По материалам конферернции «Металлургия – 2021»

Based on the materials of the conference "Metallurgy – 2021"



Оригинальная статья УДК 661.632.71 **DOI** 10.17073/0368-0797-2022-6-406-412
https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2321



ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ БЕСФТОРИСТЫХ ШЛАКОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КОВШЕВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СТАЛИ

А. А. Бабенко¹, Л. А. Смирнов¹, Е. В. Протопопов², А. Г. Уполовникова¹, А. Н. Сметанников¹

- ¹ Институт металлургии УрО РАН (Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)
- ² Сибирский государственный индустриальный университет (Россия, 654007, Кемеровская обл. Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Выполнен комплекс теоретических и экспериментальных исследований зависимости вязкости, коэффициентов распределения серы и бора между шлаком и металлом, степени износа периклазоуглеродистого огнеупора от основности и содержания оксида бора в шлаке. Показано, что формируемые шлаки в диапазоне основности 2,0 − 5,0 характеризуются достаточно высокой жидкоподвижностью. Эти шлаки имеют повышенный до 5 − 20 равновесный межфазный коэффициент распределения серы, который обеспечивает пониженное до 0,001 − 0,005 % равновесное содержание серы в металле. Результаты фундаментальных исследований физико-химических свойств рафинировочных шлаков системы CaO − SiO₂ − B₂O₃ − Al₂O₃ − MgO легли в основу разработки состава экологически чистых бесфтористых ковшевых шлаков и технологических приемов их формирования на установке ковш − печь. Рекомендованный состав экологически чистых ковшевых шлаков низкой вязкости, обеспечивающих глубокую десульфурацию металла, прямое микролегирование стали бором и низкое агрессивное воздействие на периклазоуглеродистые огнеупоры, предусматривает формирование шлаков основностью 3,0 − 4,0, содержащих 1 − 4 % B₂O₃, 15 % Al₂O₃ и 8 % MgO. Формирование экологически чистых ковшевых шлаков рекомендованного состава осуществлен на установке ковш − печь загрузкой в сталеразливочный ковш извести, борсодержащего материала − колеманита (Турция), содержащего 39 − 41 % B₂O₃, 26 − 28 % CaO, не более 5 % SiO₂ и 3 % MgO, и пирамидального алюминия для раскисления шлака и восстановления бора. Внедрение разработанной технологии формирования ковшевых шлаков рекомендованного состава обеспечило производство экономно легированных низкоуглеродистых конструкционных борсодержащих сталей с низким содержанием серы, в том числе для производства труб большого диаметра с высокими прочностными свойствами.

Ключевые слова: вязкость, оксид бора, стабилизация шлаков, распределение серы, термодинамическое моделирование, периклазоуглеродистые огнеупоры, предел текучести, временное сопротивление

Финансирование: Исследование выполнено в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

Для цитирования: Бабенко А.А., Смирнов Л.А., Протопопов Е.В., Уполовникова А.Г., Сметанников А.Н. Фундаментальные исследования физико-химических свойств экологически чистых бесфтористых шлаков и их использование в ковшевой металлургии стали // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 6. С. 406–412. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-6-406-412

Original article

FUNDAMENTAL STUDIES OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY FLUORINE-FREE SLAGS AND THEIR USE IN LADLE STEEL INDUSTRY

A. A. Babenko¹, L. A. Smirnov¹, E. V. Protopopov², A. G. Upolovnikova¹, A. N. Smetannikov¹

- ¹ Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101 Amundsena Str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)
- ² Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region Kuzbass 654007, Russian Federation)

Abstract. The article describes theoretical and experimental studies of dependence of viscosity, coefficients of sulfur and boron distribution between slag and metal, and wear degree of periclase-carbon refractories on basicity and boron oxide content in slag. It is shown that formed slags have basicity of 2.0 – 5.0 and rather high liquid mobility. These slags are characterized by an equilibrium interfacial distribution coefficient of sulfur increased to 5 – 20, which provides equilibrium sulfur content in the metal reduced to 0.001 – 0.005 %. The results of fundamental studies of the physicochemical properties of refining slags of CaO-SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-MgO system formed the basis for development of the composition of environmentally friendly fluorine-free ladle slags and technological methods for their formation in ladle-furnace unit. The recommended composition of such slags of low viscosity, which allows deep metal desulfurization, direct steel microalloying with boron and low aggressive effect on periclase-carbon refractories, provides formation of slags with a basicity of 3.0 – 4.0, containing 1 – 4 % B₂O₃, 15 % Al₂O₃ and 8 % MgO. The formation of environmentally friendly ladle slags of the recommended composition was carried out in a ladle-furnace by loading lime, boron-containing material – colemanite (Turkey) containing 39 – 41 % B₂O₃, 26 – 28 % CaO, not more than 5 % SiO₂ and 3 % MgO, and pyramidal aluminum into the steel-teeming ladle for slag deoxidation and boron recovery. Introduction of the developed technology for the formation of ladle slags of recommended composition ensured the production of economically alloyed low-carbon structural boron-containing steels with a low sulfur content, incl. for large diameter pipes with high strength properties.

Keywords: viscosity, boron oxide, slag stabilization, sulfur distribution, thermodynamic modeling, periclase-carbon refractories, yield strength, time resistance

Funding: The research was carried out within the framework of the state task of the Institute of Metallurgy of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

For citation: Babenko A.A., Smirnov L.A., Protopopov E.V., Upolovnikova A.G., Smetannikov A.N. Fundamental studies of physicochemical properties of environmentally friendly fluorine-free slags and their use in ladle steel industry. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2022, vol. 65, no. 6, pp. 407–412. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-6-406-412

Введение

В ряду приоритетных направлений совершенствования металлургических технологий, направленных на выполнение требований к качеству и себестоимости металлопродукции, особое место занимает ковшевая металлургия. Одним из высокоэффективных технологических приемов внепечной обработки, обеспечивающим решение проблемы, является глубокая десульфурация металла [1 - 3]. Известно, что присутствие серы в металле снижает механическую прочность и свариваемость стали, ухудшает электротехнические, антикоррозионные и другие свойства. При этом значительное снижение содержания серы обеспечивается обработкой металла на установках типа ковш - печь (LF-Процесс) синтетическими рафинировочными шлаками. В качестве таких рафинировочных шлаков, как правило, используются высокоосновные шлаки системы $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ с добавками CaF_2 [1 – 6]. Эффективность использования фторида кальция связывают, прежде всего, с разжижающим воздействием на формируемые основные шлаки. Кратковременное действие плавикового шпата на шлаки осложняется снижением концентрации фторидов кальция в шлаке за счет их высокой летучести в условиях высоких температур [4, 5]. Этот процесс сопровождается ухудшением экологической обстановки и снижением эффективности использования сульфидной емкости формируемых фторсодержащих шлаков [6]. Экологическая вредность летучих фторидов, их агрессивность по отношению к оборудованию и огнеупорной футеровке сталеразливочных ковшей, нестабильность физико-химических свойств формируемых шлаков вызывают необходимость разработки оптимальных составов экологически чистых бесфтористых шлаков с низкой вязкостью и высокими рафинирующими свойствами.

В соответствии с современными данными [7 – 10] высокоосновные шлаки ковшевой металлургии всегда подвержены силикатному распаду. Продукты распада представляют собой преимущественно мелкозернистый тонкодисперсный пылевидный материал, который легко аэрируется и негативно влияет на окружающую среду, в том числе атмосферный воздух, почву, водоемы. Основными причинами такого распада являются полиморфные превращения двухкальциевого силиката 2CaO·SiO₂, переход которого из β в γ-форму сопровождается увеличением удельного объема на 10 - 12 % [7]. Возможным решением данной экологической проблемы является исключение развития процессов силикатного распада шлаков путем использования оксида бора вместо плавикового шпата [8]. Применение технологии кристаллохимической стабилизации состава шлака в сталеплавильном процессе путем подачи в ковш добавок соединений бора позволит предотвратить распад рафинировочных шлаков и получить кусковой материал с преобладанием активной белитовой формы двухкальциевого силиката [7-10]. При этом применение оксидов бора предотвращает развитие процессов силикатного распада шлаков, снижает температуру их кристаллизации и вязкость, обеспечивая эффективную десульфурацию металла [11 - 17].

Материалы и методика эксперимента

С целью изучения физико-химических свойств экологически чистых бесфтористых рафинировочных шлаков ковшевой металлургии был выполнен комплекс теоретических и экспериментальных исследований зависимости вязкости, коэффициентов распределения серы и бора между шлаком и металлом, степени износа периклазоуглеродистого огнеупора от основности и содержания оксида бора в шлаке.

Для исследования влияния основности и содержания В₂О₃ в шлаке на вязкость и на межфазное распределение серы и бора между шлаком системы CaO-SiO₂-B₂O₃-15 % Al₂O₃ - 8 % MgO и металлом использовали симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента, который позволяет получать математические модели, описывающие зависимость свойства от состава в виде непрерывной функции [17, 18]. В работе использован программный комплекс HSC 6.1 Chemistry (Outokumpu) для термодинамического моделирования равновесного межфазного распределения серы и бора между шлаком системы CaO-SiO,- $-B_2O_3-15\% Al_2O_3-8\% MgO$ и металлом. Моделирование выполнено для температуры 1500 °C, рабочей массы тела 110 кг (100 кг металла и 10 кг шлака) при давлении воздуха окружающей среды в системе 0,1 МПа [19 – 21]. Измерение вязкости шлаков проводили на электровибрационном вискозиметре в графитовых тиглях [17, 22]. Температуру шлака фиксировали с помощью термопары ПР 30/6. Температуру кристаллизации шлаков исследуемой оксидной системы определяли графически по перегибу кривой зависимости логарифма вязкости от обратной температуры. Для исследования степени износа периклазоуглеродистого огнеупора тигель со шлаком и огнеупорным образцом нагревали в печи Таммана до температуры 1600 °C и выдерживали при этой температуре в течение 60 мин. После этого огнеупорный образец извлекали и измеряли его массу. Растворимость огнеупорного образца (выраженную в % (отн.)) определяли по изменению его массы за время выдержки в шлаке.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты исследования вязкости изучаемой оксидной системы при температуре $1600\,^{\circ}\mathrm{C}$ представлены в виде диаграммы состав – вязкость (рис. 1,a), анализ которой позволяет количественно оценить влияние основности и содержания $\mathrm{B_2O_3}$ на вязкость шлаков, содержащих $15\,^{\circ}\mathrm{Al_2O_3}$ и $8\,^{\circ}\mathrm{MgO}$. Показано, что формируемые шлаки в диапазоне основности 2,0-5,0 характеризуются достаточно высокой жидкоподвижностью. Вязкость шлаков изменяется в пределах $0,1-0,3\,^{\circ}\mathrm{Ta}\cdot\mathrm{c}$.

Результаты термодинамического моделирования влияния основности шлака и содержания B_2O_3 на равновесный коэффициент распределения серы между шлаком изучаемой оксидной системы и низкоуглеродистым металлом приведены на рис. $1, \delta$. Как видно, борсодержащие шлаки основностью 2,0-3,0, содержащие 4-6% B_2O_3 , характеризуются относительно низкими рафинирующими свойствами: равновесный межфазный коэффициент распределения серы изменяется от 0,5 до 2,0, обеспечивая равновесное содержание серы в металле на уровне 0,01-0,02%. И только в случае, когда оксидная система смещается в область повышенной до 3,0 основности, равновесный межфаз-

ный коэффициент распределения серы увеличивается до 5,0 при пониженной до 1-4% концентрации B_2O_3 , обеспечивая при этом равновесное содержание серы в металле на уровне 0.005 - 0.008 %. Формирование шлаков при основности 3,0 – 4,0 обеспечивает в диапазоне 1 – 4 % В₂О₂ достаточно высокие его рафинирующие свойства. Эти шлаки характеризуются повышенным до 5 – 20 равновесным межфазным коэффициентом распределения серы, который обеспечивает пониженное до 0,001 - 0,005 % равновесное содержание серы в металле. При формировании шлаков основностью более 4 не наблюдается существенного повышения рафинирующих свойств в рассматриваемом (1 – 4 %) диапазоне концентрации В₂О₃, в то же время рост основности формируемых шлаков будет сопровождаться повышением себестоимости стали за счет увеличения расхода извести.

Результаты термодинамического моделирования влияния основности шлака и содержания B_2O_3 на равновесное распределение бора между шлаком изучаемой оксидной системы в низкоуглеродистом металле приведены на рис. 1, ϵ . Равновесный коэффициент распределения бора между шлаком основности 2,0-3,0, содержащим 4-6% B_2O_3 , и металлом изменяется в пределах 350-450 при температуре 1600 °C. Смещение шлаков в область повышенной до 3,0-4,0 основности сопровождается при содержании 1-4% B_2O_3 снижением равновесного межфазного коэффициента распределения бора до 200-250, и, как следствие, повышением эффективности протекания процесса восстановления бора.

На рис. 2 приведена диаграмма состав – свойство, характеризующая влияние химического состава шлака изучаемой оксидной системы СаО-SiO₂-B₂O₃- $-15 \% Al_2O_3$ на степень износа периклазоуглеродистого огнеупора без оксида магния. Основным компонентом периклазоуглеродистого огнеупора является оксид магния и для максимально возможного перехода его из огнеупора в шлак берется шлак, не содержащий оксид магния. Шлаки основностью 3,0 – 4,0, содержащие $1 - 4 \% B_2O_3$, характеризуются степенью износа периклазоуглеродистых огнеупоров ковша, не превышающей примерно 20 %. Увеличение содержания В₂О₃ в пределах 4-6 % в рассматриваемом диапазоне основности сопровождается повышением степени износа периклазоуглеродистого огнеупора вплоть до 30 %. Установлено, что для снижения агрессивного воздействия шлаков рассматриваемого состава целесообразно их формирование в области насыщения MgO.

Результаты фундаментальных исследований физикохимических свойств шлаков системы ${\rm CaO-SiO_2-B_2O_3}$, содержащих порядка 8 % MgO и 15 % ${\rm Al_2O_3}$, легли в основу разработки оптимальных составов экологически чистых бесфтористых ковшевых шлаков основностью 3.0-4.0, содержащих 1-4 % ${\rm B_2O_3}$, 15 % ${\rm Al_2O_3}$ и 8 % MgO, и технологических приемов их формиро-

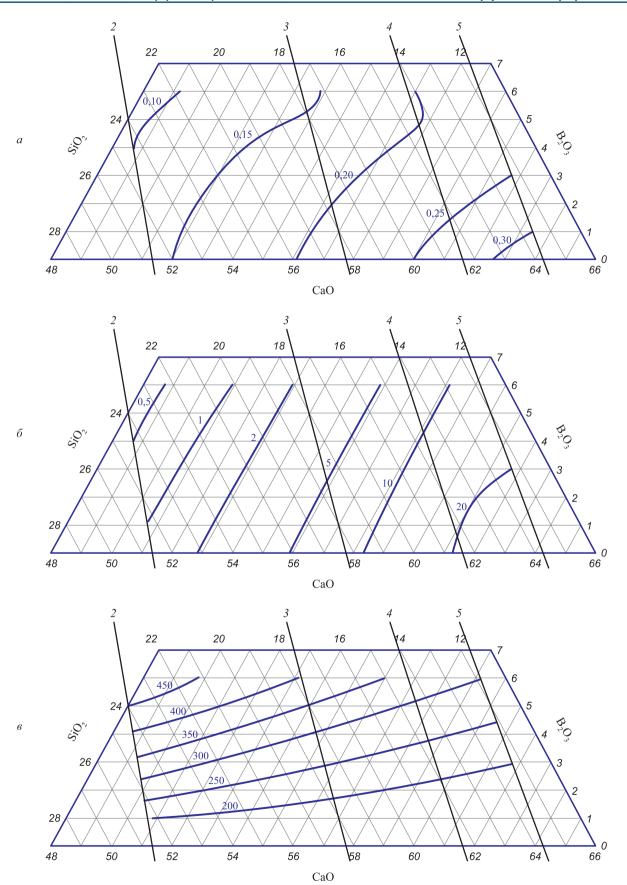


Рис. 1. Диаграмма состав – вязкость (a), диаграмма равновесного распределения серы (δ) и бора (ϵ) между шлаком и металлом для шлаков системы CaO-SiO $_2-$ B $_2$ O $_3$, содержащей 8 % MgO и 15 % Al $_2$ O $_3$, при температуре 1600 °C (сплошные черные линии – основность)

Fig. 1. Diagram of composition – viscosity (a), diagram of equilibrium distribution of sulfur (6) and boron (e) between slag and metal for slags of CaO-SiO₂-B₂O₃ system containing 8 % MgO and 15 % Al₂O₃ at a temperature of 1600 °C (solid black lines – basicity)

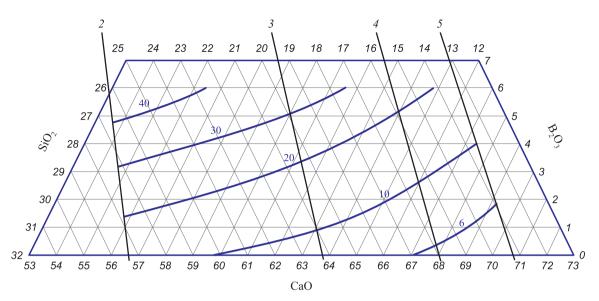


Рис. 2. Диаграмма состав – растворимость периклазоуглеродистого огнеупора в шлаках системы ${\rm CaO-SiO_2-B_2O_3},$ содержащих 15 % ${\rm Al}_{2}{\rm O}_{3}$, при температуре 1600 °C (сплошные линии – основность шлаков)

Fig. 2. Diagram of composition – solubility of periclase-carbon refractory in slags of CaO–SiO₂–B₂O₃ system containing 15 % Al₂O₃ at a temperature of 1600 °C (solid lines – basicity of slags)

вания при внепечной обработке стали на установке ковш – печь. Внедрение разработанной, не имеющей аналогов в отечественной и зарубежной практике технологии формирования и использования ковшевых шлаков рекомендованного состава в конвертерном цехе АО «АрселорМиттал Темиртау» (Республика Казахстан) обеспечило производство экономнолегированной марганцем низкоуглеродистой стали, содержащей 0,001 - 0,006 % бора и 0,004 - 0,014 % серы, сокращение расхода марганцевых ферросплавов на 0,3 – 0,8 кг/т стали, возможность исключения присадок плавикового шпата и достижения высоких механических свойств готового металлопроката [21]. Так, в текущем производстве проката толщиной 0.25 - 0.50 мм стали 08кп, содержащей в среднем 0,001 % бора, отмечено увеличение предела текучести и временного сопротивления в среднем на 73,4 и 30,5 МПа соответственно. Относительное удлинение, характеризующее пластические свойства проката, достигает в металле в среднем 33,6 против 32,7 % на сравнительных плавках. Положительное влияние бора на прочностные свойства зафиксировано при производстве стали 3пс, 3сп и 09Г2С. При производстве трубной стали 17Г1С-У выделенные неметаллические включения, представленные преимущественно мелкими (не более 5 мкм) оксидными и оксисульфидными включениями с исходной составляющей на основе алюмомагниевой шпинели с небольшим содержанием сульфидных включений на поверхности, и формирование мелкодисперсной структуры ферритно-бейнитного типа обеспечили высокие прочностные

свойства горячекатаного проката толщиной 10 мм, соответствующие классу прочности X80 без термической обработки.

Выводы

Формируемые шлаки в диапазоне основности 2,0-5,0 характеризуются достаточно высокой жидкоподвижностью. Эти шлаки характеризуются повышенным до 5 – 20 равновесным межфазным коэффициентом распределения серы, который обеспечивает пониженное до 0.001 - 0.005 % равновесное содержание серы в металле. Результаты фундаментальных исследований физико-химических свойств рафинировочных шлаков системы CaO-SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-MgO легли в основу разработки состава экологически чистых бесфтористых ковшевых шлаков и технологических приемов их формирования на установке ковш – печь. Рекомендованный состав экологически чистых ковшевых шлаков низкой вязкости, обеспечивающих глубокую десульфурацию металла, прямое микролегирование стали бором и низкое агрессивное воздействие на периклазоуглеродистые огнеупоры, предусматривает формирование шлаков основностью 3.0 - 4.0, содержащих $1 - 4 \% B_2 O_3$, 15 % Al₂O₃ и 8 % MgO. Технология формирования таких шлаков на установках ковш - печь обеспечило производство экономнолегированной марганцем низкоуглеродистой стали, содержащей 0,001 – 0,006 % бора и 0,004-0,014 % серы, сокращение расхода марганцевых ферросплавов от 0,3 до 0,8 кг/т стали.

Список литературы

- 1. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. Производство стали. В 3 т. Т. 3. Внепечная металлургия стали. М.: Теплотехник, 2010. 544 с.
- Чумаков С.М., Ламухин А.М., Зинченко С.Д. и др. Концепция производства низкосернистых сталей на ОАО «Северсталь» с учетом технологических аспектов. В кн.: Труды VI конгресса сталеплавильщиков. М.: АО «Черметинформация», 2001. С. 63–66.
- Takahashi D., Kamo M., Kurose Y., Nomura H. Deep steel desulphurisation technology in ladle furnace at KSC // Ironmaking and Steelmaking. 2003. Vol. 30. No. 2. P. 116–119. https://doi.org/10.1179/030192303225001711
- Физические свойства расплавов системы CaO-SiO₂-Al₂O₃--MgO-CaF₂/A.A. Акбердин, И.С. Куликов, В.А. Ким, А.К. Надырбеков, А.С. Ким. М.: Металлургия, 1987. 144 с.
- Wamg H.-M., Li G.-R., Dai Q.-X., Li B., Zhang X.-J., Shi G.M. CAS-OB refining: slag modification with B₂O₃ CaO and CaF₂ CaO // Ironmaking and Steelmaking. 2007. Vol. 34. No. 4. P. 350–353. https://doi.org/10.1179/174328107X155277
- Ko K.Y., Park J.H. Effect of CaF₂ addition on the viscosity and structure of CaO SiO₂ MnO slags // ISIJ International. 2013. Vol. 53. No. 6. P. 958–965. https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.958
- Демин Л.Б., Сорокин Ю.В., Смирнов Л.А., Щербаков Е.Н. Стабилизация распадающихся ферросплавных и сталеплавильных шлаков. В кн.: Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: тр. международной науч.-практ. конф. Екатеринбург, 2018. С. 342–345.
- Бабенко А.А., Смирнов Л.А., Уполовникова А.Г., Сметанников А.Н. Разработка состава экологически чистых бесфтористых шлаков ковшевой металлургии стали. В кн.: Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: сб. трудов V международного Конгресса ТЕХНОГЕН-2021. Екатеринбург, 2021. С. 349–350.
- Грабеклис А.А., Демин Б.Л., Кайракбаев С.Н., Мусабеков Ж.Б., Каванов Б.О. Новое в технологии кристаллохимической стабилизации шлаков производства рафинированного феррохрома // Сталь. 2010. № 5. С. 78–83.
- 10. Демин Б.Л., Сорокин Ю.В., Шарафутдинов Р.Я., Мурзин А.В., Жилин А.М. Опробование технологии кристаллохимической стабилизации самораспадающихся сталеплавильных шлаков // Сталь. 2014. № 6. С. 102–106.
- 11. Акбердин А.А., Киреева Г.М., Медведовская И.А. Влияние B_2O_3 на вязкость шлаков CaO − SiO $_2$ − Al $_2O_3$ // Известия АН СССР. Металлы. 1986. № 3. С. 55–56.
- Hongming W., Tingwang Z., Hua Z. Effect of B₂O₃ on melting temperature, viscosity and desulfurization capacity of CaO based refining flux // ISIJ International. 2011. Vol. 51. No. 5. P. 702–708. https://doi.org/10.2355//sijinternational.51.702
- Zhang L., Wang W., Xie S., Zhang K., Sohn I. Effect of basicity and B₂O₃ on the viscosity and structure of fluorine-free mold flux // Journal of Non-Crystalline Solids. 2017. Vol. 460. P. 113–118. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.031
- Benavidez E., Santini L., Valentini M., Brandaleze E. Influence of different oxides on the viscosity of fluorine-free mold fluxes // Procedia Materials Science. 2012. Vol. 1. P. 389–396. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.052
- 15. Li W., Xue X. Effects of Na₂O and B₂O₃ addition on viscosity and electrical conductivity of CaO Al₂O₃ MgO SiO₂ // ISIJ System International. 2018. Vol. 58. No. 10. P. 1751–1760. https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-212
- Liu L.X., Wang G., Wang Sh.J., Dong Y.C., Chai Y.F. Calculation of phase diagram of CaO SiO₂ Al₂O₃ MgO B₂O₃ refining slag without CaF₂ // Advanced Materials Research. 2012. Vol. 512-515. P. 1558–1563.
 - https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.512-515.1558
- Babenko A.A., Shartdinov R.R., Upolovnikova A.G., Smetannikov A.N., Mikhailova L.Yu. Effect of basicity and chromium

REFERENCES

- Dyudkin D.A., Kisilenko V.V. Steel Production. In 3 vols. Vol. 3. Extra-Furnace Metallurgy of Steel. Moscow: Teplotekhnik, 2010, 544 p. (In Russ.).
- Chumakov S.M., Lamukhin A.M., Zinchenko S.D., etc. Concept of production of low-sulfur steels at JSC Severstal taking into account technological aspects. In: *Proceedings of the VI Congress of Steelmakers*.
 Moscow: AO "Chermetinformatsiya", 2001, pp. 63–66. (In Russ.).
- Takahashi D., Kamo M., Kurose Y., Nomura H. Deep steel desulphurisation technology in ladle furnace at KSC. *Ironmaking and Steelmaking*. 2003, vol. 30, no. 2, pp. 116–119. https://doi.org/10.1179/030192303225001711
- **4.** Akberdin A.A., Kulikov I.S., Kim V.A., Nadyrbekov A.K., Kim A.S. *Physical Properties of the Melts of CaO SiO*₂ Al_2O_3 MgO CaF, *System*. Moscow: Metallurgiya, 1987, 144 p. (In Russ.).
- Wamg H.-M., Li G.-R., Dai Q.-X., Li B., Zhang X.-J., Shi G.M. CAS-OB refining: slag modification with B₂O₃ CaO and CaF₂ CaO. *Ironmaking and Steelmaking*. 2007, vol. 34, no. 4, pp. 350–353. https://doi.org/10.1179/174328107X155277
- Ko K.Y., Park J.H. Effect of CaF₂ addition on the viscosity and structure of CaO SiO₂ MnO slags. *ISIJ International*. 2013, vol. 53, no. 6, pp. 958–965. https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.958
- Demin L.B., Sorokin Yu.V., Smirnov L.A., Shcherbakov E.N. Stabilization of decaying ferroalloy and steelmaking slags. In: Prospects for the Development of Metallurgy and Mechanical Engineering using Completed Fundamental Research and R&D: Proceedings of the Int. Sci. and Pract. Conf. Yekaterinburg, 2018, pp. 342–345. (In Russ.).
- 8. Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G., Smetannikov A.N. Development of composition of environmentally friendly fluorine-free slags of ladle steel metallurgy. In: Fundamental Research and Applied Development of Processing and Utilization of Technogenic Formations: Proceedings of the V Int. Congress TECHNOGEN-2021. Yekaterinburg, 2021, pp. 349–350. (In Russ.).
- Grabeklis A.A., Demin B.L., Kairakbaev S.N., Musabekov Zh.B., Kavanov B.O. New in technology of crystal-chemical stabilization of slags from refined ferrochrome production. *Stal*'. 2010, no. 5, pp. 78–83. (In Russ.).
- Demin B.L., Sorokin Yu.V., Sharafutdinov R.Ya., Murzin A.V., Zhilin A.M. Testing the technology of crystal chemical stabilization of self-decaying steelmaking slags. *Stal*. 2014, no. 6, pp. 102–106. (In Russ.).
- Akberdin A.A., Kireeva G.M., Medvedovskaya I.A. Effect of B₂O₃ on the viscosity of slags CaO SiO₂ –Al₂O₃. *Izvestiya AN SSSR. Metally*. 1986, no. 3, pp. 55–56. (In Russ.).
- Hongming W., Tingwang Z., Hua Z. Effect of B₂O₃ on melting temperature, viscosity and desulfurization capacity of CaO based refining flux. ISIJ International. 2011, vol. 51, no. 5, pp. 702–708. https://doi.org/10.2355/isijinternational.51.702
- Zhang L., Wang W., Xie S., Zhang K., Sohn I. Effect of basicity and B₂O₃ on the viscosity and structure of fluorine-free mold flux. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017, vol. 460, pp. 113–118. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.031
- Benavidez E., Santini L., Valentini M., Brandaleze E. Influence of different oxides on the viscosity of fluorine-free mold fluxes. *Proce*dia Materials Science. 2012, vol. 1, pp. 389–396. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.052
- 15. Li W., Xue X. Effects of Na₂O and B₂O₃ addition on viscosity and electrical conductivity of CaO Al₂O₃ MgO SiO₂. ISIJ System International. 2018, vol. 58, no. 10, pp. 1751–1760. https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-212
- **16.** Liu L.X., Wang G., Wang Sh.J., Dong Y.C., Chai Y.F. Calculation of phase diagram of CaO SiO₂ Al₂O₃ MgO B₂O₃ refining slag without CaF₂. *Advanced Materials Research*. 2012, vol. 512-515, pp. 1558–1563. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.512-515.1558
- Babenko A.A., Shartdinov R.R., Upolovnikova A.G., Smetannikov A.N., Mikhailova L.Yu. Effect of basicity and chromium

- oxide on the viscosity of boron-containing slags // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 966. Article 012012. https://doi.org/10.1088/1757-899X/966/1/012012
- 18. Планирование эксперимента при исследовании физико-химических свойств металлургических шлаков / В.А. Ким, Э.Н. Николай, А.А. Акбердин, И.С. Куликов. Алма-Ата: Наука, 1989. 116 с.
- Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G. Boron distribution between Fe - C - Si - Al melt and boron-bearing slag // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies. 2018. No. 12. P. 202-208.
- Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G. Theoretical and experimental studies of sulfur and boron distribution between the slag of the CaO - SiO₂ - B₂O₂ -MgO - Al₂O₃ system and the metal // Defect and Diffusion Forum. 2021. Vol. 410. P. 287–292. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.410.287
- 21. Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G. Fundamental research as a basis for the creation of new technologies in steel ladle metallurgy // Materials Science Forum. 2019. Vol. 946. P. 493-499. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.493
- Физико-химические методы исследования металлургических процессов: учебник для вузов / П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев, М.Г. Крашенинников и др. М.: Металлургия, 1988. 511 с.

- oxide on the viscosity of boron-containing slags. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020, vol. 966, article 012012. https://doi.org/10.1088/1757-899X/966/1/012012
- Kim V.A., Nikolai E.N., Akberdin A.A., Kulikov I.S. Planning an Experiment in Research of Physico-Chemical Properties of Metallurgical Slags. Alma-Ata: Nauka, 1989, 116 p. (In Russ.).
- Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G. Boron distribution between Fe - C - Si - Al melt and boron-bearing slag. Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies. 2018, no. 12, pp. 202-208.
- Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G. Theoretical and experimental studies of sulfur and boron distribution between the slag of the $CaO - SiO_2 - B_2O_3 - MgO - Al_2O_3$ system and the metal. Defect and Diffusion Forum. 2021, vol. 410, pp. 287–292. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.410.287
- 21. Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G. Fundamental research as a basis for the creation of new technologies in steel ladle metallurgy. Materials Science Forum. 2019, vol. 946, pp. 493-499. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.493
- Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V., Krasheninnikov M.G., etc. Physico-Chemical Methods of Metallurgical Processes Research: Textbook for Universities. Moscow: Metallurgiya, 1988, 511 p. (In Russ.).

Сведения об авторах

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Анатолий Алексеевич Бабенко, д.т.н., профессор, ведущий научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН

ORCID: 0000-0003-0734-6162 E-mail: babenko251@gmail.com

Леонид Андреевич Смирнов, академик РАН, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН

ORCID: 0000-0002-6324-4032

E-mail: uim@ural.ru

Евгений Валентинович Протопопов, д.т.н., профессор, профессор кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0002-7554-2168 E-mail: protopopov@sibsiu.ru

Алена Геннадьевна Уполовникова, к.т.н., старший научный сот-

рудник, Институт металлургии УрО РАН

ORCID: 0000-0002-6698-5565 E-mail: upol.ru@mail.ru

Артем Николаевич Сметанников, младший научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт металлургии УрО

ORCID: 0000-0001-9206-0905

E-mail: artem.smetannikov.89@mail.ru

Anatolii A. Babenko, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0003-0734-6162 E-mail: babenko251@gmail.com

Leonid A. Smirnov, Academician, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of Laboratory of Steel and Ferroalloys, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-6324-4032

E-mail: uim@ural.ru

Evgenii V. Protopopov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Ferrous

Metallurgy, Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0002-7554-2168 E-mail: protopopov@sibsiu.ru

Alena G. Upolovnikova, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of Laboratory of Steel and Ferroalloys, Institute of Metallurgy, Ural Branch

of the Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-6698-5565 E-mail: upol.ru@mail.ru

Artem N. Smetannikov, Junior Researcher of Laboratory of Steel and Ferroalloys, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0001-9206-0905 E-mail: artem.smetannikov.89@mail.ru

Вклад авторов

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

- **А. А. Бабенко** анализ, корректировка статьи.
- *Л. А. Смирнов* анализ, корректировка статьи.
- *Е. В. Протопопов* анализ, корректировка статьи.
- А. Г. Уполовникова термодинамический расчет, написание статьи.
- А. Н. Сметанников построение диаграмм, написание и оформление статьи.
- A. A. Babenko analysis, correction of the article.
- L. A. Smirnov analysis, correction of the article.
- E. V. Protopopov analysis, correction of the article.
- A. G. Upolovnikova thermodynamic calculations, writing the article.
- A. N. Smetannikov construction of diagrams, writing and design of the article.

Поступила в редакцию 21.02.2022 После доработки 11.03.2022 Принята к публикации 16.03.2022

Received 21.02.2022 Revised 11.03.2022 Accepted 16.03.2022