

Э.В.Приходько, В.П.Пиптюк, А.Ф.Хамхотько, Д.Н.Тогобицкая

КОМПЛЕКСНАЯ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ ТШС И СИНТЕТИЧЕСКИХ РАФИНИРУЮЩИХ ШЛАКОВ

Показано, что для оценки результатов взаимодействия в системе металл – шлак на различных этапах сталеплавильного передела могут быть использованы свойства синтетических рафинирующих шлаков из твердых шлакообразующих смесей (ТШС), спрогнозированные разработанной физико–химической методикой.

Современное состояние вопроса. Основными компонентами ТШС является известь (CaO), глинозем (Al_2O_3), плавиковый шпат (CaF_2), которые содержат в качестве примесей такие оксиды, как SiO_2 , MgO , FeO , MnO . Эти же примеси, иногда в значительных количествах, входят в состав первичного (электропечного, мартеновского или конверторного) шлака или попадают в рафинирующий шлак с продуктами раскисления, рафинирования и эрозии футеровки печи и ковша. Для оценки взаимодействия компонентов синтетических рафинирующих шлаков из твердых шлакообразующих смесей (ТШС) в системе металл – шлак на различных этапах сталеплавильного передела нами была систематизирована и обобщена информация, представленная в справочных изданиях [1–14], о свойствах вышеназванных компонентов в интервале температур от комнатной до 1600°C . В ряде случаев до температур, превышающих температуру плавления, исследовались следующие свойства: молекулярная масса (M , г), плотность (d , кг/м^3), температура плавления (T_p , $^\circ\text{C}$), теплота плавления (ΔH_n , кДж/кг), теплоемкость (C_p , $\text{кДж/кг}\cdot\text{град}$), теплопроводность (λ , $\text{Вт/м}\cdot\text{град}$), вязкость (η , $\text{Па}\cdot\text{с}$), поверхностное натяжение (σ , мН/м), температуропроводность ($\alpha = \frac{\lambda}{C_p \cdot d}$, $\text{м}^2/\text{с}$) (табл.1).

Расчет теплоемкости исходных компонентов ТШС при различных температурах осуществляли по формуле [4, 12]:

$$C_p = \frac{4,1868}{M} \cdot (a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}), \quad \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}, \quad (1)$$

где M – молекулярный вес, T – температура, $^\circ\text{K}$, a , b , c – коэффициенты, приведенные в табл.2.

Представленные в табл.1 и 2 данные позволяют оценивать поведение компонентов ТШС на поверхности жидкой стали в ковше в процессе их плавления и взаимодействия (как отдельно, так и в любом их сочетании), а также при формировании шлака, используя известные методы аддитивности, например правило Неймана–Коппа [13].

После завершения процесса шлакообразования на поверхности жидкой стали образуется шлаковый расплав, в котором отсутствуют исходные компоненты твердой шлакообразующей смеси и который представляет собой химически единую систему, как показано в работе Приходько Э.В. [15].

Ранее был выполнен анализ экспериментальных данных о температуре кристаллизации, вязкости, плотности, поверхностном натяжении рафинирующих шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$ с позиции модели упорядоченной структуры, когда каждый катион в первой координатной сфере окружен только анионами, и предложен комплекс уравнений для прогнозирования указанных свойств [16].

Сведения о физико-химических и теплофизических свойствах рафинирующих шлаков ограничены. Поэтому уравнения для прогнозирования теплоты плавления, теплоемкости и теплопроводности были нами получены на основе анализа соответствующих данных для простых, двойных и тройных оксидов с позиции модели разупорядоченной структуры, когда связи катион-анион, катион-катион и анион-анион равнозначны [17].

Постановка задачи. Представленный в работах [16, 17] комплекс уравнений использован для прогнозирования свойств синтетических рафинирующих шлаков, формирующихся непосредственно из ТШС на основе CaO-CaF_2 в диапазоне составов (мас.%): $\text{CaO} - 70-90$, $\text{CaF}_2 - 30-10$ и на основе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (мас.%): $\text{CaO} - 60-80$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40-20$. Кроме того рассчитаны свойства реальных шлаков усредненного состава: первичного электропечного и синтетических рафинирующих, образующихся из вышеназванных ТШС. При этом учтено усвоение ими продуктов раскисления, рафинирования металла и эрозии футеровки (табл.3, 4).

Некоторые из рассчитанных свойств двойных систем CaO-CaF_2 и $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ были сопоставлены с экспериментальными величинами (табл.4). Несмотря на существенные расхождения в ряде случаев экспериментальных данных разных авторов о высокотемпературных величинах плотности, поверхностного натяжения и вязкости расплавов этих систем, как отмечено в работах [1, 7-9, 18], следует признать удовлетворительной сходимость расчетных величин, полученных нами, с известными экспериментальными.

Отдельного рассмотрения заслуживает вопрос плавкости двойных систем CaO-CaF_2 и $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, детальное рассмотрение которого представлено в работах Жмойдина Г.И. [1, 19].

Таблица 1. Свойства исходных компонентов ТШС по данным [1–14]

№ п/п	Компонент	M	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{кДж/кг}$	Плотность		Теплопроводность		Теплоемкость	
					$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{кг/м}^3$	$T, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Вт/м}\cdot\text{град}$	$T, ^\circ\text{C}$	$C_p, \text{кДж/кг}\cdot\text{град}$
1	CaO	56,0	2600	1420	25	3320	100	15,20	25	0,76
					н/д		1000	7,79	1600	1,033
2	Al ₂ O ₃	102,0	2015	1066	25	3970	100	30,30	25	0,78
					2100	3050	1600	6,07	1600	1,33
3	CaF ₂	78,0	1418	381	25	3180	100	8,00	25	0,86
					1600	2447	1418	1,83	1600	1,28
4	SiO ₂	60,0	1713	251	25	2320	100	12,80	25	0,74
					1713	2100	1200	7,00	1600	1,34
5	MgO	40,3	2800	1921	25	3580	100	36,00	25	0,94
					н/д		1600	6,87	1600	1,34
6	FeO	71,8	1378	431	25	5870	25	0,23	25	0,67
					1440	4800	н/д		1600	0,95
7	MnO	70,9	1785	767	25	5400	н/д		25	0,62
					н/д		1600	0,87		

Продолжение табл. 1

№ п/п	Вязкость		Поверхностное натяжение		Температуропроводность	
	$T, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мН/м}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \text{м}^2/\text{с}$
1	0	0	0	0	25–100	$6,02\cdot 10^{-6}$
	2600	<0,050	2600	670	1000–1600	$3,02\cdot 10^{-6}$
2	0	0	0	0	25–100	$9,80\cdot 10^{-6}$
	2100	0,050	2080	670	1600–2100	$1,50\cdot 10^{-6}$
3	0	0	0	0	25–100	$2,92\cdot 10^{-6}$
	1600	0,015	1600	273	1400–1600	$0,58\cdot 10^{-6}$
4	0	0	0	0	25–100	$7,45\cdot 10^{-6}$
	1942	$1,5\cdot 10^4$	1986	307	1200–1700	$2,49\cdot 10^{-6}$
5	н/д		0	0	25–100	$10,70\cdot 10^{-6}$
	н/д		2800	660	1600	$2,00\cdot 10^{-6}$
6	0	0	0	0	25	$0,06\cdot 10^{-6}$
	1600	0,019	1500	560	н/д	
7	н/д		0	0	н/д	
	н/д		1850	620	н/д	

Примечания:

1. Величины свойств компонентов в твердом состоянии соответствуют теоретической плотности (при нулевой пористости).
2. Вместо теплопроводности FeO из-за отсутствия данных приведена величина теплопроводности окалины при нормальных условиях [11].

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1)

Компонент	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Интервал температур, °К
CaO	11,67	1,08	-1,56	298–1800
Al ₂ O ₃	27,43	3,06	-8,47	298–1800
CaF ₂ (α)	14,30	7,28	-0,47	298–1424
CaF ₂ (β)	25,81	2,50	–	1424–1691
CaF ₂ (ж)	23,90	–	–	1691–1800
SiO ₂ (α–кварц)	11,22	8,20	-2,70	298–848
SiO ₂ (β–кварц)	14,41	1,94	–	848–2000
MgO	10,18	1,74	-1,48	298–2100
FeO (α)	11,66	2,00	-0,67	298–1650
FeO (ж)	16,30	–	–	1650–1800
MnO	11,11	1,94	-0,88	298–1800

Изложение основных материалов исследования. По данным [1, 19] система CaO–CaF₂ является простой эвтектической с эвтектикой при содержании CaO–CaF₂ от 80,5 до 86,4% по массе, имеющей температуру плавления T_n от 1360 до 1362⁰С. При этом разными исследователями установлены существенно различающиеся по форме кривые ликвидуса на диаграмме состояния при обогащении эвтектики CaO.

Схематично формирование шлака системы CaO–CaF₂ происходит следующим образом. При попадании кусков извести – CaO и плавикового шпата – CaF₂ (№№2–4 табл.3) в жидкий металл вначале на его поверхности образуется шлако–металлическая оболочка, которая затем расплавляется. В связи с тем, что CaO и CaF₂ имеют теплопроводность одного порядка, можно считать длительность замерзания и плавления такой оболочки (тепловой период) для обоих указанных компонентов ТШС в кусках аналогичной фракции приблизительно одинаковой. После окончания теплового периода происходит плавление кусков CaF₂, т.к. температура его плавления (1420⁰С) ниже температуры жидкого металла (1520–1650⁰С).

В соответствие с данными [20] лимитирующим звеном процесса формирования рафинирующего синтетического шлака из ТШС системы CaO – CaF₂ является диффузионное плавление (растворение) CaO. Принято, что жидкий CaF₂ диффундирует в поверхностные слои и микротрещины кусков CaO. При достижении в CaO содержания жидкого CaF₂ не менее 45% и температуры 1360–1362⁰С плавится эвтектика. Поэтому эта температура фактически является температурой начала плавления (или температурой солидус T_c) всех шлаков системы CaO–CaF₂. При дальнейшем нагреве происходит растворение CaO в образовавшемся расплаве. Завершение растворения совпадает температурой конца плавления (или

температурой ликвидус $T_{л}$) шлака, которая определяется по кривой ликвидуса в зависимости от содержания CaO в ТШС. Следует отметить, что наряду с указанной схемой растворения CaO возможно также разрушение ее кусков за счет проникновения жидкого шпата в поры и микротрещины. Это может приводить к механическому разрушению кусков CaO на отдельные части и к ускорению ее растворения. Однако такой механизм в данной работе не учитывался в связи с отсутствием необходимых для этого исходных данных.

Как видно из данных, приведенных в табл. 5, лишь по диаграмме состояния CaO–CaF₂, полученной Будниковым П.П. [21], при содержании 30% CaF₂ образуется шлак, полностью расплавляющийся в интервале температур 1550 – 1650⁰С. При снижении содержания CaF₂ до 20–10% полного усвоения CaO и расплавления шлака при этих температурах не происходит. В соответствии с диаграммами, полученными другими исследователями [22, 23], при содержании CaF₂=10 – 30% по массе в чистой системе CaO–CaF₂ без примесей FeO, MgO, Al₂O₃ и других компонентов полностью расплавляющиеся шлаки образуются лишь при температурах более 1870⁰С.

Диаграмма состояния CaO–Al₂O₃ является более сложной и хорошо изученной и по последним данным содержит 6 двойных алюминатов [1, 19]. Химическое взаимодействие в твердом состоянии по одним данным приводит вначале к образованию соединения CaO·Al₂O₃ при 900–1000⁰С, которые затем при избытке извести превращается в 3 CaO·Al₂O₃. По другим данным независимо от исходного соотношения CaO и Al₂O₃ первым при 800–1000⁰С образуется 3CaO·Al₂O₃ с температурой плавления 1539⁰С.

Формирование шлака системы CaO – Al₂O₃ схематично можно представить следующим образом. После окончания теплового периода, особенности протекания которого описаны на примере шлака системы CaO – CaF₂ (ввиду одного порядка теплопроводности для CaO и глинозема – Al₂O₃, как и в случае с предыдущей системой продолжительность протекания теплового периода для обоих компонентов примерно одинакова) сначала расплавляются легкоплавкие примеси компонентов ТШС (CaO и Al₂O₃) – оксиды: FeO, MnO, SiO₂. Продукты их расплавления диффундируют в поверхностные слои и микротрещины кусков CaO и Al₂O₃, в результате чего понижается температура их плавления и происходит переход последних в жидкую фазу. Таким образом, продолжительность формирования синтетического рафинирующего шлака из ТШС системы CaO – Al₂O₃ определяется продолжительностью диффузионного растворения одного из двух наиболее длительно растворяющихся компонентов.

Таблица 3. Химический состав и модельные параметры рафинирующих шлаков

№ п/п	Шлак	Химический состав, мас. %										Модельные структурные характеристики				
		CaO	CaF ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	FeO	MnO	P ₂ O ₅	S	d	Δε	tgα	ρ	d _{py}	Z _{py} ^γ
1	Реальный первичный	47,0	5,0	4,5	20,20	11,50	0,80	0,70	—	0,35	2,878	-2,007	0,146	0,786	2,490	1,243
2	синтетический	70,0	30,0	—	—	—	—	—	—	—	1,655	2,488	0,151	0,809	2,628	1,142
3	CaF ₂	80,0	20,0	—	—	—	—	—	—	—	1,675	2,314	0,151	0,868	2,627	1,122
4	CaO	90,0	10,0	—	—	—	—	—	—	—	1,692	2,143	0,151	0,931	2,634	1,091
5	реальный средний	54,9	5,1	24,0	8,00	9,20	1,27	0,10	0,08	0,37	2,607	-1,110	0,153	0,814	2,745	1,199
6	синтетический	60,0	—	40,0	—	—	—	—	—	—	1,847	1,084	0,153	0,826	2,480	1,107
7	CaO	70,0	—	30,0	—	—	—	—	—	—	1,816	1,286	0,153	0,862	2,527	1,104
8	реальный средний	80,0	—	20,0	—	—	—	—	—	—	1,782	1,500	0,152	0,903	2,571	1,095
9	реальный средний	44,9	—	39,9	7,06	5,96	0,94	0,75	0,05	0,24	2,508	-1,029	0,152	0,786	2,681	1,193

Таблица 4— Свойства рафинирующих шлаков

№ п/п	ΔH _п , расч. кДж/кг	d ₁₆₀₀ , кг/м ³		C _{p1600} , расч. кДж/кг·град.	λ ₁₆₀₀ , расч. Вт/м·град.	П ₁₆₀₀ , Па·с		σ ₁₆₀₀ , мН/м		a ₁₆₀₀ , расч. м ² /с
		расч.	эксп.			расч.	эксп.	расч.	эксп.	
1	217,8	2825	н/д	0,828	2,28	0,070	н/д	464	н/д	0,97·10 ⁻⁶
2	366,3	2852	2820 [7]	0,844	3,60	0,010	н/д	475	480 [7]	1,50·10 ⁻⁶
3	436,0	2897	н/д	0,871	3,90	0,013	н/д	509	н/д	1,55·10 ⁻⁶
4	538,9	2945	н/д	0,907	4,60	0,018	н/д	545	н/д	1,72·10 ⁻⁶
5	249,7	2826	н/д	0,670	2,77	0,100	н/д	473	н/д	1,46·10 ⁻⁶
6	488,0	2793	2650 [7] 2750 [18]	1,020	4,28	0,200	0,11 [1] (1650 ⁰ C)	645	523 [7] 560 [18]	1,50·10 ⁻⁶
7	500,3	2835	2700 [7, 18]	0,982	4,33	0,130	н/д	651	530 [7] 650 [18]	1,55·10 ⁻⁶
8	532,2	2885	2800 [7]	0,950	4,53	0,080	н/д	652	545 [7]	1,65·10 ⁻⁶
9	273,2	2778	н/д	0,730	2,85	0,270	н/д	568	н/д	1,40·10 ⁻⁶

По аналогии с системой $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ вышеуказанная температура образования соединения $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (1539°C) и является температурой начала плавления (T_C) всех изученных нами шлаков системы $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне содержания CaO (мас. %): 60–80 (шлаки №№ 6–8, табл.3). Температура ликвидус (T_L) этих шлаков определяется по кривой ликвидус в высококальциевой области диаграммы (табл.5). Как видно из табл.5, только шлак №6 с содержанием 40% Al_2O_3 из рассмотренных нами в чистой системе $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ без разжижающих примесей полностью расплавляется в интервале температур 1550–1650 $^\circ\text{C}$, а остальные шлаки расплавляются лишь частично.

Из вышеизложенного следует, что для примерной оценки плавкости твердых шлакообразующих смесей простого состава возможно пользоваться диаграммами состояния. При этом, однако, следует учитывать влияние других, в основном разжижающих, компонентов, попадающих в шлак в процессе его взаимодействия с металлическим расплавом, вводимыми реагентами и футеровкой ковша. Однако диаграммы не позволяют оценивать свойства многокомпонентных (более четырех) систем.

Предложенная нами ранее методика [16] основана на использовании вискозиметрических характеристик шлаков, то есть зависимости вязкости от температуры при охлаждении жидких гомогенных шлаковых расплавов в широком диапазоне сочетания и соотношения компонентов. Температура кристаллизации фиксируется в момент существенного возрастания вязкости (более 4–5 Па·с) шлаковых расплавов при их охлаждении, что соответствует началу их плавления при нагреве твердых шлаков (температура солидус T_C). По нашему мнению, предложенная в работе [16] методика и уравнения более объективно характеризуют плавкость сформировавшихся гомогенных шлаков любого состава, чем диаграммы состояния.

В целом разработана методика прогнозирования широкого комплекса свойств рафинирующих шлаков по их химическому составу на основе модельных параметров их структуры, которая может быть использована для оценки последствий различных технологических воздействий при внепечной обработке стали, в т.ч. на установке ковш–печь (УКП).

В частности, эта методика была использована для предварительной оценки закономерностей формирования рафинирующего синтетического шлака из кусковых ТШС в сталеразливочном ковше при обработке полупродукта на УКП переменного тока [24].

Установлено, что формирование синтетических шлаков на основе $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ происходит примерно в 1,5–2,0 раза быстрее, чем шлаков на основе $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Существенное влияние на продолжительность формирования синтетических шлаков оказывает температура металлического расплава.

С увеличением температуры расплава в интервале 1550–1650⁰С продолжительность формирования шлака из ТШС на основе СаО–СаF₂ сокращается в 4,5–6,0 раз (для кусков размером 5мм). Для синтетического шлака из ТШС на основе СаО–Al₂O₃ увеличение температуры расплава в указанных пределах сокращает длительность их формирования аналогично этой характеристике для шлаков на основе СаО–СаF₂, что объясняется ускорением процесса диффузии при повышении температуры расплава.

Более значительное, по сравнению с температурой расплава, влияние на продолжительность формирования синтетических шлаков, независимо от состава, оказывает фракция кусков вводимых ТШС. Увеличение размера кусков с 5 до 50 мм в рассматриваемом интервале температур расплава повышает продолжительность формирования синтетических шлаков базовых содержаний в 22,0–36,0 раз (независимо от вида рассматриваемых ТШС). Численными исследованиями установлено, что использование кусков ТШС фракцией свыше 50 мм (размер в поперечнике) в идентичных условиях нецелесообразно, в связи со значительным увеличением продолжительности этапа формирования синтетических шлаков (в 55 раз и более – для кусков фракцией 60 мм). В то же время применение мелких фракций ТШС (0–5 мм), как известно, технологически и экономически неоправданно.

Определено также, что увеличение в составе ТШС доли СаF₂ (для системы СаО–СаF₂) или Al₂O₃ (для системы СаО·Al₂O₃) на 10% мас. от их базовых содержаний способствует незначительному (в 1,1–1,6 раза) сокращению продолжительности формирования рафинирующих синтетических шлаков указанных систем. В то же время установлено некоторое (в 1,1–1,2 раза) повышение продолжительности формирования синтетических шлаков, независимо от вида ТШС, при увеличении в сравнении с базовым содержанием доли СаО на 10% мас. Такие данные противоречат приведенным выше (табл.5) и, поэтому, требуют дополнительного исследования и уточнения

Однако, как свидетельствуют результаты расчетов, применительно к рассматриваемой стали марки 17Г1С (с учетом принятой минимально необходимой температуры расплава перед вводом кусковых ТШС на У КП – 1570⁰С и донной продувки диспергированным аргоном с расходом 100 л/мин), продолжительность формирования рафинирующих синтетических шлаков базовых содержаний по предварительной оценке составит значения, приведенные в табл.6.

Таблица 6. Продолжительность формирования синтетических шлаков

Состав ТШС	СаО–СаF ₂			СаО·Al ₂ O ₃		
	5	25	50	5	25	50
Фракция кусков, мм	5	25	50	5	25	50
Продолжительность формирования шлака, с	11	150	430	19	257	737

Выводы

1. Систематизированы физико–химические и теплофизические свойства компонентов ТШС.
2. На основе разработанных прогнозных моделей рассчитан комплекс физико–химических и теплофизических свойств синтетических рафинирующих шлаков систем CaO–CaF_2 и $\text{CaO–Al}_2\text{O}_3$ и их компонентов.
3. С использованием результатов физико–химической оценки свойств компонентов ТШС численно исследована продолжительность формирования синтетических рафинирующих шлаков разного состава на У КП переменного тока.
4. Свойства синтетических рафинирующих шлаков, спрогнозированные разработанной физико–химической методикой, могут быть использованы для оценки результатов взаимодействия в системе металл – шлак на различных этапах сталеплавильного передела.

1. *Атлас* шлаков. Пер. с нем. Жмойдина Г.И. –М.: Металлургия, 1985.–208с.
2. *Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю.* Теплофизические свойства неметаллических материалов. –Л.: Энергия, 1973. –336 с.
3. *Краткая химическая энциклопедия.* М.: ГНИ «Советская энциклопедия», 1961.
4. *Доменное производство.* / А.М.Баннх, П.Л.Грузин, А.П.Гора и др. –М.: Металлургиздат, 1963.–Т.2. – 646 с.
5. *Карапетьяну М.Х., Карапетьяну М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. –М.: Химия, 1968. –470 с.
6. *Матвеев М.А., Матвеев Г.М., Френкель Б.Н.* Расчеты по химии и технологии стекла. –М.: Стройиздат, 1972. –240 с.
7. *Панасюк А.Д., Фоменко В.С., Глебова Г.Г.* Стойкость неметаллических материалов в расплавах. Киев: Наукова думка, 1986. –352 с.
8. *Справочник по расплавленным солям.* Пер. с англ. Морачевского А.Г. –Л.: Химия, 1971. –Т.1. –168 с.
9. *Справочник по расплавленным солям.* Пер. с англ. Морачевского А.Г. –Л.: Химия, 1972. –Т.2. –160 с.
10. *Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталеплавильных процессов. –М.: Металлургия, 1969. –252 с.
11. *Теплофизические свойства топлив и шихтовых материалов черной металлургии.* / В.М. Бабошин, Е.А. Кричевцов, В.М. Абзалов и др. –М.: Металлургия, 1982. –152 с.
12. *Уикс К.Е., Блок Ф.Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. –М.: Металлургия, 1965. –240 с.
13. *Физико–химические свойства окислов.* / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Г.Жидкова и др. – М.: Металлургия, 1978. –472 с.
14. *Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций.* / А.Н.Крестовников, А.П. Владимиров, Б.С. Туманицкий и др. – М.: Металлургиздат, 1980. –416 с.
15. *Приходько Э.В.* Металлохимия многокомпонентных систем. –М.: Металлургия, 1995. –320 с.

16. *Прогнозирование* свойств рафинировочных шлаков системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaF_2$ / А.Ф. Хамхотько, Э.В. Приходько, Д.Н. Тогобицкая и др. // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*. Сб.научн.тр.ИЧМ. –2004. –Вып. 9. –С.168–175.
17. *Прогнозирование* теплофизических свойств твердых шлакообразующих смесей и их компонентов для рафинирования стали. / Э.В. Приходько, В.П. Пиптюк, А.Ф. Хамхотько и др. // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*. Сб.научн.тр.ИЧМ. –2006. –Вып. 13. – С.196–203.
18. *Магидсон И.А., Басов А.В., Смирнов Н.А.* Плотность и поверхностное натяжение высокоизвестковых расплавов системы $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ // *Изв. ВУЗов. Черная металлургия*. –2005. –№1. –С. 19–23.
19. *Жмойдин Г.И., Чаттерджи А.К.* Шлаки для рафинирования металла. –М.: Металлургия, 1986. –296 с.
20. *Математическое* моделирование процессов внеагрегатной обработки стали / В.А.Вихлевщук, А.П.Огурцов, И.А.Павлюченков и др. – Киев: ИСМО МО Украины, 1997.– 153с.
21. *Будников П.П., Тресвятский Г.* //Доклады Академии наук СССР. –1953. –Т. 89. –С. 479–482.
22. *Mikerj I.* //I. Amer. ceram. Soc. –1965. –V 48. –P. 210–213.
23. *Жмойдин Г.И., Чаттерджи А.К.* //Заводская лаборатория. –1972. –Т. 38. –С. 186–189.
24. *Математическое* моделирование формирования рафинирующего синтетического шлака на установках ковш–печь переменного тока / В.П.Пиптюк, В.Ю.Болотов, И.А.Павлюченков и др. // *Математичне моделювання*.– 2006.– №1,2(15).– С.90–93.

Статья рекомендована к печати канд.техн.наук Л.Г.Тубольцевым