

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА МЕЖДУ БОРСОДЕРЖАЩИМ ОКСИДОМ И МЕТАЛЛОМ*

Сычев А.В., к.т.н., старший научный сотрудник, группа
Советника РАН (ntm2000@mail.ru)

Салина В.А., к.т.н., старший научный сотрудник, группа
Советника РАН (valentina_salina@mail.ru)

Бабенко А.А., д.т.н., главный научный сотрудник, лаборатория пирометаллургии
цветных металлов (babenko251@gmail.com)

Жучков В.И., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник,
группа Советника РАН (ntm2000@mail.ru)

Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук
(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

Аннотация. С применением программного комплекса HSC 6.1 Chemistry (Outokumpu) проведены термодинамические расчеты по изучению влияния кремния (0,1 – 0,8 %), алюминия (0,005 %) и углерода (0,1 %), содержащихся в металле, на процесс восстановления бора из шлака основностью 5 в диапазоне температур 1400 – 1700 °С. Эксперименты по межфазному распределению бора между шлаком системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и металлом проводили в высокотемпературной печи электросопротивления Таммана. Использовали низкоуглеродистую сталь с различным содержанием кремния. Результаты термодинамического моделирования и экспериментальные данные показали принципиальную возможность осуществления прямого микролегирования стали бором за счет его восстановления кремнием, присутствующим в металле. Теоретически обоснован и экспериментально изучен процесс восстановления бора кремнием из шлака. Полученные при термодинамическом моделировании результаты свидетельствуют о термодинамической возможности восстановления бора из оксидной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ кремнием несмотря на его низкую (0,1 – 0,8 %) концентрацию в металле. При этом увеличение исходного содержания кремния в стали приводит к повышению концентрации восстановленного бора в металле. Приведены результаты, характеризующие влияние содержания кремния и температуры металла на содержание бора в стали. Показано, что выдержка металла под шлаком, содержащим 4,3 % B_2O_3 , сопровождается восстановлением бора. Основным восстановителем бора является кремний, содержание которого в металле после опыта снижается на 15 – 22 %. При этом в образце стали с повышенной концентрацией кремния содержится большее количество бора. Коэффициент усвоения бора составил от 5,8 до 6,9 %, что принципиально коррелирует с результатами термодинамического моделирования. Концентрацию бора в металле можно регулировать изменением температуры процесса и изменением содержания в стали кремния. Результаты исследований могут быть использованы при разработке технологии процесса прямого микролегирования стали бором.

Ключевые слова: сталь, шлак, бор, термодинамическое моделирование, экспериментальные исследования, межфазное распределение бора, прямое легирование.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-2-140-144

В черной металлургии бор используют при микролегировании и модифицировании стали, сплавов и чугунов. Влияние бора как легирующего элемента связывают с образованием в стали карбидов (B_4C) и нитридов (BN) бора, боридов железа (Fe_2B и FeB). В литературе большинство работ по использованию бора в металлургии посвящено его влиянию на структуру и свойства обрабатываемого металла (стали и др.) [1 – 10]. Отмечено положительное влияние борсодержащих материалов на физико-химические свойства шлаков [11].

Количество вводимого бора зависит от марки стали и ее раскисленности [1]: от 0,0005 до 0,01 %. Большинство авторов считают оптимальной концентрацию 0,001 – 0,003 % В [1 – 3]. В сталь бор вводят в основном

в виде ферробора с содержанием бора 17 – 20 % (ФБ17, ФБ20) куском или порошковой проволокой.

Отмечается улучшение механических свойств низколегированной стали и чугуна при использовании комплексных борсодержащих ферросплавов [12 – 16]. Показано, что комплексное модифицирование позволяет предотвратить транскристаллизацию и измельчить микроструктуру в отливках.

Имеются сведения о переходе бора из шлака в металл при разливке кипящей стали под борсодержащими шлаками [17], о получении стали с бором из борсодержащего чугуна [18] и о восстановлении бора алюминием и кремнием из шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-B}_2\text{O}_3$ на установке ковш-печь (УКП) [19, 20].

Результаты аналитического обзора работ по изучению влияния бора на свойства стали и способов ми-

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Проект № 16-19-10435).

кролегирования металла бором показали, что сведения о процессе восстановления бора из оксида и его межфазном распределении между оксидной и металлической фазами в широком диапазоне химического состава практически отсутствуют. В связи с этим были проведены термодинамические расчеты и эксперименты по изучению влияния кремния (0,1 – 0,8 %), алюминия (0,005 %) и углерода (0,1 %), содержащихся в металле, при температуре 1400 – 1700 °С на процесс восстановления бора из шлака основностью 5.

Термодинамическое моделирование (ТМ) проведено с применением программного комплекса HSC 6.1 Chemistry (Outokumpu), основанного на минимизации свободной энергии Гиббса и вариационных принципах термодинамики [21].

Образцы стали 1 – 4 содержали 0,1 % С, 0,005 % Al и 0,1, 0,4, 0,6 и 0,8 % Si соответственно (остальное железо). Химический состав шлака для проведения ТМ следующий: 60 % CaO; 12 % SiO₂; 8 % MgO; 16 % Al₂O₃; 4 % B₂O₃. Расчеты выполнены в интервале температур 1400 – 1700 °С через 50 °С, при давлении 0,1 МПа и объеме газовой фазы 2,24 м³ азота N₂.

Результаты ТМ показали, что в рассматриваемой термодинамической системе содержание кремния уменьшается по сравнению с исходным количеством: его концентрация в металле при 1600 °С снизилась до 0,090, 0,363, 0,550 и 0,739 % при исходном содержании кремния 0,1, 0,4, 0,6 и 0,8 % соответственно.

Влияние углерода и алюминия на процесс восстановления бора в изучаемом диапазоне температур и химический состав оксидной и металлических фаз незначительно.

На рисунке приведена зависимость содержания бора от температуры по результатам ТМ. Установлено, что при постоянном количестве кремния содержание бора в металле с увеличением температуры уменьшается.

В табл. 1 и на рисунке представлены данные о степени восстановления бора в зависимости от содержания кремния в стали в интервале температур 1400 – 1700 °С.

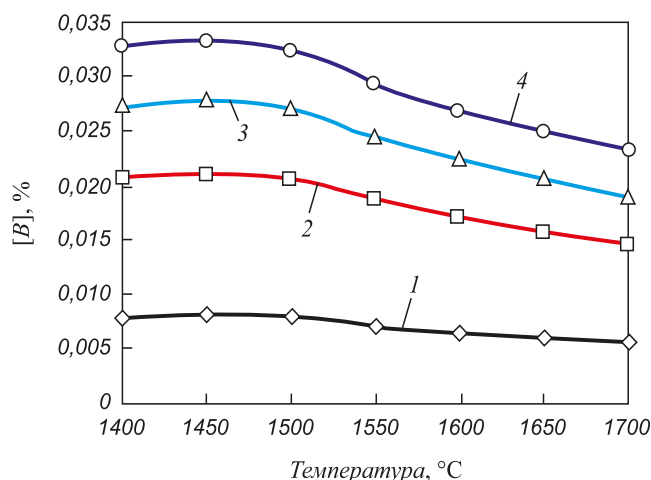
Полученные при ТМ результаты свидетельствуют о термодинамической возможности восстановления бора из оксидной системы SiO₂ – MgO – Al₂O₃ – B₂O₃ кремни-

ем несмотря на его низкую (0,1 – 0,8 %) концентрацию в металле. При этом увеличение исходного содержания кремния в стали приводит к повышению концентрации восстановленного бора в металле.

Эксперименты по межфазному распределению бора между шлаком и металлом проводили в высокотемпературной печи электросопротивления Таммана. Химический состав синтетического шлака следующий: 52,2 % CaO; 12,9 % SiO₂; 8,1 % MgO; 15,4 % Al₂O₃; 4,3 % B₂O₃ (по массе).

Использовали сталь марки Ст3сп с различным содержанием кремния, который вводили в металл путем добавки ферросилиция ФС65 (63,7 % Si; 0,8 % Al) (табл. 2).

Образец металла массой 90 г и шлак в количестве 9 г (10 % от массы металла) загружали в корундовый тигель, устанавливали в печь, нагревали и расплавляли. Расплавленные металл и синтетический шлак нагревали до температуры 1600 °С, выдерживали в тигле в течение 20 мин, охлаждали в печи до кристаллизации образца (около 5 мин) и извлекали с тиглем на воздух.



Зависимость содержания бора от температуры при содержании кремния, %:

1 – 0,1; 2 – 0,4; 3 – 0,6; 4 – 0,8

Dependence of boron content on temperature at different content of silicon, %:

1 – 0.1; 2 – 0.4; 3 – 0.6; 4 – 0.8

Таблица 1

Степень восстановления бора

Table 1. Degree of boron recovery

Содержание кремния, %	Степень восстановления бора, %, при температуре, °С						
	1400	1450	1500	1550	1600	1650	1700
0,1	5,71	6,37	5,61	5,09	4,69	4,36	4,10
0,4	15,22	15,38	14,95	13,55	12,43	11,41	10,51
0,6	19,88	20,12	19,60	17,81	16,37	15,05	13,85
0,8	23,81	24,13	23,55	21,47	19,78	18,21	16,78

Т а б л и ц а 2

Химический состав образцов стали

Table 2. Chemical composition of the steel samples

Образец	Содержание, % (по массе)				
	C	Si	Mn	Al	Fe
1	0,082	0,40	0,44	0,005	99,07
2	0,082	0,58	0,43	0,006	98,91
3	0,085	0,77	0,40	0,005	98,74

Химический состав полученной стали и коэффициент усвоения бора (K_B) представлены в табл. 3.

Выдержка металла под шлаком, содержащим 4,3 % B_2O_3 , сопровождается восстановлением бора. Основным восстановителем бора является кремний, содержание которого в металле после опыта снижается на 15 – 22 % (табл. 3). При этом в образце стали с повышенной концентрацией кремния содержится большее количество бора. Коэффициент усвоения бора составил от 5,8 до 6,9 % (табл. 3), что принципиально коррелирует с результатами термодинамического моделирования. Экспериментальное изучение распределения бора между оксидной и металлической фазами подтверждает данные ТМ о возможности восстановления бора из шлака, содержащего 4 % B_2O_3 , кремнием, находящимся в стали, и данные о влиянии исходного содержания кремния в расплаве на увеличение степени его восстановления.

Выводы. Термодинамическое моделирование и экспериментальные исследования показали принципиальную возможность восстановления бора из оксида бора B_2O_3 шлака кремнием, присутствующим в низкоуглеродистом металле. Концентрацию бора в металле можно регулировать изменением температуры процесса и изменением содержания в стали кремния. Результаты исследований могут быть использованы при разработке технологии процесса прямого микролегирования стали бором.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Лаппо С.И. Борсодержащие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1986. – 192 с.
2. Ершов Г.С., Бычков Ю.Б. Физико-химические основы рационального легирования стали и сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 360 с.
3. Heckmann C.J., Ormston D., Grimpe F. etc. Development of low carbon Nb-Ti-B microalloyed steels for high strength large diameter linerpipe // Iron and Steelmaking. 2005. No. 4. P. 57 – 60.
4. Асахи Х., Хаара Т., Тзуру Е. и др. Разработка ультравысокопрочных труб X120 УЕО. – В сб. докладов Международного семинара «Современные стали для газонефтепроводных труб, проблемы и перспективы». – М.: Металлургиздат, 2006. С. 123 – 130.
5. Кобяков К.В., Невар Н.Ф. Исследование влияния легирования бором на свойства железоуглеродистых сплавов // Литье и металлургия. 2014. № 1 (74). С. 105 – 107.
6. Гольдштейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.

Т а б л и ц а 3

Химический состав стали и коэффициент усвоения бора

Table 3. Chemical composition of the steel and boron adsorption ratio

Образец	Содержание, % (по массе)					K_B , %
	C	Si	Mn	Al	B	
1	0,184	0,313	0,32	0,0097	0,0089	5,8
2	0,180	0,450	0,34	0,0160	0,0087	5,9
3	0,183	0,660	0,31	0,0160	0,0098	6,9

7. Колбасников Н.Г., Матвеев М.А. Исследование влияния бора на высокотемпературную пластичность микролегированных сталей // Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Металлургия и материаловедение. 2016. № 1 (238). С. 129 – 135.
8. Потапов А.И. Исследование процессов микролегирования стали бором с целью совершенствования технологии производства боросодержащей стали: Автореф. дис. ... канд. техн. наук, 2013. – 27 с.
9. Upadhyaya N., Pujara M.G., Sakthivelb T. etc. Effect of Addition of Boron and Nitrogen on the Corrosion Resistance of Modified 9Cr-1Mo Ferritic Steel // Procedia Engineering. 2014. No. 86. P. 606 – 614.
10. Zhang Ya-long, Zhang Ying-yi, Yang Fei-hua, Zhang Zuotai. Effect of alloying elements (Sb, B) on recrystallization and oxidation of Mn-containing IF steel // Journal of iron and steel research, international. 2013. Vol. 20. No. 3. P. 39 – 44.
11. Wang H., Zhang T., Zhu H. etc. Effect of B_2O_3 on melting temperature, viscosity and desulfurization capacity of CaO-based refining flux // ISIJ International. 2011. Vol. 51. No. 5. P. 702 – 706.
12. Kyung Chul Choa, Dong Jun Munb, Yang Mo Koob, Jae Sang Leeb. Effect of niobium and titanium addition on the hot ductility of boron containing steel // Materials Science and Engineering A. 2011. Vol. 528. P. 3556 – 3561.
13. Lopez-Chipresa E., Mejra I., Maldonado C. etc. Hot flow behavior of boron microalloyed steels // Materials Science and Engineering A. 2008. Vol. 480. P. 49 – 55.
14. Stumpf W., Banks K. The hot working characteristics of boron bearing and conventional low carbon steel // Materials Science and Engineering A. 2006. Vol. 418. P. 86 – 94.
15. Степанов А.И., Бабенко А.А., Сычев А.В. и др. Отработка технологии микролегирования стали бором с использованием ферросиликобора // Металлург. 2014. № 7. С. 50 – 52.
16. Bedolla-Jacuinde A., Guerra F.V., Rainforth M. etc. Sliding wear behavior of austempered ductile iron microalloyed with boron // Wear. 2015. Vol. 330-331. P. 23 – 31.
17. Коновалов Р.П. Слиток кипящей стали. – М.: Металлургия, 1986. – 176 с.
18. Yang Zhong-dong, Liu Su-lan, Li Ze-fu, Xue Xiang-xin. Oxidation of Silicon and Boron in Boron Containing Molten Iron // Journal of iron and steel research, international. 2007. No. 14(6). P. 32 – 36.
19. Жучков В.И., Акбердин А.А., Ваголин Н.А. и др. Применение борсодержащих материалов в металлургии // Электротехнология. 2011. № 3. С. 25 – 29.
20. Бабенко А.А., Жучков В.И., Смирнов Л.А. и др. Исследование и разработка комплексной технологии производства низкоуглеродистой боросодержащей стали с низким содержанием серы // Сталь. 2015. № 11. С. 48 – 50.
21. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. – Pori: Outokumpu research OY, 2002.

Поступила 8 декабря 2016 г.

RESEARCH OF THE BORON INTERFACIAL DISTRIBUTION BETWEEN BORON-BEARING OXIDE AND METAL

A.V. Sychev, V.A. Salina, A.A. Babenko, V.I. Zhuchkov

Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia

Abstract. The thermodynamic calculations have been performed to study the influence of silicon (0.1 – 0.8 %), aluminum (0.005 %) and carbon (0.1 %) contained in the metal on recovery process of boron from slag with the basicity equal to 5, at temperatures of 1400 – 1700 °C with the help of software package HSC 6.1 Chemistry (Outokumpu). The experiments of interfacial distribution of boron between slag system of CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–B₂O₃ and metal have been carried out in a high temperature electrical resistance furnace of Tamman. The low-carbon steels with different contents of silicon were the base metal. The results of thermodynamic modeling and experimental data have shown that direct microalloying of steel with boron are crucially possible due to boron reduce with the help of silicon in metal. The reduction of boron with slag is possible with the help of silicon in metal and the process was theoretically based and experimentally studied. The results of thermodynamic modeling indicate the possibility of thermodynamic recovery of boron from the system of CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–B₂O₃ with the help of silicon, despite its low (0.1 – 0.8 %) concentration in the metal. The increase of the initial silicon content in the steel increases the concentration of boron in the reduced metal. The results have shown the effect of silicon content and temperature of metal on the content of boron in steel. It has been shown that an extract of the metal by slag, containing 4.3 % B₂O₃, is accompanied by boron reduction. The primary reductant of boron is silicon, whose content in the metal after the experiment is reduced by 15 – 22 %. Thus, the steel sample with high concentration of silicon contains greater amount of boron. Recovery rate of boron ranges from 5.8 to 6.9 %, it is essentially correlated with the results of thermodynamic modeling. The concentration of boron in the metal can be controlled by changing temperature of process and content of silicon in the steel. The research results can be used in the development of the process technology of direct steel microalloying with boron.

Keywords: steel, slag, boron, thermodynamic modeling, experimental study, interfacial distribution of boron, direct alloying.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-2-140-144

REFERENCES

1. Lyakishev N.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. *Borsoderzhashchie stali i splavy* [Boron-containing steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 192 p. (In Russ.).
2. Ershov G.S., Bychkov Yu.B. *Fiziko-khimicheskie osnovy ratsional'nogo legirovaniya stali i splavov* [Physical and chemical frameworks of rational alloying of steel and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1982, 360 p. (In Russ.).
3. Heckmann C.J., Ormston D., Grimpe F. etc. Development of low carbon Nb-Ti-B microalloyed steels for high strength large diameter linepipe. *Iron and Steelmaking*. 2005, no. 4, pp. 57–60.
4. Asakhi Kh., Khaara T., Tzuru E. etc. Development of ultra-high-strength X120 UEO pipes. In: *Sb. dokladov Mezhdunarodnogo seminar "Sovremennye stali dlya gazonefteprovodnykh trub, problemy i perspektivy"* [Collected papers of the International seminar "Modern steels for gas oil pipes, problems and perspectives"]. Moscow: Metallurgizdat, 2006, pp. 123–130. (In Russ.).
5. Kobayakov K.V., Nevar N.F. Research of the influence of alloying with boron on the properties of iron-carbon alloys. *Lit'e i metallurgiya*. 2014, no. 1 (74), pp. 105–107. (In Russ.).
6. Gol'dshtein Ya.E., Mizin V.G. *Modifitsirovanie i mikrolegirovanie chuguna i stali* [Modification and microalloying of cast-iron and steel]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 272 p. (In Russ.).
7. Kolbasnikov N.G., Matveev M.A. Research of boron influence on high-temperature plasticity of microalloyed steel. *Nauch.-tekhn. vedomosti SPbGPU. Metallurgiya i materialovedenie*. 2016, no. 1 (238), pp. 129–135. (In Russ.).
8. Potapov A.I. *Issledovanie protsessov mikrolegirovaniya stali borom s tsel'yu sovershenstvovaniya tekhnologii proizvodstva borsoderzhashchei stali: Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Research of processes of steel microalloying with boron to improve the technology of production of boron-containing steel: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Moscow, 2013, 27 p. (In Russ.).
9. Upadhyaya N., Pujara M.G., Sakthivelb T., Mallikaa C., Lahab K. and Kamachi Mudalia U. Effect of addition of boron and nitrogen on the corrosion resistance of modified 9Cr-1Mo ferritic steel. *Procedia Engineering*. 2014, no. 86, pp. 606–614.
10. Zhang Ya-long, Zhang Ying-yi1, Yang Fei-hua2, Zhang Zuo-tai. Effect of alloying elements (Sb, B) on recrystallization and oxidation of Mn-containing IF steel. *Journal of iron and steel research, international*. 2013, vol. 20, no. 3, pp. 39–44.
11. Wang H., Zhang T., Zhu H., Guirong L., Yongqi Y., Wang J. Effect of B₂O₃ on melting temperature, viscosity and desulfurization capacity of CaO-based refining flux. *ISIJ International*. 2011, vol. 51, no. 5, pp. 702–706.
12. Kyung Chul Choa, Dong Jun Munb, Yang Mo Koob, Jae Sang Leeb. Effect of niobium and titanium addition on the hot ductility of boron containing steel. *Materials Science and Engineering A*. 2011, vol. 528, pp. 3556–3561.
13. Lopez-Chipresa E., Mejira I., Maldonado C., Bedolla-Jacuinde A., El-Wahabi M., Cabrera J.M. Hot flow behavior of boron microalloyed steels. *Materials Science and Engineering A*. 2008, vol. 480, pp. 49–55.
14. Stumpf W., Banks K. The hot working characteristics of boron bearing and conventional low carbon steel. *Materials Science and Engineering A*. 2006, vol. 418, pp. 86–94.
15. Stepanov A.I., Babenko A.A., Sychev A.V., Zhuchkov V.I., Murzin A.V., Dresvyankina L.E., Ushakov M.V. Development of technology for microalloying steel with boron using ferro-silicon-boron. *Metallurgist*. 2014, vol. 58, no. 7–8, pp. 588–590.
16. Bedolla-Jacuinde A., Guerra F.V., Rainforth M., Mejia I., Maldonado C. Sliding wear behavior of austempered ductile iron microalloyed with boron. *Wear*. May-June. 2015, vol. 330-331, pp. 23–31.
17. Konovalov R.P. *Slitok kipiyashchei stali* [Open steel ingot]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 176 p. (In Russ.).
18. YANG Zhong-dong, LIU Su-lan, LI Ze-fu, XUE Xiang-xin. Oxidation of Silicon and Boron in Boron Containing Molten Iron. *Journal of iron and steel research, international*. 2007, no. 14(6), pp. 32–36.
19. Zhuchkov V.I., Akberdin A.A., Vatolin N.A., Leont'ev L.I., Zayakin O.V., Kim A.S. Usage of boron-containing materials in metallurgy. *Elektrometallurgiya*. 2011, no. 3, pp. 25–29. (In Russ.).
20. Babenko A.A., Zhuchkov V.I., Smirnov L.A., Sychev A.V., Akberdin A.A., Kim A.S., Vitushchenko M.F., Dobromilov A.A. Production technology for low-carbon, low-sulfur boron steel. *Steel in Translation*. 2015, vol. 45, no. 11, pp. 883–886.
21. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. *Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database*. Pori: Outokumpu research OY, 2002.

Acknowledgements. The research was supported by the grant from the Russian Science Foundation (Project no. 16-19-10435).

Information about the authors:

A.V. Sychev, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (ntm2000@mail.ru)

V.A. Salina, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher
(valentina_salina@mail.ru)

A.A. Babenko, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Nonferrous Metals
(babenko251@gmail.com)

V.I. Zhuchkov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher
(ntm2000@mail.ru)

Received December 8, 2016
