

РОЗРОБКА ШЛАКУ ЕЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВУ, СХИЛЬНОГО ДО САМОРОЗПАДУ

Г. П. Стовпченко^{1,2}, Л. О. Лісова¹, Л. Б. Медовар¹,
І. О. Гончаров¹, Г. О. Полішко¹, В. С. Судацова³

¹Інститут електроварювання ім. Є. О. Патона НАН України.

03680, г. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

²Інжинірингова компанія «Елмет-Рол».

А. я. 259, 03150, м. Київ. E-mail: office@ilmet-roll.com.ua

³Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

03142, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3. E-mail: post@ipms.kiev.ua

При виготовленні порожнистих зливок особливо бажаним є довільне відділення гарнісажу, оскільки його видалення з внутрішніх поверхонь глибоких та малих отворів є складним та трудомістким процесом. У зв'язку з цим привернула увагу здатність деяких металургійних шлаків до саморозсіпання, зокрема т. з. «білих» шлаків, які утворюються в процесах позапічної обробки сталі. Саморозсіпання металургійних шлаків (доменних, сталеплавильних, шлаків позапічної обробки) є загальновідомим явищем, яке відбувається при наявності достатньої кількості двокальцієвого силікату $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C2S). З точки зору основності згідно з іонною теорією саме утворення сполуки C2S відповідає нейтральному шлаку. Високий вміст SiO_2 в шлаковому розплаві в процесі ЕШП призводить до протікання обмінних реакцій, що ведуть до відновлення кремнію і утворення силікатних неметалевих включень, тому активність кремнезему в шлаку слід контролювати. В результаті досліджень розроблено шлак, що схильний до саморозпаду за рахунок утворення двокальцієвого силікату, який одночасно знижує термодинамічну активність кремнезему в шлаку і, відповідно, гальмує процес відновлення кремнію і переходу його в метал при ЕШП. Бібліогр. 18, табл. 2, іл. 4.

Ключові слова: шлак; саморозпад; енергія Гіббсу; в'язкість; ЕШП; порожнистий зливок

Вступ. У сучасному промисловому виробництві широко використовуються порожнисті заготовки та вироби різної форми та ваги. Особливу потребу в великих трубах та оболонках мають суднобудування, енергетика, хімічне та нафтохімічне виробництво. До властивостей металу тяжконавантажених деталей такого типу висувають найбільш високі вимоги, задовольнити які можна завдяки використанню електрошлакового переплаву (ЕШП). Дуже щільна дендритна структура стінки порожнистого зливка ЕШП надає металу властивостей, які вже в литому стані відповідають деформованому металу того ж складу, що дає можливість додатково знизити вартість виробництва [1].

При ЕШП шлак є основним технологічним середовищем, де саме відбувається нагрів, плавлення та рафінування металу зі швидкістю, яка дозволяє забезпечувати високу якість металевого зливка. Оскільки виготовлення порожнистих зливок шляхом ЕШП відбувається з витягуванням із кристалізатору, то необхідним є використання шлаків із високим значенням в'язкості, що здатні до формування рівномірного гарнісажу. Такі шлаки зазвичай мають значний вміст кремнезему. Відомо, що при підвищенні вмісту кремнію в'язкість шлаків збільшується за рахунок форму-

вання полімерної кремнікисневої сітки. Ступінь полімеризації шлаку, головним чином, визначається його складом.

При виборі компонентів шлакової системи враховували те, що шлак ЕШП повинен мати сприятливі фізичні (теплові константи, в'язкість, газопроникність, густину) та технологічні властивості (формування поверхні зливка та видалення гарнісажу з неї) [2]. При виготовленні порожнистих зливок довільне відділення гарнісажу є особливо бажаним, оскільки його видалення з внутрішніх поверхонь глибоких та малих отворів є складним та трудомістким процесом. У зв'язку з цим увагу авторів привернула здатність деяких металургійних шлаків до саморозсіпання, зокрема т. з. «білих» шлаків, які утворюються в процесах позапічної обробки сталі.

Шлаки, що здатні до саморозсіпання та можливості впливу на цей процес. Саморозсіпання металургійних шлаків (доменних, сталеплавильних, позапічної обробки) є загальновідомим явищем, яке відбувається при наявності достатньої кількості двокальцієвого силікату $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C2S). Ця сполука під час твердіння розплаву зазнає поліморфних перетворень, причому твер-

дофазна трансформація модифікації β в γ відбувається бездифузійно і супроводжується збільшенням об'єму до 12 % [3]. Під дією внутрішніх напруг, які викликані збільшенням об'єму, шлак довільно розсипається на порошок. Для металургійних шлаків це явище є небажаним, оскільки виникають складнощі при їх збиранні та утилізації, погіршуються умови праці в цеху. Тому більшість дослідників прагнули уникнути процесу саморозсіпання шлаків за рахунок попередження утворення γ -C2S. Винайдено та випробувано три потенційно перспективних шляхи: хімічна стабілізація шлаку добавками; зміна його хімічного складу і прискорене охолодження [4–6].

Із хімічних добавок найбільш ефективними є добавки сполук бора. Так, промисловими експериментами доведено, що додавання (мас. %) 0,2 B_2O_3 пригнічує саморозпад шлаку з 51 CaO, 33 SiO_2 і 11 MgO [7, 8].

Зміна хімічного складу для попередження утворення C2S як правило передбачає формування або додавання при високій температурі SiO_2 і Al_2O_3 . Наприклад, в роботі [7] до шлаку аргонно-кисневого зневуглицювання (АКЗ) додавали багату на SiO_2 речовину, т. з. фаялітовий шлак. Показано, що фаялітовий шлак реагує з киснем з формуванням Fe_2O_3 . У ході цієї реакції генерується тепло. Додавання 25 мас. % фаялітового шлаку є достатнім для стабілізації високоосновного АКЗ шлаку (C/S = 2). Із 10 мас. % добавки фаяліту в АКЗ шлаку містилося 60 мас. % C2S фази.

Є відомості щодо використання ефекту саморозпаду при розробці зварювальних матеріалів. Зокрема, автори робіт [9] визначили зону складів шлаків системи CaF_2 –CaO– SiO_2 для електродів, які забезпечують гарну відокремлюваність шлакової кірки. Однак при розробці електродів (як і при ЕШП) виникають складнощі забезпечення повноти перебігу перетворення β - γ -C2S [10]. Високі швидкості кристалізації при зварюванні перешкоджають розпаду шлаку на поверхні зварювального шва, внаслідок чого утворюється шлак аморфної структури. При зварюванні електродом формування шлакової кірки, здатної до саморозпаду, ускладнюється наявністю рідкого скла, яке широко використовується як зв'язуюче покриття електродів, що містить оксиди калію та натрію, які вже у незначній кількості запобігають протіканню фазового переходу β - γ -C2S.

Відмінністю складу шлаків ЕШП від звичайних «білих» шлаків зазвичай є суттєво більший вміст CaF_2 (30...100 %). Тож вміст C2S є первісно меншим. Охолодження шлаку відбувається на поверхні зливка і тому швидкість його застигання є досить низькою.

Тобто при ЕШП немає таких перешкод для отримання ефекту саморозсіпання, які виникають при розробці зварювальних матеріалів. Варто зазначити, що при обґрунтуванні складу шлаку з ефектом саморозсіпання при ЕШП автори враховували відомі фактори, які чинять зворотній вплив на цей процес.

Термодинамічне моделювання активності компонентів системи багатоконпонентних шлаків CaF_2 –CaO–MgO– Al_2O_3 – SiO_2 . З точки зору основності згідно з іонною теорією саме утворення сполуки C2S відповідає нейтральному шлаку. У бінарній системі вміст CaO складає 66,7 %.

Високий вміст SiO_2 в шлаковому розплаві в процесі ЕШП призводить до протікання обмінних реакцій, що ведуть до відновлення кремнію і утворення силікатних неметалевих включень, тому активність кремнезему в шлаку слід контролювати.

Розробка нових складів шлаків ускладнена обмеженістю та суперечністю термодинамічних даних багатоконпонентних оксидно-фторидних систем, які практично не охоплюють області потрійних та четверних систем, що є важливим для практичного використання. Тому в даній роботі використана методика прогнозування термодинамічних властивостей шлакових розплавів за координатами ліквідусу діаграм стану подвійних і потрійних граничних підсистем в області рівноваги твердий компонент–розчин [11–13].

Ентальпії та надлишкові ентропії змішування розплавів граничних подвійних підсистем виражені у вигляді поліноміальних залежностей Редліха–Кістера:

$$\Delta H_{A-B} = x_A x_B (A_0 + A_1(x_A - x_B) + A_2(x_A - x_B)^2 + A_3(x_A - x_B)^3), \quad (1)$$

$$\Delta S_{A-B}^{ex} = x_A x_B (B_0 + B_1(x_A - x_B) + B_2(x_A - x_B)^2 + B_3(x_A - x_B)^3). \quad (2)$$

Коефіцієнти поліномів отримані шляхом аналізу літературних даних для розплавів систем CaO– $AlO_{1,5}$, CaO– SiO_2 , CaO– CaF_2 , $AlO_{1,5}$ – SiO_2 , $AlO_{1,5}$ – CaF_2 , SiO_2 – CaF_2 (табл. 1).

Формула $AlO_{1,5}$ застосована для зрівняння Al_2O_3 з іншими компонентами четверної системи (на атом металу). Концентраційні залежності надлишкових енергій Гіббса змішування цих розплавів, що були розраховані як

$$\Delta G_{A-B}^{ex} = \Delta H_{A-B} - T \Delta S_{A-B}^{ex} \quad (3)$$

при температурі 2000 К, яка є характерною для ЕШП, наведені на рис. 1.

Таблиця 1. Коефіцієнти поліноміальних залежностей ентальпій (кДж/моль) та надлишкових ентропій (Дж/моль/К) змішування розплавів граничних подвійних підсистем

Система	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃
CaO–AlO _{1,5}	88,08	-76,84	-115,39	208,57	81,33	-86,31	-74,61	146,86
CaO–SiO ₂	-142,5	-117,5	0	0	0	0	0	0
CaO–CaF ₂	-16,0	-2,5	2,5	0	-9,98	4,33	-3,0	3,53
AlO _{1,5} –SiO ₂	191,44	245,05	107,07	-51,9	94,16	125,86	53,29	-25,51
AlO _{1,5} –CaF ₂	-6,11	-5,83	5,45	-5,92	0	0	0	0
SiO ₂ –CaF ₂	-0,23	-8,13	0	0	0	0	0	0

Показано, що при даній температурі сильна взаємодія між компонентами притаманна лише двом підсистемам: CaO–AlO_{1,5} та CaO–SiO₂. Інші чотири граничні подвійні підсистеми вносять у сумарні термодинамічні ефекти утворення четверних сплавів досить невеликий вклад.

Коли всі поліноміальні коефіцієнти для термодинамічних властивостей подвійних граничних підсистем виражено поліномами (1) і (2), аналогічні властивості багатокомпонентних систем можна знайти за методом Редліха–Кістера [14]:

$$F_{ABC} = F_{AB} + F_{AC} + F_{BC} + \Delta F_{ABC}, \quad (4)$$

$$F_{ABCD} = F_{AB} + F_{AC} + F_{AD} + F_{BC} + F_{BD} + F_{CD} + \Delta F_{ABC} + \Delta F_{ABD} + \Delta F_{ACD} + \Delta F_{BCD} + \Delta F_{ABCD}, \quad (5)$$

де F — будь-яка надлишкова термодинамічна функція, у тому числі ΔH , ΔS^{ex} або ΔG^{ex} .

Обчислення ΔG^{ex} для багатокомпонентних систем дозволяє легко визначити величини інтегральної енергії Гіббса:

$$\Delta G = \Delta G^{ex} + RT \sum_i x_i \ln x_i, \quad (6)$$

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta G - x_i \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x_i} \right)_{x_{j_1 \neq i}; x_{j_2 \neq i}; \dots = \text{const}}, \quad (7)$$

$$a_i = RT \ln \bar{G}_i, \quad (8)$$

де ΔG та $\Delta \bar{G}_i$ — інтегральна та парціальні енергії Гіббса змішування; a_i — активності компонентів.

Розраховані значення ΔG у вигляді ізоліній для потрійної підсистеми CaO–SiO₂–CaF₂ та α_{SiO_2} , а також перерізу четверної системи CaO–AlO_{1,5}–SiO₂–CaF₂ із $(\text{CaF}_2) = 0,3$ при 2000 К наведено на рис. 2.

Фторид кальцію утворює з будь-яким із компонентів потрійної системи CaO–Al₂O₃–SiO₂ розчини, які є значно ближчими до ідеальних за властивостями, аніж у системах CaO–SiO₂ і CaO–Al₂O₃, яким притаманна сильна взаємодія. Тому дода-

вання CaF₂ до потрійної системи CaO–Al₂O₃–SiO₂ відповідно до моделі Редліха–Кістера призводить до згладжування термодинамічних функцій як в областях негативних, так і позитивних відхилень від закону Рауля. У той же час модель прогнозує слабку спорідненість CaF₂ до розплавів в області з $0,2 < x(\text{CaO}) < 0,8$. У таких системах утворюються стійкі комплекси CaO з Al₂O₃ та SiO₂ і тому додавання четвертого нейтрального компонента є термодинамічно не вигідним.

Для подвійної системи CaO–SiO₂ характерні додаткові відхилення від ідеальності (з областю розшарування при заданій температурі) для сплавів із $x\text{SiO}_2 > 0,5$, а при меншому вмісті SiO₂ ці відхилення стають від’ємними (що корелюється з утворенням стійких твердих сполук). Усі інші компоненти четверної системи, що розглядається, є відносно нейтральними до SiO₂, тому їх додавання до розплаву наближає термодинамічні властивості останнього до ідеального розчину.

Порівняння отриманих величин енергій Гіббса змішування з діаграмами стану відповідних потрійних систем показує, що найбільші від’ємні значення досягаються в полях кристалізації тугоплавких комплексних сполук 2CaO·SiO₂, CaO·Al₂O₃, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂.

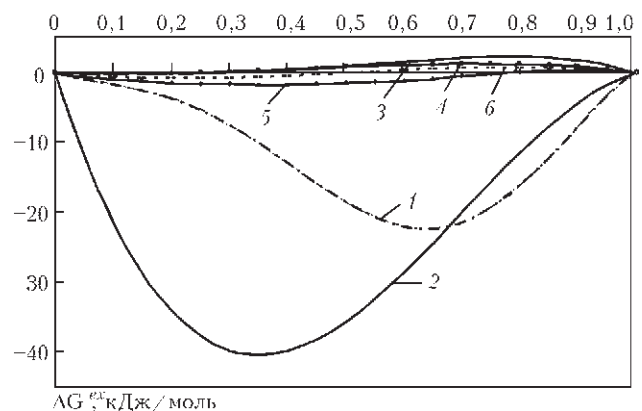


Рис. 1. Енергія Гіббса змішування розплавів граничних подвійних підсистем: CaO–AlO_{1,5} (1); CaO–SiO₂ (2); CaO–CaF₂ (3); AlO_{1,5}–SiO₂ (4); AlO_{1,5}–CaF₂ (5); SiO₂–CaF₂ (6) при 2000 К

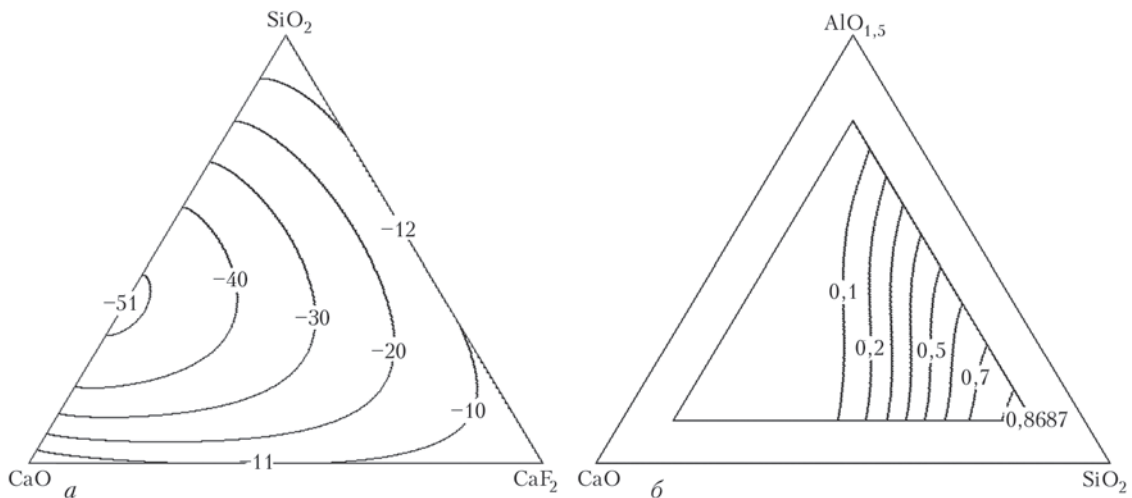


Рис. 2. Енергії Гіббса змішування розплавів потрійної підсистеми CaO–SiO₂–CaF₂ (а) та активності SiO₂ у перерізі четверної системи CaO–AlO_{1,5}–SiO₂–CaF₂ із $x(\text{CaF}_2) = 0,3$ (б) при 2000 К

Таблиця 2. Хімічний склад та інтервал плавлення шлаків промислової виплавки							
Місце відбору проби	Маркіровка проби	Температурний інтервал плавлення, °С	Компонентний склад, мас. %				
			SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	CaF ₂
Тигель ФПП (плавка 1)	Шлак 1	1170...1340	4,78	0,91	19,18	26,84	37,60
Кристалізатор (плавка 2)	Шлак 2	1200...1250	13,80	1,26	15,01	31,86	31,59
Тигель ФПП (плавка 2)	Шлак 3	1110...1140	8,22	0,74	17,22	35,75	31,59
Кристалізатор (плавка 2)	Шлак 4	1130...1250	12,84	1,18	17,12	33,52	25,58
Порівняльні шлаки	АНФ-28	1170...1200	20...24	до 0,5	до 5,0	26...32	41...49
	АНФ-29	1230...1250	11...15	до 0,5	28...32	24...30	37...45

Із точки зору забезпечення кращих формуючих властивостей шлаку найбільш пріоритетним є формування в розплаві C2S. Двокальцієвий силікат має високу температуру ліквідус (2130 °С). Тобто, вже при цій температурі можливо утворення твердої фази C2S, а присутність твердої фази в рідкому розчині призводить до зміни властиво-

стей розплаву, зокрема до підвищення ефективної в'язкості, що є позитивним з точки зору формування гарнісажу при ЕШП у рухомому кристалізаторі. Крім того, природно, що при зв'язуванні в сполуку активність SiO₂ буде знижуватися і небажане відновлення кремнію буде обмежено. Тобто, формування в розплаві цієї сполуки дозволить також знизити окислювальну здатність шлакового розплаву.

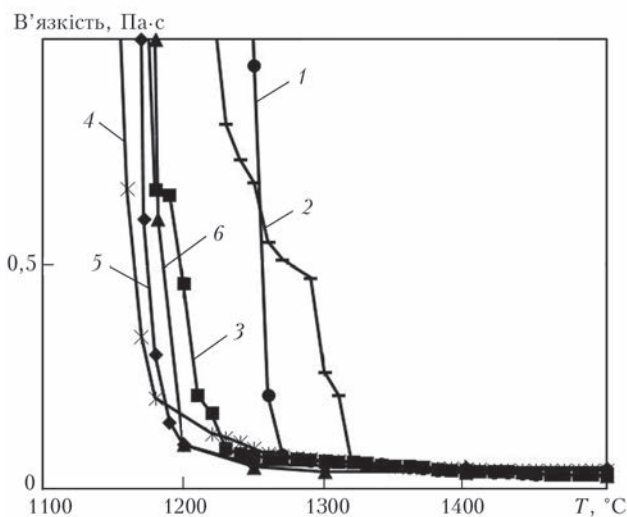


Рис. 3. В'язкість шлаків промислової виплавки: 1 — шлак 1; 2 — шлак 2; 3 — шлак 3; 4 — шлак 4; 5 — АНФ-28; 6 — АНФ-29

Дослідно-промислове випробування шлаку нового складу, схильного до саморозпаду. Новий склад шлаку випробували при виплавці порожнистих зливків зі зміною електродів на промисловій 25-тонній печі (Chancheng Special steel, КНР), що була сконструйована за участю спеціалістів інжинірингової компанії «Елмет-Рол» [15, 16].

Шлак, що здатен до саморозпаду, виплавляли в 5-тонній флюсоплавильній печі (ФПП) із сировинних матеріалів. Розплав шлаку заливали в кристалізатор з тигля ФПП при температурі 1700...1750 °С. Для визначення хімічного складу і оцінки властивостей шлаку промислової виплавки були відібрані проби шлаку з тигля ФПП після його охолодження, та кристалізатора ЕШП після кінця плавки (зі шлакової шапки) (табл. 2).

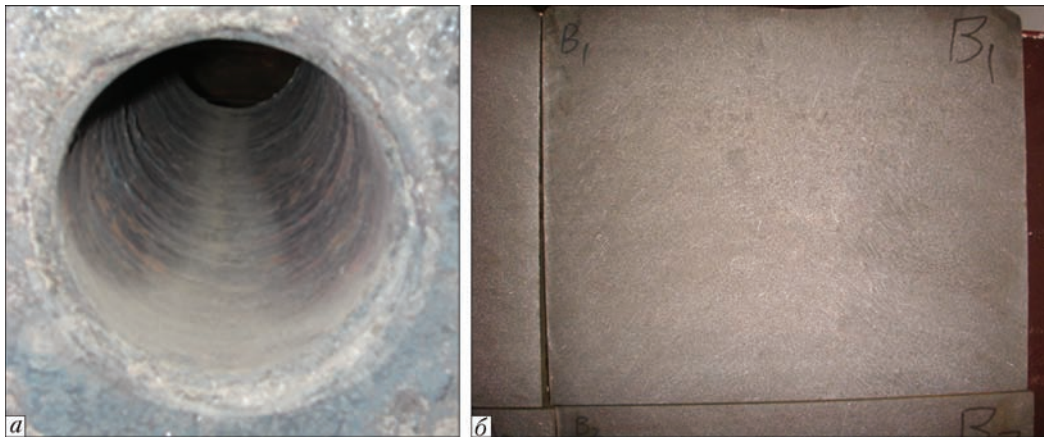


Рис. 4. Вигляд внутрішньої поверхні (а) та макроструктура металу (б) порожнистого зливка діаметром 916×206 мм

Хімічний склад шлаків, що були відібрані з графітового тигля ФПП після його охолодження, відрізняється суттєво меншою кількістю оксиду кремнію скоріш за все за рахунок його відновлення вуглецем тигля. Із тих же причин меншою є і кількість оксиду заліза, що містився в сировинних матеріалах.

Інтервали плавлення всіх шлаків за винятком шлаку з мінімальним вмістом SiO_2 є співвідносними. Шлак 1 має дуже великий інтервал плавлення/твердіння, що є досить цікавим, і тому дослідження цього складу будуть продовжені поза рамками цієї роботи.

Температурні залежності в'язкості досліджених шлаків наведені на рис. 3. Для порівняння також наведені криві в'язкості стандартних шлаків АФН-28 і АНФ-29, які традиційно використовуються для плавки в рухомому кристалізаторі [17, 18].

На відміну від шлаків АФН-28 і АНФ-29 експериментальний шлак з мінімальним вмістом кремнезему має найбільшу температуру плавлення. Темп зниження в'язкості шлаків з новим складом досить повільний, що може сприяти формуванню суцільного шару гарнісажу, який запобігає утворенню поверхневих дефектів при ЕШП з витяганням зливка.

Зважаючи на спостережений ефект саморозпаду в шлаках 2 і 4 можна сказати, що більший (в розглянутих межах) вміст SiO_2 забезпечує формування в розплаві тугоплавкого хімічного з'єднання C_2S . Вірогідно, що його наявність чинить визначальний вплив на фізичні та технологічні властивості шлакового розплаву при твердінні. Тобто, в даному випадку розплав слід розглядати не як гомогенну рідину, а як гетерогенну систему, яка складається з суміші рідкої основи, в якій утворюється тверда фаза. Тому в'язкість такого розплаву залежить не тільки від ступеню полімеризації розплаву, що визначається співвідношенням оксидів-сіткоутворювачів та модифікаторів, а

й вмістом у розплаві твердих часток, які суттєво підвищують ефективну в'язкість розплаву.

Новий шлак продемонстрував хороші технологічні властивості при виплавці порожнистих злиwkів в промислових умовах на заводі «Chanchen special steel», КНР. Переплавили одночасно шість електродів в струмовідному кристалізаторі діаметром 916 мм, який дозволяв підтримувати температуру шлаку на певному рівні під час зміни електродів. Використовували два типорозміри внутрішніх дорнів для формування центрального отвору діаметрів 206 та 450 мм. Зовнішній вигляд внутрішньої поверхні отвору порожнистого зливка з використанням нового шлаку наведені на рис. 4.

Шлак забезпечував задовільне тепловиділення, плавлення електродів було стабільним.

Товщина шлакового гарнісажу при стабільному режимі плавки не перевищувала 1...2 мм як із зовнішньої, так і з внутрішньої поверхні зливка. Практично весь шар гарнісажу обсыпався при охолодженні зливка, а масив шлаку, що охолоджувався разом зі зливком розсыпався в порошок.

Усі поверхні зливка, що контактували зі шлаком (бокова, внутрішня порожнини і верхня), були ретельно оглянуті. Усі поверхні є гладкими, пор і раковин, потовщення гарнісажу або інших дефектів на всій поверхні зливка в стаціонарний період плавки (так само, як і в зоні зміни витратних електродів) не виявлено. У стартовий період плавки поверхня мала невеликі гофри. Внутрішня структура зливка щільна, без дефектів, які могли б бути викликані застосуванням шлаку нового складу.

Таким чином, випробування показало ефективність використання шлаку, що схильний до саморозпаду, для ЕШП порожнистих злиwkів.

Висновки

На підставі аналізу наявних даних щодо явища саморозпаду металургійних шлаків визначені чинники, які ускладнюють цей процес, що було вра-

ховано при розробці та обґрунтуванні хімічного складу такого шлаку для ЕШП.

На основі термодинамічного моделювання визначено, що найбільші від'ємні значення Енергії Гібсу змішування в досліджуваних шлакових розплавах досягаються в полях кристалізації тугоплавких комплексних сполук $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, перша з яких може сприяти як зниженню активності кремнезему, так і є причиною довільного розпаду деяких металургійних шлаків при їх охолодженні.

Визначено в'язкість розробленого шлаку, що схильний до саморозпаду за рахунок утворення двокальцієвого силікату, який одночасно знижує термодинамічну активність кремнезему в шлаку і, відповідно, може гальмувати процес відновлення кремнію і переходу його в метал при ЕШП.

Проведено промислові експерименти розробленого складу шлаку при виплавці порожнистих зливків ЕШП. Результати досліджень показали високу якість всіх поверхонь зливка (бокова, внутрішня порожнина і верхня), що контактували зі шлаком. Отриманий ефект саморозпаду шлаку виключає витрати праці на його видалення.

1. *Электрошлаковый металл*: под ред. Б. Е. Патона, Б. И. Медовара. — К.: Наукова думка, 1981. — 680 с.
2. *Современные требования к процессу и шлакам электрошлакового переплава* / Л. Б. Медовар, А. П. Стовпченко, Л. А. Лисова [и др.] // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. — 2012. — № 7. — С. 287–301.
3. *Thomas G. H.* The beta to gamma dicalcium silicate phase transformation and its significance on air-cooled slag stability / G. H. Thomas, I. M. Stephenson // *Silicates industriels*. — 1978. — 9. — P. 195–200.
4. *Prediction and prevention of the disintegration of air-cooled slags* / D. Durinck, P. T. Jones, B. Blanpain [et al.] // *Proceedings of the 3rd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking (ScanMet III)*. (June 8–11, 2008 Lulea, Sweden). — Lulea, 2008. — Vol. 2. — P. 103–112.
5. *Borate distribution in stabilized stainless-steel slag* / D. Durinck, S. Arnout, G. Mertens [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2008. — 91(2). — P. 548–554.

6. *Options to prevent dicalcium silicate-driven disintegration of stainless steel slags* / Y. Pontikes, P. T. Jones, D. Geysen, B. Blanpain // *Archives of metallurgy and materials*. — 2010. — Vol. 55, Is. 4.
7. *Fayalite slag modified stainless steel AOD 1 slag* / S. Hiang, M. Guo, P. T. Jones, B. Blanpain // *3rd International Slag Valorisation Symposium (Leuven, 19–20.03.2013)*. — Leuven, 2013. — P. 107–110.
8. <http://www.globalslag.com/magazine/articles/456-borate-stabilisation-of-air-cooled-slags>.
9. *Походня И. К.* Отделимость шлаковой корки электродов с основным покрытием / И. К. Походня, В. И. Карманов, В. Н. Упырь // *Автоматическая сварка*. — 1980. — № 11. — С. 33–41.
10. *Ворновицкий И. Н.* Реализация силикатного распада в сварочных шлаках / И. Н. Ворновицкий, В. Г. Савельев, З. А. Сидлин // *Сварочное производство*. — 1997. — № 5. — С. 11–12.
11. *Прогнозирование термодинамических свойств расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$* / И. А. Гончаров, В. И. Галинич, Д. Д. Мищенко, В. С. Судавцова // *Автоматическая сварка*. — 2014. — № 4. — С. 33–36.
12. *Прогнозирование термодинамических свойств расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$* / И. А. Гончаров, В. И. Галинич, Д. Д. Мищенко, В. С. Судавцова // *Автоматическая сварка*. — 2015. — № 1. — С. 28–32.
13. *Прогнозирование термодинамических свойств расплавов системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$* / И. А. Гончаров, В. И. Галинич, Д. Д. Мищенко, В. С. Судавцова // *Автоматическая сварка*. — 2015. — № 2. — С. 32–35.
14. *Redlich O.* Thermodynamics of nonelectrolytic solutions. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions / O. Redlich, A. T. Kister // *Industrial and Engineering Chemistry*. — 1948. — Vol. 40. — P. 345–348.
15. *Медовар Л. Б.* Новое в технологии ЭШП крупных полых слитков / Л. Б. Медовар, А. П. Стовпченко, Б. Б. Федоровский // *Электрометаллургия*. — 2013. — № 1. — С. 24–30.
16. *Особенности физико-химических взаимодействий в системе металл-шлак-газ при электрошлаковом переплаве* / А. П. Стовпченко, Л. Б. Медовар, Л. А. Лисова [и др.] // *Современная электрометаллургия*. — 2012. — № 3. — С. 3–7.
17. *Металлургия электрошлакового процесса* / Б. И. Медовар, А. К. Цыкуленко, В. Л. Шевцов [и др.]. — Киев: Наукова думка, 1986. — 248 с.
18. *Флюсы для электрошлаковых технологий. Загальні технічні умови: ДСТУ 4025–2001 (ГОСТ 30756–2001)*.

In manufacture of hollow ingots it is especially important to have a good removal of a skull, as its removal from the inner surfaces of deep and small holes is complicated and labor-consuming process. In this connection the attention was drawn to the capability of some fluxes to autodecomposition, in particular so-called «white fluxes», which are formed in the processes of the steel ladle treatment. The autodecomposition of metallurgical fluxes (blast furnace, steel melting, ladle treatment ones) is a generally known phenomenon, which takes place in the presence of the sufficient amount of dicalcium silicate $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C2S). From the point of view of basicity the formation of compound C2S corresponds to a neutral slag in accordance with the ion theory. The high content of SiO_2 in a slag melt in the ESR process causes the proceeding of exchange reactions, which lead to reduction of silicon and formation of silicate non-metallic inclusions. Therefore, the activity of silica in the slag should be controlled. As a result of investigations, the slag was developed which is tended to the autodecomposition due to the formation of a dicalcium silicate which simultaneously reduces the thermodynamic activity of silica in the slag and, respectively, retards the process of silicon reduction and its transfer to the metal during ESR. Ref. 18, Tables 2, Figures 4.

Key words: slag; autodecomposition; Gibbs energy; viscosity; ESR; hollow ingot

Поступила 25.04.2016