

УДК 669.187.26

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ХРОМА В ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ ШЛАКАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ*

Левков Л.Я.¹, д.т.н., заведующий лабораторией спецэлектрометаллургии (LYLevkov@cniitmash.com)

Шурыгин Д.А.¹, к.т.н., ведущий научный сотрудник (shurygind5@mail.ru)

Дуб В.С.¹, д.т.н., профессор, научный руководитель ИМиМ (oms@cniitmash.ru)

Клочай В.В.², к.т.н., председатель Совета директоров

Корзун Е.Л.², к.т.н., доцент, начальник отдела НИОКР (e.korzun@ruspolymet.ru)

¹АО «НПО «ЦНИИТМАШ»

(115088, Россия, Москва, ул. Шарикоподшипниковская, 4)

²ПАО «Русполимет»

(607010, Россия, Нижегородская обл., г. Кулебаки, ул. Восстания, 1)

Аннотация. Заготовки из высокохромистых сталей, обладающих комплексом необходимых механических и коррозионных свойств, широко применяются при производстве ответственных изделий тяжелого и энергетического машиностроения. Одной из наиболее эффективных технологий, получивших широкое распространение при изготовлении таких заготовок, является электрошлаковый переплав (ЭШП). Такой переплав, включенный в производственную технологическую цепочку, позволяет за счет управления процессами рафинирования и затвердевания обеспечить высокую однородность металлургических характеристик (химический состав, структуру, неметаллические включения и т.д.) металла и, в итоге, комплекс механических свойств изделия. Выбор шлака, поддержание на оптимальном уровне его окислительно-восстановительного потенциала является предпосылкой эффективного рафинирования высокохромистых сталей при ЭШП, поскольку хром и другие элементы, присутствующие в шлаке в различных степенях окисления, участвуют в транспорте кислорода из газовой фазы в жидкий металл. С позиций теории электронного строения шлаковых систем оценено влияние окисленности шлака (равновесного парциального давления кислорода P_{O_2}) на степень окисления хрома в широко используемых в России шлаках типа АНФ-1, АНФ-6 и АНФ-29. Установлены зависимости соотношения концентраций Cr^{+3}/Cr^{+2} от температуры, окисленности и оптической основности шлака. Представлена термодинамическая модель изменения степени окисления хрома в шлаке в зависимости от его окисленности. Выполнено сравнение расчетных результатов с экспериментальными данными для шлаковых систем при температуре 1873 К. Показано, что средняя степень окисления хрома уменьшается с ростом температуры, понижением парциального давления кислорода и оптической основности шлака. Показано, что присутствие фтора в шлаке влияет на изменение соотношения Cr^{+3}/Cr^{+2} . Продемонстрировано, что с понижением парциального давления кислорода от 10^{-4} до 10^{-12} Па при температуре 1873 К средняя величина степени окисления хрома во фторидно-оксидных шлаках уменьшается от +3 до +2. Предложена зависимость, позволяющая оценить соотношение Cr^{+3}/Cr^{+2} во фторидно-оксидных шлаках, учитывающая температуру и окисленность шлака.

Ключевые слова: степень окисления, парциальное давление кислорода, электрошлаковый переплав, оптическая основность шлака, электроотрицательность.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-12-948-956

ВВЕДЕНИЕ

Современные и перспективные изделия для энергетики, машиностроения, газо- и нефтехимии должны обеспечивать высокий уровень свойств и надежность при эксплуатации в экстремальных условиях. Выполнение этих условий требует разработки и использования

в промышленности сложнолегированных композиций стали. Широкое распространение получили стали с содержанием хрома от 9 до 25 % феррито-мартенситного и феррито-аустенитного классов. Значительную роль при изготовлении заготовок ответственных металлоизделий играет электрошлаковый переплав (ЭШП), обеспечивающий необходимые характеристики химического состава, структуры, неметаллических включений и, в итоге, комплекс механических свойств металла за счет эффективного управления процессами рафинирования и затвердевания [1, 2].

Повышение содержания и степени окисления (СО) железа, хрома и других 3d-переходных металлов в шлаке, сопровождающее его окислительное воздействие на металл, может приводить к окислению легирующих элементов, повышению содержания кислорода и не-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии на выполнение прикладных научных исследований по теме «Разработка методов управления физической, химической и структурной однородностью слитка в условиях циклического ЭШП и конкурентной ресурсосберегающей технологии изготовления заготовок для тепловой, атомной энергетики и нефтегазового комплекса» (уникальный идентификатор ПНИЭР: RFMEFI57916X0134).

В работе принимали участие Г.И. Матыцина, Ж.К. Каширина (АО «НПО «ЦНИИТМАШ»).

металлических включений в формирующемся слитке, изменению физико-химических и технологических свойств шлака, вызывая развитие химической неоднородности слитка [3 – 5]. Поэтому важной предпосылкой совершенствования технологии ЭШП является исследование влияния термодинамических параметров (температуры и окисленности), а также состава шлака, отражаемого синтетическим параметром его оптической основности, на степень окисления хрома.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Хром, железо и другие переходные металлы, у которых *d*- или *f*-оболочки частично заполнены электронами не только в нейтральном атоме, но и в каких-либо СО, могут быть представлены в расплаве катионами различных зарядовых состояний. Зачастую при оценке средней степени окисления исследователи прибегают к использованию отношения содержания элемента в одной СО к его содержанию в другой СО, например, $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}$, $\text{W}^{+4}/\text{W}^{+6}$ и т.д. [6 – 9].

В работах [6, 10, 11] активность оксида элемента, нецелочисленная величина стехиометрического коэффициента которого определяется химическим анализом, используется в качестве характеристики окисленности шлака.

В работе [4], посвященной управлению составом шлака при ЭШП крупных слитков, предложили модель, в которой мерой окисленности шлака служила сумма содержаний оксидов элементов (хрома и марганца) переменной СО в шлаке. Такой выбор сделан на основе представлений о влиянии легкоокисляющихся поливалентных легирующих элементов на парциальное давление (P_{O_2}) кислорода в шлаке [12, 13]. Результаты расчета в ряде случаев демонстрируют рост содержания оксидов хрома и марганца в шлаке, который не сопровождается увеличением содержания кислорода в слитке. В связи с этим для совершенствования технологии ЭШП хромистых сталей важен учет не только содержания в шлаке элементов с переменной СО, участвующих в переносе кислорода из газовой фазы в жидкий металл, но также необходимо учитывать основность шлака и величину P_{O_2} , совокупно определяющих степень окисления этих элементов [7, 14].

Экспериментальные исследования [7 – 10, 15 – 17] посвящены поведению хрома в шлаковых расплавах при температурах 1723 – 1923 К в широком диапазоне величин P_{O_2} . Результаты этих работ показывают, что хром существует в шлаке в различных СО (+2, +3, +6), а наиболее устойчивой из них для условий большинства плавильных агрегатов является степень окисления +3, соответствующая оксиду Cr_2O_3 . По данным работ [9, 17] значение СО +6 обнаруживается в шлаках при существенно окислительных условиях, когда параметр P_{O_2} превышает 10^{-2} Па. Такие условия не характерны для ЭШП. При температурах сталеплавиль-

ных процессов в восстановительных условиях, в том числе наблюдаемых при электрошлаковом переплаве, хром существует также в СО Cr^{+2} [7, 9, 17]. Данные работ [17, 18] позволяют предположить, что наиболее вероятными значениями степени окисления хрома в шлаке при электрошлаковом переплаве являются +3 и +2 с различным соотношением $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}$.

Несмотря на заметный интерес к поведению хрома в шлаках, исследования систем с высоким содержанием соединения CaF_2 представлены недостаточно полно. В работе [18] исследованы активности оксида хрома Cr_2O_3 в шлаках систем $\text{CaF}_2\text{--CaO--Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ при ЭШП сплавов системы Pt–Cr. Показано, что значительное влияние на активность соединения Cr_2O_3 оказывают основность и температура расплава, однако величину P_{O_2} и среднюю степень окисления хрома в шлаке не контролировали. Вместе с тем последний параметр относится к числу важных термодинамических характеристик шлакового расплава.

Согласно данным работы [7] при повышении основности шлака (отношения концентраций основных и кислых оксидов) равновесие реакции $2\text{Cr}^{+3} + \text{Cr}^0 = 3\text{Cr}^{+2}$ сдвигается вправо при фиксированном значении P_{O_2} . Однако в работе [19] отмечается обратная тенденция. Отмеченная неопределенность, вероятно, связана с различием способов и численных коэффициентов, присваиваемых амфотерным оксидам при расчете величины основности шлака. При амфотерном характере оксидов наблюдаются разнонаправленные эффекты их присутствия в сложных шлаковых системах. Например, согласно работам [20, 21] при превышении 10 – 15 % содержания оксида алюминия Al_2O_3 в шлаке глинозем перестает показывать слабоосновные свойства и проявляет нейтральные, хотя, согласно работам [7, 9, 22], присутствие этого соединения в оксидных шлаках приводит к повышению степени окисления хрома.

Представления о коллективной электронной системе шлака, основанные на квантово-механических расчетах плотности распределения электронов, впервые выполненные Л. Поулингом [23] и впоследствии модифицированные в работах [24 – 26], позволяют определить оптическую основность (Λ) шлака с использованием параметров электроотрицательности их компонентов. Подобный подход исключает неопределенность, связанную с описанием поведения амфотерных соединений и комплексных катионов, состав которых довольно произвольно трактуется исследователями.

В работах [19, 27 – 29] учет электроотрицательности катионов с переменной степенью окисления успешно использовался для описания эффекта кислородопроницаемости шлаков, в том числе оксидно-фторидных. Показано, что фактором, определяющим соотношение потоков кислорода на границах с газовой средой и ванной жидкого металла, является присутствие в шлаке элементов (Fe, Cr, Ti и др.) с переменной степенью

окисления. В исследовании [24] этот подход успешно использован для определения сульфидных емкостей шлаков. Параметр Λ является средней арифметической величиной оптических основностей его компонентов. В общем виде для окисдно-фторидного шлака справедливо соотношение:

$$\Lambda = \sum_{i=1}^m X_i \lambda_i = \frac{\sum_{i=1}^m \lambda_i \frac{v_i k_i P_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^m \frac{v_i k_i P_i}{M_i}}, \quad (1)$$

где λ_i – величина оптической основности чистого оксида или фторида элемента i ; v_i – СО элемента с номером i ; k_i – количество атомов элемента i в химической формуле стехиометрического оксида или фторида с эквивалентной долей X_i ; P_i – массовый % элемента i ; M_i – молекулярная масса оксида или фторида элемента i ; m – общее количество элементов, оксиды и фториды которых учтены в расчете.

Согласно работе [23] величина λ_i определяется электроотрицательностью (χ_i) элемента i :

$$\lambda_i = \frac{1}{1,36(\chi_i - 0,26)}. \quad (2)$$

Этот безразмерный параметр химического элемента, характеризующий его влияние на изменение плотности электронного поля при взаимодействии с другими элементами, связан с базовыми параметрами квантовой механики. Многообразие формул расчета электроотрицательности элементов [24] определяется выбором для их построения различных энергетических характеристик элементов, непосредственно определяемых спектральными методами (ковалентным, ионным или атомным радиусом, эффективным зарядом ядра, количеством валентных электронов, ионизационным потенциалом, энергией диссоциации бинарных соединений, координационным окружением атома или непосредственно электронной плотностью).

Конфигурация электронного строения атома хрома предопределяет его переменную степень окисления, поэтому для исследования поведения хрома в шлаке представляется перспективным использование основных положений теории электронного строения конденсированных фаз [30], рассматривающих шлак как фазу с коллективной электронной системой.

Приведенный обзор публикаций показал, что исследование СО хрома в шлаках представляет заметный интерес, а для фторидно-оксидных шлаковых систем информация практически отсутствует.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для оценки средней СО хрома используем расчет активности компонентов шлака как химических эле-

ментов с учетом атомных коэффициентов активности. Выбор химических элементов в качестве компонентов шлаковой фазы делает более строгим ее термодинамическое описание, что особенно существенно в отношении элементов с переменной СО.

Учет «электронной» составляющей химического потенциала i -го элемента в шлаке приводит [6, 11, 15, 30] к следующему выражению для коэффициента его распределения (l_i) между металлом и шлаком:

$$l_i = \frac{a'_{(i)}}{a_{[i]}} = x_{(i)} \psi_{(i)} P_{O_2}^{v_i/4}, \quad (3)$$

где $x(i)$ и $\psi(i)$ – атомные доля и коэффициент активности i -го элемента в шлаке.

Атомный коэффициент активности можно определить по следующему соотношению:

$$\psi_i = \left[\sum_{j=1}^k x_j \exp\left(\frac{-\xi_{ij}}{RT}\right) \right]^{-1}; \quad (4)$$

здесь $\xi_{ij} = \frac{1}{2}(\sqrt{\kappa_i} - \sqrt{\kappa_j})^2$ – энергия обмена местами атомов i и j ; κ_i и κ_j – энергетические параметры элементов i и j , кДж/г-атом; k – общее количество элементов.

Величина v_i является разностью между числом электронов в исходном атоме (его порядковым номером в Периодической системе) и средним числом электронов на уровнях атомов рассматриваемого элемента в шлаке. Она определяется природой элемента, температурой и положением уровня Ферми (μ) [6, 11]:

$$v_i = v_i^{\max} - s_i + \sum_{j=1}^{s_i} f(E_{ij}) = v_i^{\max} - s_i + \sum_{j=1}^{s_i} \left[1 + \exp\left(\frac{\mu - E_{ij}}{RT}\right) \right]^{-1}, \quad (5)$$

где v_i^{\max} – максимальное целочисленное значение СО элемента i ; s_i – число энергетических уровней с изменяющейся заселенностью; $R = 8,31$ Дж/(К·моль) – универсальная газовая постоянная; T – температура расплава, К; $f(E_{ij})$ – функция Ферми-Дирака, отражающая распределение электронов по состояниям (уровням) с различной энергией.

Поскольку максимальная величина СО хрома (i – это Cr) в шлаковых расплавах $v_i^{\max} = +6$ [7 – 9, 17] равна числу его энергетических уровней с изменяющейся заселенностью $s_i = 6$ ($4s^1, 3d^1, \dots, 3d^5$), соотношение (5) сводится к виду

$$v_{Cr} = \sum_{n=1}^6 \frac{1}{1 + e^{\frac{\mu - E_{Crj}}{RT}}}. \quad (6)$$

Учитывая исключение хрома из правила В.М. Ключковского [31] о распределении электронов на орбиталях в многоэлектронных атомах, предполагая близость $3d^5$ и $3d^4$ энергетических уровней, принимая, что стандартный химический потенциал кислорода в шлаке не зависит ($\mu_{(0)}^O = \text{const}$) от химического состава последнего, имеем:

$$E_{\text{Cr}4s^1} = \mu_{(0)}^O - \frac{1}{4} RT \ln P'_{\text{O}_2}, \quad (7)$$

$$E_{\text{Cr}3d^5} = E_{\text{Cr}3d^4} = \mu_{(0)}^O - \frac{1}{4} RT \ln P''_{\text{O}_2}. \quad (8)$$

Значения параметров P'_{O_2} и P''_{O_2} для энергетических уровней $4s$ и $3d$ можно найти, используя соотношение (4):

$$P'_{\text{O}_2} = \frac{x_{\text{O}} \Psi_{\text{O}}}{l'_{\text{O}}}, \quad P''_{\text{O}_2} = \frac{x_{\text{O}} \Psi_{\text{O}}}{l''_{\text{O}}}, \quad (9)$$

причем, согласно работе [15],

$$\lg l'_{\text{O}} = \frac{66\,686}{T} + 0,83, \quad \lg l''_{\text{O}} = \frac{63\,777}{T} - 0,71. \quad (10)$$

Атомные доли элементов и коэффициенты их активности в шлаках ЭШП можно вычислить, используя эмпирические значения атомных параметров элементов, которые представлены ниже:

Атомный параметр	Значение κ_i [30]
Ca	117
F	854
O	619
Al	481
Si	389
Mn	289
Fe	444
S	791
P	385
Cr	230
Mg	485

Соотношение (6) после преобразований с учетом уравнений (7), (8) и принятых допущений приобретает вид

$$v_{\text{Cr}} = \frac{2}{1 + \left(\frac{P''_{\text{O}_2}}{P'_{\text{O}_2}} \right)^{1/4}} + \frac{1}{1 + \left(\frac{P'_{\text{O}_2}}{P''_{\text{O}_2}} \right)^{1/4}}. \quad (11)$$

Расчет термодинамических параметров P'_{O_2} , P''_{O_2} позволяет, используя выражение (11), определить среднюю степень окисления (v_{Cr}) хрома в шлаке на основании

измерений величины P_{O_2} . Допущение о статистически наиболее вероятных СО хрома в шлаке +3 и +2 в характерных для ЭШП стали условиях ($P_{\text{O}_2} \ll 10^{-2}$ Па) приводит к приближенной оценке v_{Cr} через отношение этих СО:

$$v_{\text{Cr}} = 3 - \frac{\text{Cr}^{+2}}{\text{Cr}^{+3} + \text{Cr}^{+2}} = 3 - \frac{1}{\frac{\text{Cr}^{+3}}{\text{Cr}^{+2}} + 1}. \quad (12)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью проверки адекватности термодинамической модели изменения степени окисления хрома в зависимости от парциального давления кислорода проведены расчеты с использованием уравнения (11). Оценку адекватности выполнили методом сопоставления дисперсий отклонений откликов модели от среднего значения откликов системы с помощью критерия F Фишера [32]. На рис. 1 представлены экспериментальные данные исследований [7, 9, 22] (кривые 1 – 3 соответственно), обработанные методом наименьших квадратов, а также результаты расчетов, выполненных вышеописанным способом (кривые 4 – 6 соответственно), касающиеся зависимости величины отношения $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}$ от P_{O_2} . Рассчитанный критерий Фишера для кривых 1 – 6 превышает табличные значения величины F (уровень значимости 0,05) не менее, чем в девять раз, что позволяет считать модель значимой.

Расхождение расчетных и экспериментальных значений соотношения $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}$ во всех случаях не превысило 1,3 %, что, учитывая значительные погрешности при определении степени окисления методами химического анализа, можно считать приемлемым результатом исследований. Параметры этих зависимостей (рис. 1) сведены в табл. 1.

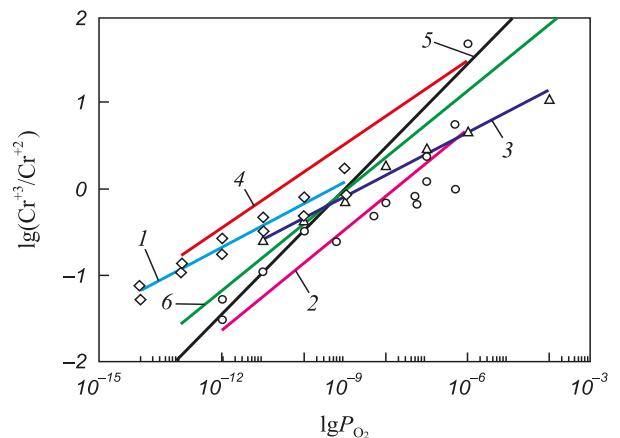


Рис. 1. Влияние окисленности шлака на соотношение $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}$ в шлаковых расплавах при температуре 1873 К по данным работ: 1 – [7]; 2 – [22]; 3 – [9]; 4 – [7]; 5 – [22]; 6 – [9]

Fig. 1. Influence of slag oxidation on the $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}$ ratio in melted slags at 1873 K according to the research works: 1 – [7]; 2 – [22]; 3 – [9]; 4 – [7]; 5 – [22]; 6 – [9]

Т а б л и ц а 1

Параметры экспериментальных (кривые 1 – 3) и расчетных (кривые 4 – 6) зависимостей соотношения СО хрома

$$\text{в оксидных шлаках от } P_{O_2}: \lg \left(\frac{Cr^{+3}}{Cr^{+2}} \right) = A \lg P_{O_2} + B$$

Table 1. Parameters of experimental (1 – 3) and calculated (4 – 6) dependences of the ratio of chromium oxidation degree in oxide slag from $P_{O_2}: \lg \left(\frac{Cr^{+3}}{Cr^{+2}} \right) = A \lg P_{O_2} + B$

Кривая	R^2	A	B	σ
1	0,95	0,251	2,345	0,113
4	0,98	0,324	3,443	0,386
2	0,84	0,389	3,031	0,416
5	0,86	0,485	4,369	0,111
3	0,99	0,247	2,142	0,058
6	0,81	0,387	3,469	0,053

Пр и м е ч а н и е. R^2 – коэффициент корреляции;
 σ – среднеквадратичное отклонение.

Достоверность модели, устанавливающей зависимость степени окисления хрома в шлаке от величины P_{O_2} , и соответствие расчетных результатов экспериментальным данным, представленным выше, демонстрируют возможности приближенных расчетов термодинамических параметров хрома в шлаках.

Результаты расчета параметров P'_{O_2} , P''_{O_2} по соотношению (9) для широко применяемых при ЭШП оксидно-фторидных шлаков марок АНФ-1, АНФ-6, АНФ-29

и оксидных шлаков, составы которых взяты из работ [7, 9, 22], представлены в табл. 2.

Анализ табл. 2 показывает, что вариация расчетных значений параметров P'_{O_2} и P''_{O_2} в диапазоне химического состава шлаков ЭШП по ГОСТ 30756 – 2001 не выходит за пределы одного порядка. Относительная ошибка расчета средней степени окисления хрома не превышает 2,9 %, что можно считать приемлемым в практическом отношении. Учитывая сложность разделения Cr^{+2} и Cr^{+3} при химическом анализе шлаков ЭШП с относительно низким содержанием хрома, предложенный способ можно использовать для приближенной оценки средней величины СО хрома в шлаке на основании данных измерения параметра P_{O_2} . Применение описанной методики оценки величины v_{Cr} (соотношение Cr^{+3}/Cr^{+2}) к оксидно-фторидным шлакам показывает (рис. 2) заметное отклонение экспериментальных данных по оксидным шлаковым системам от расчетных кривых, построенных для фторидно-оксидных шлаков.

Такой результат, по-видимому, можно объяснить изменением энергии обмена положениями компонентов при переходе от оксидного расплава к оксидно-фторидному, поскольку $\kappa_F = 854 \text{ кДж/г-атом} > \kappa_O = 619 \text{ кДж/г-атом}$ [30].

Вероятно, этот же эффект фиксирует различие величины оптической основности оксидных и оксидно-фторидных шлаков на 12 – 30 % (см. ниже). Результаты расчета оптической основности для различных шлаков с использованием шкалы Л. Поулинга [23] и данных работ [7, 9, 22] по уравнениям (1) – (3) и методике, изложенной в работе [29], представлены ниже:

Т а б л и ц а 2

Результаты расчета параметров P'_{O_2} и P''_{O_2} оксидных и фторидно-оксидных шлаков при температуре 1873 К

Table 2. Results of calculation parameters P'_{O_2} and P''_{O_2} of oxide and oxide-fluoride slags at temperature at 1873 K

№	Марка шлака	Содержание компонентов, % (по массе)*							P'_{O_2} , Па	P''_{O_2} , Па
		CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	FeO	Cr ₂ O ₃		
1	АНФ-1	97,8	1,0	0,5	0,5	–	0,1	0,1	$2,34 \cdot 10^{-17}$	$3,59 \cdot 10^{-11}$
2	АНФ-1	90,0	5,0	2,8	2,0	–	0,1	0,1	$9,46 \cdot 10^{-17}$	$1,45 \cdot 10^{-10}$
3	АНФ-1	89,3	5,0	3,0	2,5	–	0,1	0,1	$1,09 \cdot 10^{-16}$	$1,67 \cdot 10^{-10}$
4	АНФ-6	68,3	5,0	25,0	1,5	–	0,1	0,1	$2,12 \cdot 10^{-17}$	$3,24 \cdot 10^{-11}$
5	АНФ-6	66,3	5,0	27,0	1,5	–	0,1	0,1	$1,71 \cdot 10^{-17}$	$2,62 \cdot 10^{-11}$
6	АНФ-6	62,3	8,0	27,0	2,5	–	0,1	0,1	$8,87 \cdot 10^{-18}$	$1,36 \cdot 10^{-11}$
7	АНФ-29	45,0	25,5	14,5	12,3	2,5	0,1	0,1	$4,86 \cdot 10^{-19}$	$7,47 \cdot 10^{-13}$
8	АНФ-29	40,9	27,4	15,5	13,0	3,0	0,1	0,1	$2,44 \cdot 10^{-19}$	$3,75 \cdot 10^{-13}$
9	АНФ-29	34,8	29,0	16,5	14,5	5,0	0,1	0,1	$1,02 \cdot 10^{-19}$	$1,52 \cdot 10^{-13}$
10	[7]	–	47,5	4,8	47,5	–	–	–	$7,68 \cdot 10^{-20}$	$1,18 \cdot 10^{-13}$
11	[9]	–	50,8	–	46,2	–	–	3,0	$5,61 \cdot 10^{-20}$	$8,62 \cdot 10^{-14}$
12	[22]	–	43,6	11,1	39,4	5,9	–	–	$1,65 \cdot 10^{-20}$	$2,54 \cdot 10^{-14}$

Пр и м е ч а н и е. * – здесь и далее химический состав шлака представлен сочетанием оксидов и фторидов, обычно приводимым в протоколах химического анализа без учета отклонений от стехиометрического состава.

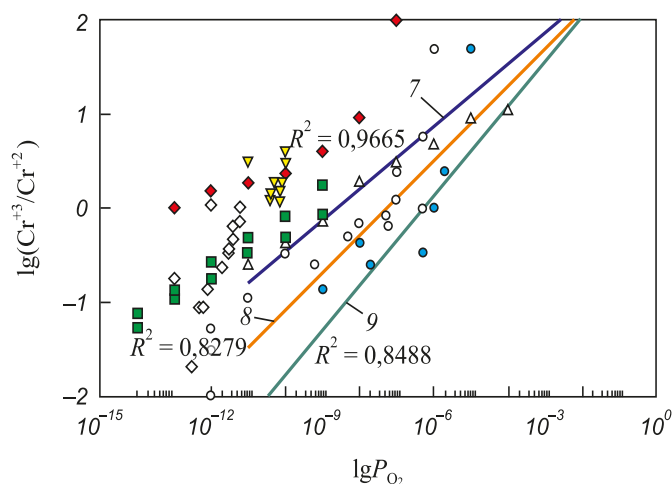


Рис. 2. Влияние окисленности шлака на соотношение $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ в шлаковых расплавах:

7 – АНФ-29; 8 – АНФ-6; 9 – АНФ-1;

экспериментальные данные:

■ – [7]; △ – [9]; ◆ – [15]; ◇ – [16]; ▼ – [33]; ● – [34]; ○ – [22]

Fig. 2. Influence of slag oxidation on $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ ratio in melted slags: 7 – ANF-29; 8 – ANF-6; 9 – ANF-1; experimental data:

■ – [7]; △ – [9]; ◆ – [15]; ◇ – [16]; ▼ – [33]; ● – [34]; ○ – [22]

№ п/п из табл. 2	2	5	8	10	11	12
Λ	0,46	0,50	0,59	0,66	0,67	0,67

На рис. 3 показано влияние оптической основности шлаков (см. выше) на изменение отношения $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$. Величина этого соотношения уменьшается с понижением парциального давления кислорода и оптической основности шлака.

Анализ соотношений (3), (10) – (12) с учетом оцененной выше погрешности определения параметров позволяет установить зависимость соотношения $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ от температуры и окисленности шлака. Для фторидно-оксидного шлака марки АНФ-6 эта зависимость может быть выражена следующим соотношением:

$$\lg\left(\frac{\text{Cr}^{3+}}{\text{Cr}^{2+}}\right) = 0,32(\pm 0,01) \lg P_{\text{O}_2} + \frac{4650}{T} - 0,15(\pm 0,02). \quad (13)$$

Результаты исследований подтвердили, что во фторидно-оксидных шлаках, как и в оксидных [7 – 9, 15 – 17, 21, 22, 33, 34], с ростом температуры, понижением парциального давления кислорода и оптической основности шлака увеличивается доля хрома со степенью окисления +2. Понижение степени окисления хрома и железа в шлаке препятствует транспорту кислорода из газовой фазы в металлическую ванну, что является условием сохранения легирующих элементов, уменьшения содержания неметаллических включений и открывает перспективы совершенствования технологий раскисления.

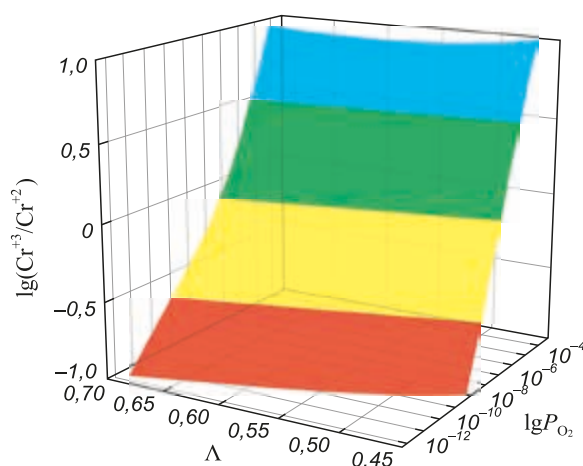


Рис. 3. Влияние оптической основности и окисленности шлака на отношение $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ в шлаковых расплавах

Fig. 3. Influence of the optical basicity and oxidation of slag on the ratio $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ in melted slags

Выводы

Развитие ряда положений теории электронного строения шлаковых систем, разработка ее практических приложений и методик расчета позволили оценить влияние равновесного парциального давления кислорода на степень окисления хрома в оксидных и фторидно-оксидных расплавах. Подтверждено, что средняя величина СО хрома уменьшается с ростом температуры, снижением парциального давления кислорода и оптической основности шлака. Полученные для фторидно-оксидных шлаковых расплавов численные расчетные характеристики СО хрома в основном согласуются с имеющимися экспериментальными данными по оксидным шлаковым системам. Вместе с тем впервые показано, что присутствие фтора в шлаке влияет на соотношение концентраций $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ предположительно вследствие изменения энергии обмена компонентов при переходе от оксидного к фторидно-оксидному расплаву. Показано, что с понижением парциального давления кислорода от 10^{-4} до 10^{-12} Па при температуре 1873 К средняя величина СО хрома во фторидно-оксидных шлаках уменьшается от +3 до +2. Понижение средней степени окисления хрома в шлаке затрудняет транспорт кислорода из газовой фазы в металлическую ванну, обеспечивая условия сохранения легирующих элементов и уменьшения содержания неметаллических включений в наплавляемом слитке. Установленные зависимости могут служить обоснованием выбора шлакового режима и технологии раскисления в практике ЭШП.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kern T.-U., Scarlin B., Zeiler G. etc. The European COST536 project for the development of new high temperature rotor materials // Proc. 17th IFM. 2008. 1081 p.

2. Принципиальная технология производства новой наноструктурированной коррозионностойкой дуговой стали / К.Н. Уткина, А.Г. Баликов, Л.Я. Левков, В.С. Дуб и др. – В кн.: Сб. докладов 19-й Конференции молодых специалистов по ядерным энергетическим установкам. – Подольск: АО ОКБ «ГИДРО-ПРЕСС», 2017. С. 351 – 359.
3. Mitchell A., Reyes-Carmona F., Wei C.-H. Deoxidation in the Electroslag Process // Proc. of 39th Electric Furnace Conference. 1981. P. 103 – 107.
4. Reitz J., Maurischat M., Friedrich B. Optimized control of slag chemistry for the electroslag remelting of large size ingots // Proc. of IFM. 2008. P. 28 – 36.
5. Hernandez-Morales B., Mitchell A. Review of mathematical models of fluid flow, heat transfer and mass transfer in electroslag remelting process // Ironmaking and Steelmaking. 1999. Vol. 26. No. 6. P. 423 – 438.
6. Пономаренко А.Г., Иноземцева Е.Н. О валентности металлов в окисных и солевых расплавах. – В кн.: Научные сообщения 4-й Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. – Киев: Наук. Думка, 1980. Ч. 3. С. 67 – 70.
7. Павлов А.В. Физико-химические свойства поливалентных элементов в расплавах и разработка энергоресурсосберегающих металлургических технологий: Автореф. дис. д.т.н. – М., 2002. – 48 с.
8. Bartie N.J. The effects of temperature, slag chemistry and oxygen partial pressure on the behaviour of chromium oxide in melter slags // University of Stellenbosch. 2004. 137 p.
9. Jahanshahi S., Sun S., Zhang L. Recent developments in physico-chemical characterisation and modelling of ferroalloy slag systems // 10th Int. Ferroalloys Congress INFACON. South Africa. February. 2004. P. 316 – 332.
10. Mikelson J. Degree of oxidation of iron in $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{FeO}_n$ slag melts as a Function of the oxygen partial pressure of the gas phase // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1982. Vol. 53. No. 6. P. 251 – 265.
11. Храпко С.А. Термодинамическая модель системы металл – шлак для АСУ и машинных экспериментов по оптимизации технологии сталеплавильного процесса: Автореф. дис. к.т.н. – Донецк, 1990. – 24 с.
12. Митчелл А., Этьен М. Угар титана в процессе электрошлакового переплава // Электрошлаковый переплав. 1971. Вып. 2. С. 161 – 169.
13. Biele H., Pateisky G., Fleischer H.J. The Reactions of Titanium and Silicon with $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CaF}_2$ Slags in the ESR Process // Journal of Vacuum Science and Technology. 1972. Vol. 9. No. 6. P. 1318 – 1321.
14. Левков Л.Я. Теоретические предпосылки и практические методы управления физико-химическими и теплофизическими процессами при электрошлаковом переплаве, определяющие качество ответственных изделий: Автореф. дис. д.т.н. – М., 2016. – 45 с.
15. Окоукони П.И. Разработка элементов САПР технологии плавки стали: Автореф. дис. к.т.н. – Донецк, 1993. – 19 с.
16. Xiao Y., Holappa L. Slags in ferroalloys production-review of present knowledge // The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy. 2004. August. P. 437 – 439.
17. Schwerdtfeger K., Mirzayousef-Jadid A. Redox Equilibria of Chromium in Calcium Silicate Base Melts // Proc. of the Belton Symposium. 2000. AIME. ISS. P. 108 – 119.
18. Mohanty A., Kay A. Activity of chromic oxide in the $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ and $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ systems // Metal. Trans. B. 1975. Vol. 6. P. 159 – 166.
19. Lijun Wang, Seshadri Seetharaman. Experimental Studies on the Sulphide Capacities of $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CrO}_x$ Slags // Metallurgical and Materials Transactions B. 2010. Vol. 41. Issue 2. P. 367 – 373.
20. Yan B., Zhang J., Song Q. Thermodynamic behaviour of transition metal (Cr, Ti, Nb, V) oxides in molten slags // Proc. of «MOLTEN – 2009», Chile. 2009. Chapter 1. P. 309 – 317.
21. Morita K., Sano N. Activity of chromium oxide in $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ based slags at 1873 K // VII Int. Conf. on Molten Slags Fluxes and Salts (South Africa). 2004. P. 113 – 117.
22. Morita K., Inoue A., Takayama N., Sano N. The solubility of $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ in $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ slag at 1600 °C under reducing conditions // Tetsu-to-Hagane. 1988. Vol. 74. No. 6. P. 999 – 1005.
23. Паулинг Л. Природа химической связи. – М., Л.: Госхимиздат, 1947. – 440 с.
24. Mendeleev 0.4.3 documentation – <http://mendeleev.readthedocs.io/en/stable/data.html#electronegativity> (Дата обращения: 12.03.2018 г.).
25. Li Keyan, Xue Dongfeng Estimation of electronegativity values of elements in different valence states // J. of Physical Chemistry A. 2006. Vol. 110. Issue 39. P. 11332–11337.
26. Черкасов А.Р., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А. Концепция электроотрицательности. Современное состояние проблемы // Успехи химии. 1998. № 67 (5). С. 423 – 441.
27. Wegman Dwight D., Investigation into critical parameters which determine the oxygen refining capability of the slag during electroslag remelting of alloy 718: theses and dissertations // Wegman Dwight D. 1993. 180 p.
28. Лакомский В.В., Григоренко Г.М. Подход к оценке основности шлакового расплава в системе газ – шлак – металл // Современная электрометаллургия. 2009. № 2. С. 48, 49.
29. Поволоцкий Д.Я. Физико-химические основы процессов производства стали: Учеб. пособие для вузов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2006. – 183 с.
30. Рудненко Т.Б., Пономаренко А.Г., Иноземцева Е.Н. и др. Термодинамическая оценка распределения элементов между шлаковой и металлической фазами в процессе ЭШП // Проблемы специальной электрометаллургии. 1987. № 4. С. 15 – 21.
31. Клечковский В.М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения (n + 1)-груп. – М.: Атомиздат, 1968. – 432 с.
32. Коновалов Ю.В. Статистическое моделирование с использованием регрессионного анализа: Методические указания к выполнению курсовой работы по дисциплине «Компьютерное и статистическое моделирование». – М: изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. – 73 с.
33. Pei W., Wijk O. Experimental study on the activity of chromium oxide in the $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}_{\text{sat.}} - \text{CrO}_x$ slag // Scand. J. Metallurgy. 1994. Vol. 23. P. 228 – 235.
34. Morita K., Mori M., Sano N. etc. Activity of chromium oxide and phase relations for the $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CrO}_x$ system at 1873 K under moderately reducing conditions // Steel Research. 1999. No. 8-9. P. 319 – 324.

Поступила 2 ноября 2018 г.

STUDY OF THE OXIDATION DEGREE OF CHROMIUM IN OXIDE-FLUORIDE SLAGS FOR ESR

L.Ya. Levkov¹, D.A. Shurygin¹, V.S. Dub¹, V.V. Klochai²,
E.L. Korzun²

¹JSC Russian State Research Center “RPA “CNIITMASH”, Moscow, Russia

²JSC “Ruspolimet”, Kulebaki, Nizhny Novgorod Region, Russia

Abstract. Billets from high-chromium steels possessing the necessary complex of mechanical and corrosion properties are widely used in the manufacture of critical products of heavy and power engineering. One of the effective technologies widely used in the manufacture of such work-pieces is electroslag remelting (ESR). ESR, included in the production process chain, for the management of refining and solidification processes allows to ensure a high homogeneity of metallurgical characteristics (chemical composition, structure, non-metallic inclusions, etc.) of the metal and, as a result, the complex of mechanical properties of the product. The choice of slag, maintaining its optimum oxidation-reduction potential at an optimum level, is a prerequisite for the effective refining of high-chromium steels at the ESR, since chromium and other elements present in the slag in various oxidation degree participate in the transport of oxygen from the gas phase to the liquid metal. From standpoint of the theory of electronic structure of slag systems, the effect of slag oxidation (equilibrium partial pressure of oxygen P_{O_2}) on the oxidation degree of chromium has been studied for widely used slags in Russia such as ANF-1, ANF-6, and ANF-29. Dependence of the ratio of Cr^{+3}/Cr^{+2} concentrations on the temperature, oxidation level and optical slag basicity is established. A thermodynamic model of changing the oxidation state of chromium in slag depending on its oxidation is presented. The calculated results are compared with the experimental data for slag systems at a temperature of 1873 K. It is shown that the average oxidation degree of chromium decreases with increasing temperature, decreasing of the oxygen partial pressure and the optical slag basicity. The presence of fluorine in the slag affects the variation ratio Cr^{+3}/Cr^{+2} . It is shown that with decrease in the oxygen partial pressure from 10^{-4} to 10^{-12} Pa at a temperature of 1873 K, the average value of chromium oxidation degree in fluoride-oxide slags decreases from +3 to +2. A correlation is proposed, which makes it possible to estimate the Cr^{+3}/Cr^{+2} ratio in fluoride-oxide slags, taking into account the temperature and oxidation of slag.

Keywords: oxidation degree, partial oxygen pressure, electroslag remelting, optical slag basicity, electronegativity.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-12-948-956

REFERENCES

1. Kern T.-U., Scarlin B., Zeiler G. etc. The European COST536 project for the development of new high temperature rotor materials. *Proc. 17th IFM*. 2008, 1081 p. 2.
2. Utkina K.N., Balikoiev A.G., Levkov L.Ya., Dub V.S. etc. Principal technology of production of a new nanostructured corrosion-resistant duplex steel. In.: *Sb. dokladov: 19-ya Konferentsiya molodykh spetsialistov po yadernym energeticheskim ustanovkam, 13 aprelya 2017g., Podol'sk* [19th Conference of Young Specialists on Nuclear Power Plants on April, 13, 2017, Podolsk]. AO OKB “GIDRO-PRESS”, Podol'sk, 2017, pp. 351–359. (In Russ.).
3. Mitchell A., Reyes-Carmona F., Wei C.-H. Deoxidation in the electroslag process. *Proc. of 39th Electric Furnace Conference*. 1981, pp. 103–107.
4. Reitz J., Maurischat M., Friedrich B. Optimized control of slag chemistry for the electroslag remelting of large size ingots. *Proc. of IFM*. 2008, pp. 28–36.
5. Hernandez-Morales B., Mitchell A. Review of mathematical models of fluid flow, heat transfer and mass transfer in electroslag remelting process. *Ironmaking and Steelmaking*. 1999, vol. 26, no. 6, pp. 423–438.
6. Ponomarenko A.G., Inozemtseva E.N. On the valence of metals in oxide and salt melts. In.: *Nauchnye soobshcheniya 4-i Vsesoyuz. konf. po stroeniyu i svoistvam metallicheskih i shlakovykh rasplavov* [Scientific Reports of the 4th All-Union. Conf. on the structure and properties of metallic and slag melts]. Part. 3. 1980, pp. 67–70. (In Russ.).
7. Pavlov A.V. *Fiziko-khimicheskie svoystva polivalentnykh elementov v rasplavakh i razrabotka energoresursosberegayushchikh metallurgicheskikh tekhnologii: dis. ... dokt. tekhn. nauk* [Physicochemical properties of polyvalent elements in melts and development of energy-resource-saving metallurgical technologies]. Moscow, 2002, 351 p. (In Russ.).
8. Bartie N.J. *The effects of temperature, slag chemistry and oxygen partial pressure on the behaviour of chromium oxide in melter slags*. University of Stellenbosch, 2004, 137 p.
9. Jahanshahi S., Sun S., Zhang L. Recent developments in physico-chemical characterisation and modelling of ferroalloy slag systems. In: *10th Int. Ferroalloys Congress INFACON. South Africa. February 2004*, pp. 316–332.
10. Mikelsens J. Degree of oxidation of iron in $SaO-SiO_2-FeO_n$ slag melts as a function of the oxygen partial pressure of the gas phase. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1982, vol. 53, no. 6, pp. 251–265.
11. Khrapko S.A. *Termodinamicheskaya model' sistemy metall-shlak dlya ASU i mashinnykh eksperimentov po optimizatsii tekhnologii staleplavil'nogo protsessa: dis. ... kand. tekhn. nauk* [Thermodynamic model of the metal-slag system for automatic control systems and machine experiments on optimization of the technology of the steelmaking process]. Donetsk: DPI, 1990, 81 p. (In Russ.).
12. Mitchell A., Et'en M. Titanium losses in the process of electroslag remelting. In: *Elektroshlakovyy pereplav* [Electroslag remelting]. Issue. 2. Moscow: Metallurgiya, 1971, pp. 161–169. (In Russ.).
13. Biele H., Pateisky G., Fleischer H.J. The reactions of titanium and silicon with $Al_2O_3-CaO-CaF_2$ slags in the ESR process. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1972, vol. 9, no. 6, pp. 1318–1321.
14. Levkov L.Ya. *Teoreticheskie predposylki i prakticheskie metody upravleniya fiziko-khimicheskimi i teplofizicheskimi protsessami pri elektroshlakovom pereplave, opredelyayushchie kachestvo otvetsvennykh izdelii: dis. ... dokt. tekhn. nauk* [Theoretical prerequisites and practical methods of controlling physical-chemical and thermophysical processes in electroslag remelting, which determine the quality of critical products]. Moscow, 2016, 339 p. (In Russ.).
15. Okoukoni P.I. *Razrabotka elementov SAPR tekhnologii plavki stali: dis. ... kand. tekhn. nauk* [Development of CAD elements for steel melting technology]. Donetsk: DPI, 1993, 168 p. (In Russ.).
16. Xiao Y., Holappa L. Slags in ferroalloys production-review of present knowledge. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*. 2004, August, pp. 437–439.
17. Schwerdtfeger K., Mirzayousef-Jadid A. Redox Equilibria of Chromium in Calcium Silicate Base Melts. In: *Proc. of the Belton Symposium*. 2000. AIME ISS, pp. 108–119.
18. Mohanty A., Kay A. Activity of chromic oxide in the $CaF_2-CaO-Cr_2O_3$ and $CaF_2-Al_2O_3-Cr_2O_3$ systems. *Metal. Trans. B*. 1975, vol. 6, pp. 159–166.
19. Lijun Wang, Seshadri Seetharaman. Experimental Studies on the Sulphide Capacities of $CaO-SiO_2-CrO_x$ Slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2010, vol. 41, Issue 2, pp. 367–373.
20. Yan B., Zhang J., Song Q. Thermodynamic behaviour of transition metal (Cr, Ti, Nb, V) oxides in molten slags. In: *Proc. of “MOL-TEN – 2009”, Chile. 2009. Chapter 1*, pp. 309–317.

21. Morita K., Sano N. Activity of chromium oxide in CaO-SiO₂ based slags at 1873 K. In: *VII Int. Conf. on Molten Slags Fluxes and Salts (South Africa)*, 2004, pp. 113–117.
 22. Morita K., Inoue A., Takayama N., Sano N. The solubility of MgO-Cr₂O₃ in MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO slag at 1600 °C under reducing conditions. *Tetsu-to-Hagane*. 1988, vol. 74, no. 6, pp. 999–1005.
 23. Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, USA, 1967. (Russ. ed.: Pauling L. *Priroda khimicheskoi svyazi*. Moscow – Leningrad: Goskhimizdat, 1947, 440 p.).
 24. *Mendelev 0.4.3 documentation*. Electronic resource. Available at URL: <http://mendelev.readthedocs.io/en/stable/data.html#electronegativity> (Accessed 12.03.2018.)
 25. Keyan, Xue Dongfeng. Estimation of electronegativity values of elements in different valence states. *J. of Physical Chemistry A*. 2006, vol. 110, Issue 39, pp. 11332–11337.
 26. Cherkasov A.R., Galkin V.I., Zueva E.M., Cherkasov R.A. The concept of electronegativity. The current state of the problem. *Russian Chemical Reviews*. 1998, vol. 67, no. 5, pp. 375–392.
 27. Wegman Dwight D. *Investigation into critical parameters which determine the oxygen refining capability of the slag during electroslag remelting of alloy 718: theses and dissertations: Dr. Tech. Sci. Diss.* 1993, 180 p.
 28. Lakomskii V.V., Grigorenko G.M. Approach to evaluation of the basicity of slag melt in gas-slag-metal system. *Sovremennaya elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 48–49. (In Russ.).
 29. Povolotskii D.Ya. *Fiziko-khimicheskie osnovy protsessov proizvodstva stali: Uchebnoe posobie dlya vuzov* [Physicochemical foundations of steel production processes: A manual for universities]. Chelyabinsk: Izd-vo YuUrGU, 2006, 183 p. (In Russ.).
 30. Rudnenko T.B., Ponomarenko A.G., Inozemtseva E.N. etc. Thermodynamic evaluation of the distribution of elements between slag and metal phases in the process of ESR. *Problemy spetsial'noi elektrometallurgii*. 1987, no. 4, pp. 15–21. (In Russ.).
 31. Klechkovskii V.M. *Raspredelenie atomnykh elektronov i pravilo posledovatel'nogo zapolneniya (n + l)-grupp* [Distribution of atomic electrons and the rule of successive filling of (n + l)-groups]. Moscow: Atomizdat, 1968, 432 p. (In Russ.).
 32. Kononov Yu.V. *Statisticheskoe modelirovanie s ispol'zovaniem regressionnogo analiza: Metodicheskie ukazaniya k vypolneniyu kursovoi raboty po distsipline "Komp'yuternoe i statisticheskoe modelirovanie"* [Statistical modeling using regression analysis: Methodical instructions for the execution of the course work on the discipline "Computer and Statistical Modeling"]. Moscow: Izd-vo MGTU im. N.E. Bauman, 2013, 73 p. (In Russ.).
 33. Pei W., Wijk O. Experimental study on the activity of chromium oxide in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO_{sat}-CrO_x slag. *Scand. J. Metallurgy*. 1994, vol. 23, pp. 228–235.
 34. Morita K., Mori M., Sano N. etc. Activity of chromium oxide and phase relations for the CaO-SiO₂-CrO_x system at 1873 K under moderately reducing conditions. *Steel Research*. 1999, no. 8-9, pp. 319–324.
- Acknowledgements.** G.I. Matytsina, J.K. Kashirina (JSC "RPA TsNIIT-MASH") participated in the research.
- The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the Agreement on the provision of subsidies for the implementation of applied scientific research on the theme "Development of methods for managing physical, chemical and structural homogeneity of an ingot in a cyclical ESR and competitive resource-saving technology for the manufacture of billets for thermal and nuclear energy and oil and gas complex" (The unique identifier of PNIER: RFMEFI57916X0134).
- Information about the authors:**
- L. Ya. Levkov**, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Special Electrometallurgy (LYLevko@cniitmash.com)
- D.A. Shurygin**, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher (shurygind5@mail.ru)
- V.S. Dub**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Scientific Director of the Institute of Metallurgy and Mechanical Engineering (oms@cniitmash.ru)
- V.V. Klochai**, Cand. Sci. (Eng.), Chairman of Board of Directors
- E.L. Korzun**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Head of R & D Department (e.korzun@ruspolymet.ru)

Received April 18, 2018