/30\text{CaO}/30\text{Al}_2\text{O}_3$  з різним вмістом  $\text{SiO}_2$  (1; 2,5 і 4 мас. %) та  $\text{MgO}$  (3; 6; 12 мас. %). В рівноважному складі системи показано появу оксидів  $\text{MnO}$  (0,04...0,07 мас. %) та  $\text{FeO}$  (0,01...0,02 мас. %), що вказує на невелику окислювальну дію шлаку по відношенню до металу, в якому вміст елементів залишається в регламентованих стандартом межах. За результатами вимірювань в'язкості та електропровідності запропоновано новий склад шлаку (АНФ-39: 29...35 %  $\text{CaF}_2$ , 30...36 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 27...32 %  $\text{CaO}$ , 2...4 %  $\text{MgO}$ , 1...3 %  $\text{SiO}_2$ , ТУ У 20.5-05416923-112:2015), який має більш широкий діапазон тверднення і нижчі значення електропровідності, ніж зарубіжний аналог ESR 2015. Останнє є передумовою зменшення витрат електроенергії при переплаві. Бібліогр. 17, табл. 2, рис. 2.

*Ключові слова:* електрошлаковий переплав; термодинаміка взаємодії газ–шлак–метал; в'язкість; електропровідність; енергоефективний шлак

Шлак є основним середовищем процесу електрошлакового переплаву (ЕШП), що виконує низку важливих функцій: генерування тепла при проходженні струму; рафінування або збереження складу металу, що переплавляють; формування гладкої поверхні зливка та ін. [1–3]. Сьогодні розроблено доволі багато різноманітних складів шлаків для ЕШП різних сталей і сплавів [4–6]. Вибір шлакової системи залежить від технології та обладнання ЕШП (стаціонарний або короткий кристалізатор, захисна атмосфера чи відкрита виплавка), а також від властивостей металу, що переплавляється (низько- чи високолеговані сталі, суперсплави, які мають велику кількість активних елементів).

Одним з напрямків, за яким йде розвиток електрошлакових технологій, є збільшення маси злиwkів. Для виплавки великогазових злиwkів все частіше використовують короткі кристалізатори (з витягуванням зливка) замість громіздких (на повну довжину зливка) стаціонарних кристалізаторів. Однак при витягуванні зливка необхідні шлаки, що мають широкий інтервал кристалізації, щоб забезпечити формування гладкої поверхні зливка при його русі, зберігши при цьому високу і стабільну якість металу. Раніше для розширення температурного інтервалу тверднення шлаків додавали велику кількість кремнезему (5...30 %), однак для високолегованих сталей та таких, що містять багато активних елементів (титану, алюмінію) цей підхід є неприйнятним, оскільки останні відновлюють кремнезем

з утворенням кремнію, який переходить в метал, змінюючи його властивості. Використання складів шлаків з повним виключенням діоксиду кремнію є можливим, але в цьому разі замість природних матеріалів, які зазвичай містять кремнезем в певній кількості, використовують хімічно чисті рафіновані оксиди і фториди, які є значно дорожчими.

Актуальною задачею покращення ефективності будь-якого процесу залишається зниження енерговитрат, що при електрошлаковому процесі можливо при використанні шлаків з меншою електропровідністю. Відомо, що для ЕШП конструкційних і корозійностійких сталей за рубежом широко використовують шлаки системи  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{CaO}$ – $\text{CaF}_2$  з приблизно рівним співвідношенням компонентів, які мають відносно невелику електропровідність, тож задачею цього дослідження була розробка складу шлаку з розширеним діапазоном тверднення при невеликому вмісті діоксиду кремнію.

**Обґрунтування та вибір шлакової системи для ЕШП сталей відповідального призначення.** В попередніх роботах [7–12] термодинамічні розрахунки рівноважного складу системи газ–шлак–метал при ЕШП показали, що оксидно-фторидні шлаки взаємодіють з металом і, в тій чи іншій мірі, окислюють найактивніші компоненти з його складу. В результаті змінюється склад і металу, і шлаку, що веде до зміни фізичних властивостей останнього, що, в свою чергу, чинить вплив на режим процесу, прецизійний контроль якого є пе-

Л.О. Лісова — <https://orcid.org/0000-0002-3758-0294>, Г.П. Стовпченко — <https://orcid.org/0000-0002-6555-5715>,

І.О. Гончаров — <https://orcid.org/0000-0003-2915-0435>, Л.Б. Медовар — <https://orcid.org/0000-0003-2077-5965>

редумовою стабільності хімічного складу металу. Тому, з точки зору технології ЕШП, сьогодні вважають, що шлакова система при ЕШП має бути нейтральною до складу металу та мати стабільні фізичні властивості, серед яких найважливішими є електропровідність та в'язкість.

Достатня електропровідність шлаку є передумовою протікання процесу ЕШП, однак при малому електричному опорі шлаку процес ЕШП є дуже енергоємним, оскільки саме завдяки електричному опорі шлаку відбувається нагрів і плавлення електроду. Зрозуміло, що використання шлаку з меншою електропровідністю супроводжується більшим тепловиділенням на одиницю витраченої електричної потужності і збільшенням температури процесу, що сприяє підвищенню продуктивності переплаву та зменшенню витрат електроенергії. Рекомендовані величини електропровідності для шлаків процесу ЕШП зазвичай знаходяться в межах 100...600  $1/\text{Ом}\cdot\text{м}$  при температурах 1773...2173 К. При зavelикій електропровідності шлаку витрата електроенергії є більшою, і навпаки, при занижених її значеннях утворюються дугові розряди по границі контакту шлак–кристалізатор, які можуть порушувати цілісність останнього, що є вкрай небезпечним (потрапляння охолоджуючої води під рівень гарячого шлаку може призвести до вибуху) [1, 2]. Величина електропровідності залежить від складу шлаку і зростає при підвищенні температури. Найбільш електропровідним компонентом шлаку при ЕШП є фторид кальцію ( $\text{CaF}_2$ ), тож збільшення його вмісту підвищує загальну електропровідність шлаку. Варто зазначити, що фторид кальцію є досить легкоплавким ( $T_{\text{пл}} \approx 1690$  К) і хімічно інертним, однак при високих температурах має схильність до гідролізу у вологій атмосфері і може утворювати екологічно небезпечні леткі сполуки при взаємодії з компонентами металу та оксидами шлаку, що змінює фізико-хімічні характеристики останнього, особливо при довготривалій виплавці. Тому зниження вмісту  $\text{CaF}_2$  і навіть створення безфторидних складів шлаків ЕШП є назрілою задачею.

Для зниження леткості шлаку використовують оксиди з низькою пружністю пари, до яких відносяться  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  та  $\text{MgO}$ , але останній має найбільш вагомий вплив. Так, додавання 10 %  $\text{MgO}$  до шлакової системи 45...55  $\text{CaF}_2/25...35 \text{Al}_2\text{O}_3/10...15 \text{CaO}$  більш ніж в 10 разів знижує інтенсивність випаровування його компонентів порівняно зі шлаком АНФ-1П ( $\geq 97$  %  $\text{CaF}_2$ ). Введення  $\text{MgO}$  в розплав  $\text{CaF}_2$  призводить ще й до різкого зниження електропровідності за рахунок утворення складних аніонів  $\text{Mg}_4\text{O}_3\text{F}_3^{6-}$ ,  $\text{MgF}_6^{2-}$  [2]. Заміна частини  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{MgO}$  знижує електропровідність шлаку та зменшує ймовірність переходу кисню в метал при використанні шлакової системи  $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ . Проте використання

шлаків з вмістом  $\text{MgO}$  більше 15 % ускладнюється значним підвищенням їх в'язкості [13].

При ЕШП поряд із електропровідністю шлаків необхідно забезпечити сприятливі значення в'язкості, яка має важливе значення для рафінування та формування шлакової кірки (гарнісажу) на поверхні зливку [2, 3, 11]. Особливо важливим це є в умовах виплавки з витягуванням зливку, де бажано мати суцільний, тонкий гарнісаж, який би витримував розтягувальне навантаження при формуванні кірки зливку. Компонентний склад флюсу повинен забезпечувати знаходження шлаку в рідкому та твердо-рідкому стані при температурах тверднення металу (в'язкість в районі 0,02...0,10 Па·с при 1873 К), щоб не перешкоджати руху кристалізатора.

Рекомендована температура плавлення шлаків є на 200...400 °С нижчою, ніж температура тверднення металу, який переплавляють. Слід однак враховувати, що легкоплавкі шлаки зазвичай містять сольові компоненти, які схильні до випаровування. Використання ж тугоплавких шлаків потребує підвищення температури процесу, що збільшує продуктивність плавлення металу і, відповідно, об'єм та глибину металеві ванни, що негативно впливає на структуру зливка [14].

Відомо, що шлаки системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--CaF}_2$ , в яких компоненти знаходяться у рівному співвідношенні, відрізняються доволі низькою електропровідністю, завдяки чому витрати електроенергії на плавлення електроду з тою ж продуктивністю є меншими, ніж для шлаку з більшою електропровідністю. Наприклад, до цієї системи належать ряд шлаків виробника «Wacker» (ESR 2015, ESR 2062, ESR 2065 та ESR 2015 ELH (з пониженим вмістом водню), електропровідність яких при 2173 К становить,  $1/\text{Ом}\cdot\text{м}$ : 300 для ESR 2015; 350 для ESR 2062; 340 для ESR 2065 та 320 для ESR 2015 ELH, проти 730 для шлаку з  $\geq 97$  мас. %  $\text{CaF}_2$  (ESR 2052) [5]. Шлак ESR 2015 є найбільш часто живаним за кордоном при ЕШП інструментальних та корозійностійких сталей. Тому цей склад було обрано в якості прототипу для розробки раціонального складу енергоефективного шлаку для переплаву сталей в захисній атмосфері в стаціонарних і коротких кристалізаторах.

**Термодинамічні розрахунки рівноважного складу системи газ–шлак–метал стосовно ЕШП сталі 15X11МФ-Ш.** З використанням пакету термодинамічного аналізу програми HSC Chemistry 9 [15] досліджено зміни в системі газ–шлак–метал стосовно реального зливку 565×565 мм масою 4300 кг виробництва ПрАТ «Дніпроспецсталь», з яким ІЕЗ ім. Є.О. Патона співпрацює з моменту створення процесу ЕШП. Розраховано рівноважні склади термодинамічної системи газ–шлак–метал для переплаву сталі 15X11МФ-Ш (табл. 1) під шла-

Таблиця 1. Хімічний склад сталі 15X11МФ-Ш, мас. %

Сталь	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Cu	Ni	P	S	Al*
ГОСТ 5632-72	0,12...0,19	≤ 0,5	≤ 0,7	10,0...11,5	0,6...0,8	0,25...0,40	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 0,03	≤ 0,025	–
В розрахунках	0,15	0,5	0,7	11,0	0,7	0,3	0,3	0,3	–	0,025	0,025

\*Для цієї марки сталі вміст алюмінію стандартом не регламентується.

ками системи  $30\text{CaF}_2/30\text{CaO}/30\text{Al}_2\text{O}_3$  та з різним вмістом оксидів  $\text{SiO}_2$  (до 4 %) та  $\text{MgO}$  (до 12 %) (табл. 2) в атмосфері інертного газу (аргон). Термодинамічна система складалась із загальної кількості шлаку 190 кг (висота шлакової ванни 0,23 м), маси металу 4300 кг та аргону з витратою 6 м<sup>3</sup>/год.

Поява в шлаковій фазі оксидів  $\text{MnO}$  (0,04...0,07 мас. %) та  $\text{FeO}$  (0,01...0,02 мас. %) вказує на окислювальну дію шлаку по відношенню до металу. Відбувається також окиснення алюмінію, яке супроводжується підвищенням вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в шлаку: при співвідношенні  $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ , яке становить 0,83, вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  підвищується на 0,4 мас. %; при 1,33 — на 0,5 мас. %; при 0,08 — на 0,1 мас. %; при співвідношеннях 0,33 та 0,17 вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  практично не змінюється. Найбільш активне окиснення алюмінію пов'язане з вищим вмістом  $\text{SiO}_2$ : при вмісті  $\text{SiO}_2$  2,5 мас. % вміст алюмінію в металі знизився з 0,025 до 0,012 мас. %, а при вмісті  $\text{SiO}_2$  4 — до 0,009 мас. %. Алюміній в металі майже не окиснюється при вмісті  $\text{SiO}_2$  1 мас. % та  $\text{MgO}$  6 та 12 мас. %. Втрати марганцю з металу, окрім окиснення, пов'язані з його випаровуванням, вміст газоподібного марганцю становить до 0,07 мас. % газової фази.

Зниження вмісту  $\text{CaO}$  в шлаку обумовлено десульфуратцією металу з утворенням в шлаковій фазі до 1,6 мас. % сульфиду кальцію ( $\text{CaS}$ ). Найглибша десульфуратція металу очікувано прогнозується при підвищенні вмісту  $\text{MgO}$  до 12 мас. %. Вміст  $\text{MgO}$  в шлаку знижується за цієї причини та випаровування. При підвищенні вмісту  $\text{SiO}_2$  до 4 мас. % та вмісті  $\text{MgO}$  3 мас. % накопичення в магнію в газовій фазі є найменшим і складає 0,04 мас. %.

Відбувається випаровування в газову фазу і фториду кальцію ( $\text{CaF}_2$ ), яке дещо зменшується при зниженні його вмісту в шлаку менше 30 мас. %.

Для усіх складів шлаків окиснення кремнію з металу було незначним, а при вмісті 2,5 мас. %

Таблиця 2. Вміст основних компонентів в складі шлаку, що було прийнято в розрахунках, мас. %

Співвідношення $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ в шлаку	$\text{CaF}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SiO}_2$
0,33	32,0	32	32	3	1,0
0,83	31,5	31	32	3	2,5
1,33	31,0	31	31	3	4,0
0,17	31,0	31	31	6	1,0
0,08	29,0	29	29	12	1,0

$\text{SiO}_2$  вміст кремнію в металі та оксиду кремнію в шлаку зберігається майже на вихідному рівні.

Слід відмітити, що рівноважний вміст хрому в сталі після взаємодії зі шлаками в інертній атмосфері майже не змінився. Розрахункова кількість оксиду хрому в шлаковій фазі склала  $4...8 \cdot 10^{-6}$  мас. % для шлаку із співвідношенням  $\text{SiO}_2:\text{MgO}$  0,33;  $1,7...2,0 \cdot 10^{-5}$  мас. % — для співвідношення 0,83;  $3,4...3,7 \cdot 10^{-5}$  мас. % — для 1,33 та  $5...7 \cdot 10^{-6}$  мас. % — для 0,08.

За результатами термодинамічних розрахунків можна вважати, що усі розглянуті шлакові системи є принципово придатними для ЕШП сталі 15X11МФ-Ш, оскільки вміст основних компонентів металу після взаємодії зі шлаком зберігається в межах вимог стандарту.

В той же час, для успішної реалізації процесу переплаву важливими є ще й фізичні характеристики шлаків, тому для досліджуваних складів шлаків виконано вимірювання їх в'язкості та електропровідності.

**Дослідження фізичних властивостей шлаків системи  $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ .** Відомо, що величини в'язкості і електропровідності шлаку залежать від складу, структури та температури. Проте механізм прояву та температурні залежності цих властивостей є різними: електропровідність залежить від руху маленьких іонів та електронів, а в'язкість визначається переміщенням і окремих іонів, і їх угруповань.

В роботі проведено дослідження в'язкості та електропровідності дослідних складів шлаків з використанням приладів та методик, які розроблено в ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ [16, 17] (рис. 1, а, б).

Шлаки одержували з хімічно чистих сполук ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ), які попередньо прожарювали при температурі 1073 К, а потім змішували. Підготовлені однорідні суміші розплавляли в печі Таммана в атмосфері аргону. Розплав доводили до температури 1973 К і витримували до формування шлаку візуально гомогенного стану.

Дослідження показали, що при введенні додаткової кількості  $\text{MgO}$  (6 та 12 мас. %) шлак твердне при температурах вище 1573 К (композиції із співвідношенням  $\text{SiO}_2:\text{MgO}$  на рівні 0,17 та 0,08). Підвищення вмісту  $\text{SiO}_2$  з 1 до 4 мас. % призводить до розширення температурного діапазону тверднення і поступове зниження в'язкості відбувається в межах температур 1423...1523 К, що робить ці шлаки більш «довгими» порівняно із вихідним складом (співвідношення  $\text{SiO}_2:\text{MgO}$  — 0,33). Для шлаків з 6



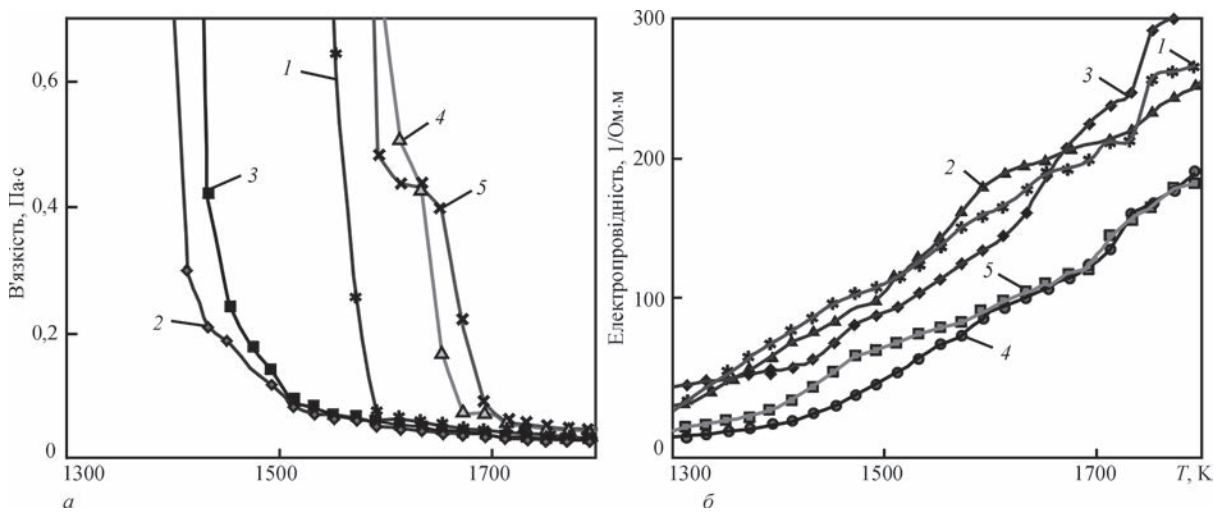


Рис. 1. Температурна залежність в'язкості (а) та електропровідності (б) досліджуваних шлаків з різним співвідношенням  $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ : 1 — 0,33 (1:3); 2 — 0,83 (2,5:3); 3 — 1,33 (4:3); 4 — 0,17 (1:6); 5 — 0,08 (1:12)

та 12 мас. %  $\text{MgO}$  на політермі в'язкості відмічено «сходинки», наявність яких можна пояснити утворенням в розплаві твердої фази ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).

При температурі 1773 К шлак з вмістом 4 мас. %  $\text{SiO}_2$  має електропровідність 300  $1/\text{Ohm}\cdot\text{m}$ , а з вмістом 2,5 мас. %  $\text{SiO}_2$  — 243  $1/\text{Ohm}\cdot\text{m}$ , меншу у порівнянні з вихідним складом в наших експериментах (261  $1/\text{Ohm}\cdot\text{m}$  при 1 мас. %  $\text{SiO}_2$ ). Шлаки з високим вмістом  $\text{MgO}$  (12 мас. %) при 1 мас. %  $\text{SiO}_2$  мають нижчі значення електропровідності (180  $1/\text{Ohm}\cdot\text{m}$  при 1773 К).

На основі результатів фізико-хімічного моделювання складних взаємодій в системі газ-шлак-метал стосовно умов ЕШП під різними шлаками і досліджень їх в'язкості та електропровідності було запропоновано новий склад шлаку, який одержав умовне позначення АНФ-39 (ТУ У 20.5-05416923-112:2015: 29...35 %  $\text{CaF}_2$ , 30...36 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 27...32 %  $\text{CaO}$ , 2...4 %  $\text{MgO}$ , 1...3 %  $\text{SiO}_2$ ).

Для обох шлаків (прототипу та нового складу) виконано порівняльні дослідження в'язкості та електропровідності при їх виготовленні з одних й тих самих матеріалів (рис. 2, а, б).

В'язкість розробленого шлаку АНФ-39 при 1550 К є приблизно на 50 % нижчою, а характер падіння кривої в діапазоні 1470...1570 К є більш плавним у порівнянні з таким для складу ESR 2015. В діапазоні температур 1600...1800 К в'язкість цих шлаків майже однакова (близько 0,03 Па·с). Розроблений шлак при температурах кристалізації більш довго знаходиться в твердо-рідкому стані, що буде запобігати утворенню розривів шлакового гарнісажу при витягуванні зливка з короткого кристалізатора і пов'язаних з цим дефектів поверхні та проривів металу при його затіканні у проміжок зливка-кристалізатор.

Підтверджено, що електропровідність шлаку розробленого складу є меншою практично в усьому діапазоні досліджених температур. Характер зміни електропровідності обох шлаків схожий, проте шлак АНФ-39 має нижчі значення електропровідності (205 проти 250  $1/\text{Ohm}\cdot\text{m}$  при 1773 К). Відповідно, за рахунок зниженої на 20 % електропровідності можна очікувати більшого тепловиділення в шлаку АНФ-39 при тій самій потужності на ванні та

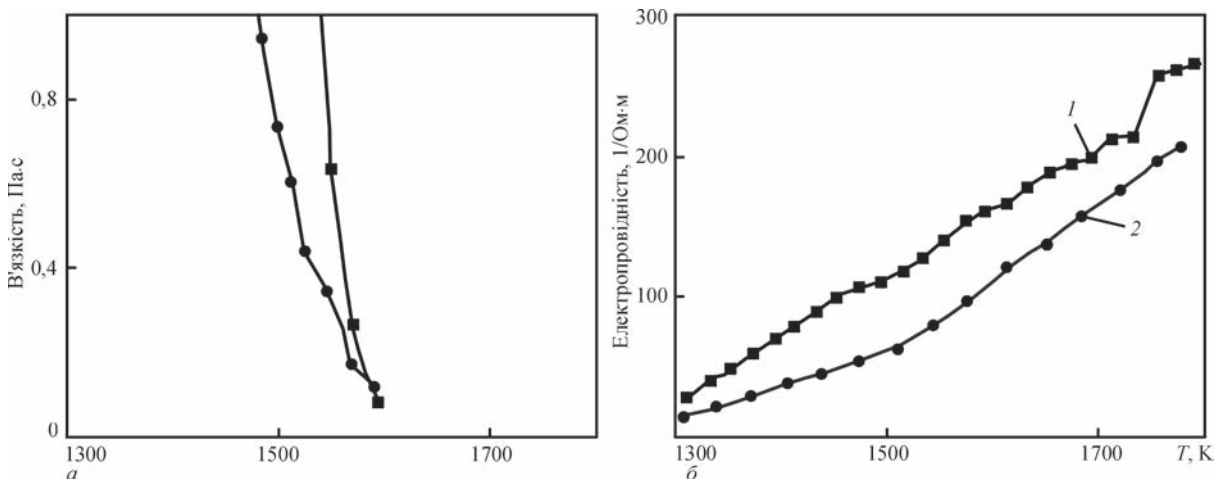


Рис. 2. Порівняльний аналіз температурної залежності в'язкості (а) та електропровідності (б) шлаків ESR 2015 (1) та АНФ-39 (2)

зменшення витрат електроенергії при переплаві, що було підтверджено промисловими випробуваннями. В умовах ПрАТ «Запоріжсклофлюс» було виготовлено дослідно-промислову партію шлаку марки АНФ-39, яку випробували в умовах ПрАТ «Дніпро-спецсталь» при одержанні 4,8 т зливків ЕШП сталі 15Х11МФ-Ш. Результати випробувань будуть опубліковані в наступних випусках журналу.

## Висновки

1. Основною задачею при розробці нових складів шлаків є забезпечення рафінування та/або збереження вихідного складу металу і зниження затрат на виробництво зливків. Нові шлаки мають забезпечувати екологічність, економічність та технологічність процесу ЕШП.

2. Термодинамічні розрахунки перспективних складів шлаків системи (мас. %)  $30 \text{ CaF}_2$ – $30 \text{ Al}_2\text{O}_3$ – $30 \text{ CaO}$  з додаванням різної кількості  $\text{SiO}_2$  (1; 2,5 та 4 мас. %) та  $\text{MgO}$  (3; 6 та 12 мас. %) показали (на прикладі сталі 15Х11МФ) їх потенційну придатність для ЕШП високолегованих сталей, оскільки вміст основних компонентів в металевій фазі за розрахунком є в межах вимог за стандартом на цю марку.

3. Дослідження фізичних характеристик шлаків в інтервалі температур 1423...1823 К системи (мас. %)  $30 \text{ CaF}_2$ – $30 \text{ Al}_2\text{O}_3$ – $30 \text{ CaO}$  показали, що підвищення вмісту  $\text{SiO}_2$  з 1 до 4 мас. % призводить до зниження в'язкості та робить їх більш «довгими», що є більш технологічним при ЕШП у короткому кристалізаторі. Підвищення вмісту  $\text{MgO}$  робить шлак більш тугоплавким, в'язким та зменшує його електропровідність.

4. Запропоновано новий склад шлаку АНФ-39 (ТУ У 20.5-05416923-112:2015: 29...35 %  $\text{CaF}_2$ , 30...36 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 27...32 %  $\text{CaO}$ , 2...4 %  $\text{MgO}$ , 1...3 %  $\text{SiO}_2$ ). Характер падіння кривої в'язкості шлаку АНФ-39 більш плавний у порівнянні з такою для розповсюдженого за рубежем шлаку ESR 2015 (при 1553 К в'язкість є нижчою приблизно на 50 %). Розроблений шлак АНФ-39 має й нижчі значення електропровідності (205 проти 250  $1/\text{Ом}\cdot\text{м}$  при 1773 К для ESR 2015), що робить його більш енергоефективним.

## Список літератури

1. Медовар Б.И., Цыкуленко А.К., Шевцов В.Л. и др. (1986) *Металлургия электрошлакового процесса*. Киев, Наукова думка.
2. Медовар Б.И., Шевцов В.Л., Мартын В.М. и др. (1988) *Электрошлаковая тигельная плавка и разливка металла*. Патон Б.Е. (ред.). Киев, Наукова думка.
3. Медовар Л.Б., Стовпченко А.П., Лисова Л.А., Джиганг Дж. (2012) Современные требования к процессам и шлакам электрошлакового переплава. *Металлургическая и горно-рудная промышленность*, 7, 297–301.
4. *ГОСТ 30756–2001*. Флюсы для электрошлаковых технологий. Общие технические условия.

5. *Выбор оптимального флюса — залог успеха при электрошлаковом переплаве (ЭШП)*. Wacker Group, Electroflux: <https://www.wacker.com/h/medias/6321-RU-final-0416.pdf> (дата звернення 22.01.2020).
6. ТУ У 20.5-00186520-126:2018. Флюсы плавлені ПАТ «НЗФ». Технічні умови: <https://www.nzf.com.ua/files/production/%D0%A2%D0%A3%20%D0%A3%2020.5-00186520-126-2018.pdf>
7. Stovpchenko G., Medovar L., Lisova L. et al. (2012) Features of slag–metal interaction at electroslag remelting of heavy ingot. *MOLTEN12. Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Beijing, China, May 27–30, 2012*, pp. 158–159.
8. Стовпченко А.П., Медовар Л.Б., Лисова Л.А. и др. (2012) Особенности физико-химических взаимодействий в системе металл–шлак–газ при электрошлаковом переплаве. *Современная электрометаллургия*, 3, 3–7.
9. Stovpchenko G., Medovar L., Gusiev Ia., Lisova L. (2015) Novel physicochemical model of the electroslag remelting process in protective gases in application to manufacturing of a large ingot of superalloys. *LMPC2015. Proceedings of the International Symposium on Liquid Metal Processing & Casting, Leoben, Austria, Sept. 20–24, 2015*, pp. 219–224.
10. Gusiev Ia., Lisova L., Stovpchenko G. et al. (2016) Physico-chemical approaches for new slag evaluation for ESR of superalloys. *MMS100. Proceedings of Medovar Memorial Symposium, Kyiv, Ukraine, June 7–10, 2016*, pp. 128–131.
11. Лисова Л.О., Стовпченко Г.П., Медовар Л.Б., Петренко В.Л. (2017) Вплив витрат шлаку при ЕШП на склад металу та технологічні параметри процесу. *Современная электрометаллургия*, 2, 3–10.
12. Stovpchenko G., Lisova L., Medovar L. et al. (2018) Electroslag remelting for low oxygen metal manufacturing. *ICS2018. Proceedings of 7<sup>th</sup> International Congress on science and technology of steelmaking. The challenge of industry 4.0, Venice, Italy, June 13–15, 2018*, pp. 1–10.
13. Duckworth W.E., Hoyle G. (1969) *Electro-slag refining*. London, Chapman & Hall.
14. Лагаш Ю.В., Медовар Б.И. (1970) *Электрошлаковый переплав*. Москва, Металлургия.
15. *HSC Chemistry 9*. Outotec. <https://www.outotec.ru/products-and-services/technologies/digital-solutions/hsc-chemistry/> (дата звернення 20.01.2020).
16. (1982) *Устройство для измерения электропроводности расплавленного шлака*. А.с. 957081 СССР, М.Кл.3. G 01 N 27/02. №2961082/18-25.
17. (1979) *Ротационный вискозиметр*. А.с. 667867 СССР, М. Кл.2 G 01 N 11/14. № 2564858/18-25.

## References

1. Mevovar, B.I., Tsykulenko, A.K., Shevtsov, V.L. et al. (1986) *Metallurgy of electroslag process*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
2. Medovar, B.I., Shevtsov, V.L., Martyn, V.M. et al. (1988) *Electroslag crucible melting and pouring of metal*. Ed. by B.E. Paton. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
3. Medovar, L.B., Stovpchenko, A.P., Lisova, L.A., Dgiang J. (2012) Modern requirements to processes and slags of electroslag remelting. *Metallurg. i Gornorudnaya Promyshlennost*, 7, 297–301 [in Russian].
4. *GOST 30756–2001: Fluxes for electroslag technologies. General specifications*.
5. *Selection of optimal flux — earnest of success in electroslag remelting (ESR)*. Wacker Group, Electroflux: <https://www.wacker.com/h/medias/6321-RU-final-0416.pdf>

- wacker.com/h/medias/6321-RU-final-0416.pdf (appl. date 22.01.2020) [in Russian].
6. TU U 20.5-00186520-126:2018: Fused fluxes PAT NZF. Specifications: <https://www.nzf.com.ua/files/production/%D0%A2%D0%A3%20%D0%A3%2020.5-00186520-126-2018.pdf>
  7. Stovpchenko, G., Medovar, L., Lisova, L. et al. (2012) Features of slag–metal interaction at electroslag remelting of heavy ingot. In: *Proc of the 9th Int. Conf. Molten Slags, Fluxes and Salts, MOLTEN12 (Beijing, China, May 27–30, 2012)*, 158–159.
  8. Stovpchenko, A.P., Medovar, L.B., Lisova, L.A. et al. (2012) Peculiarities of physical-chemical interactions in metal-slag-gas system in electroslag remelting. *Sovrem. Elektrometall.*, **3**, 3–7 [in Russian].
  9. Stovpchenko, G., Medovar, L., Gusiev, Ia., Lisova L. (2015) Novel physicochemical model of the electroslag remelting process in protective gases in application to manufacturing of a large ingot of superalloys. In: *Proc. of the 2015 Int. Symp. on Liquid Metal Processing & Casting, LMPC2015 (Leoben, Austria, Sept. 20–24, 2015)*, 219–224.
  10. Gusiev, Ia., Lisova, L., Stovpchenko, G. et al. (2016) Physico-chemical approaches for new slag evaluation for ESR of superalloys. In: *Proc. of Medovar Memorial Symp., MMS100 (Kyiv, Ukraine, June 7–10, 2016)*, 128–131.
  11. Lisova, L.O., Stovpchenko, G.P. Medovar, L.B., Petrenko, V.L. (2017) Effect of slag consumption in ESR on metal composition and process technological parameters. *Sovrem. Elektrometall.*, **2**, 3–10 [in Ukrainian].
  12. Stovpchenko G., Lisova L., Medovar L. et al. (2018) Electroslag remelting for low oxygen metal manufacturing. In: *Proc. of 7th Int. Congress on Science and Technology of Steelmaking, ICS2018. The Challenge of Industry 4.0 (Venice, Italy, 13–15 June, 2018)*, 1–10.
  13. Duckworth, W.E., Hoyle, G. (1969) *Electro-slag refining*. London, Chapman & Hall.
  14. Latash, Yu.V., Medovar, B.I. (1970) *Electroslag remelting*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
  15. *HSC Chemistry 9. Outotec*. <https://www.outotec.ru/products-and-services/technologies/digital-solutions/hsc-chemistry/> (appl. date 20.01.2020).
  16. (1982) *Device for measurement of electroconductivity of melted slag*. USSR author's cert. 957081, Int. Cl. 3 G 01 N 27/02, No. 2961082/18-25 [in Russian].
  17. (1979) *Rotary viscosimeter*. USSR author's cert. 667867, Int. Cl. 2 G 01N 11/14, No. 2564858/18-25 [in Russian].

## THERMODYNAMICS OF INTERACTIONS AND PHYSICAL PROPERTIES OF SLAGS OF 30CaF<sub>2</sub>/30CaO/30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SiO<sub>2</sub>, MgO) SYSTEM AT ELECTROSLAG REMELTING

L.O. Lisova<sup>1</sup>, G.P. Stovpchenko<sup>1,2</sup>, I.O. Goncharov<sup>1</sup>, Ia.V. Gusiev<sup>1</sup>, L.B. Medovar<sup>1</sup>

<sup>1</sup>E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

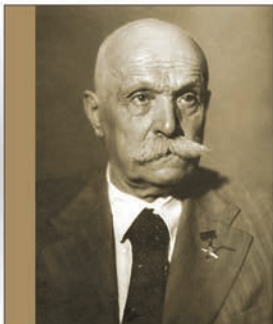
<sup>2</sup>PC «ELMET-ROLL». P.O. Box 259, 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@elmet-roll.com.ua

Thermodynamic calculations of the equilibrium content of components in the gas–slag–metal system were performed for the conditions of electroslag remelting of 15Cr11MoV steel in inert gas atmosphere (argon) under 30CaF<sub>2</sub>/30CaO/30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags with various SiO<sub>2</sub> (1; 2,5; 4 wt.%) and MgO (3; 6; 12 wt.%) content. Appearance of MnO (0.04...0.07 wt.%) and FeO (0.01...0.02 wt.%) oxides in the equilibrium composition of the system indicates a minor oxidizing effect caused by the slag on the metal. The element content in the metal still remains within the margins of standard requirements to 15Cr11MoV steel. According to the results of viscosity and electrical conductivity measurements, a new slag composition has been proposed (ANF-39: 29...35 % CaF<sub>2</sub>, 30...36 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 27...32 % CaO, 2...4 % MgO, 1...3 % SiO<sub>2</sub>, TC 20.5-05416923-112: 2015), which has a wider solidification range and lower conductivity than the foreign analogue ESR 2015. The latter is a prerequisite for the reduction electricity consumption during remelting. Ref. 17, Tabl. 2, Fig. 2.

*Key words: electroslag remelting; thermodynamics of gas–slag–metal interaction; viscosity; electrical conductivity; energy-efficient slag*

Надійшла до редакції 04.02.2020

## НОВЕ ВИДАННЯ

 <p style="font-weight: bold; color: #c00000;">Є.О. ПАТОН</p>	<p><b>Патон Є. О.</b>          Фотоальбом. — Київ: Горобець, 2020 — 116 с., іл.          Фотоальбом виданий до 150-річчя від дня народження академіка Євгена Оскаровича Патона. В альбомі представлено фотолітопис, що висвітлює діяльність Є.О. Патона в галузі мостобудування, зварювання.          У фотоальбомі використано фотографії з архівів Президії НАН України, Інституту електрозварювання, Державного політехнічного музею при НТУУ КПІ імені Ігоря Сікорського.</p>
--	---

Замовлення на альбом надсилати до редакції журналу