

УДК: 669.187.28.539.55

## РАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ СИСТЕМЫ Fe–C–Si–Al И БОРСОДЕРЖАЩИМ ШЛАКОМ\*

**Бабенко А.А.<sup>1,2</sup>**, д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории пирометаллургии  
цветных металлов

**Жучков В.И.<sup>1,2</sup>**, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник

**Леонтьев Л.И.<sup>3,4,5</sup>**, академик РАН, советник, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник

**Уполовникова А.Г.<sup>1</sup>**, к.т.н., старший научный сотрудник (upol.ru@mail.ru)

**Коньшиев А.А.<sup>1,2</sup>**, ведущий инженер, аспирант

<sup>1</sup> Институт металлургии УрО РАН

(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

(620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

<sup>3</sup> Президиум РАН

(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 32а)

<sup>4</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

<sup>5</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

**Аннотация.** Используя программный комплекс HSC 6.1 Chemistry (Outokumpu) в совокупности с применением симплекс-решетчатого планирования, проведено термодинамическое моделирование равновесного распределения бора между железом, содержащим 0,2 % С, 0,35 % Si, 0,028 % Al (в данном выражении и далее по тексту указаны % по массе), и шлаком системы CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–8 % MgO–4 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в широком диапазоне химического состава при температурах 1550 и 1600 °С. Для каждой температуры получены адекватные математические модели в виде приведенного полинома III степени, описывающие равновесное распределение бора между шлаком и металлом в зависимости от состава шлака. Результаты математического моделирования представлены графически в виде диаграмм состав – равновесное распределение бора. Отмечено заметное влияние основности шлака на коэффициент распределения бора. Так, повышение основности шлака с 5 до 8 при температуре 1550 °С приводит к уменьшению коэффициента распределения бора с 160 до 120 и, как следствие, повышению содержания бора в металле с 0,021 % при  $L_B = 159$  до 0,026 % при  $L_B = 121$ , т. е. рост основности шлака благоприятно сказывается на развитии процесса восстановления бора. Положительное влияние основности формируемых шлаков в изучаемом диапазоне химического состава на процесс восстановления бора объясняется с позиции фазового состава шлака и термодинамики реакций восстановления бора. Рост температуры металла отрицательно сказывается на восстановлении бора. С повышением температуры до 1600 °С увеличивается в среднем на 10 единиц равновесный коэффициент распределения бора. На диаграммах выделены области химического состава шлаков, содержащих 53–58 % CaO, 8,5–10,5 % SiO<sub>2</sub> и 20–27 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обеспечивающих в интервале температур 1550 и 1600 °С коэффициенты распределения бора на уровне 140–170 и позволяющие ожидать при содержании 4 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходном шлаке концентрацию бора в металле на уровне 0,020 % при  $L_B = 168$  и 0,023 % при  $L_B = 139$ .

**Ключевые слова:** бор, металл, шлак, межфазное распределение, планирование эксперимента, термодинамическое моделирование, диаграммы состав – свойства.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-9-752-758

Развитие металлургического комплекса страны ставит перед металлургами в ряду приоритетных задач обеспечение конкурентоспособной металлопродукцией за счет повышения качества и снижения себестоимости. Перспективным направлением решения задачи является микролегирование стали, которое достаточно широко применяется в промышленности в связи с обеспечением высоких механических свойств в сочетании с пониженной стоимостью [1–11]. Особое место среди микролегирующих элементов занимает бор, введение которого в металл в количествах 0,001–0,005 % дает

возможность увеличить прочность стали без снижения пластичности [4–11].

Микролегирование стали бором осуществляют, как правило, за счет присадок борсодержащих ферросплавов, использование которых увеличивает себестоимость стали. Одним из направлений решения проблемы себестоимости может быть микролегирование стали бором путем его восстановления из оксидных борсодержащих систем [12–16].

В работе приведены результаты термодинамического моделирования равновесного распределения бора между шлаком и металлом. Несмотря на то, что реакции, протекающие в сталеплавильных агрегатах,

\* Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №16-19-10435).

как правило, далеки от состояния равновесия, знание условий его достижения важны с практической точки зрения. Они, например, позволяют оценить поведение бора в сложных оксидных и металлических фазах, предсказать оптимальные условия получения конечного продукта заданного состава и определить наиболее рациональные приемы ведения процесса.

Термодинамическое моделирование равновесного распределения бора между шлаком и металлом производилось с использованием программного комплекса HSC 6.1 Chemistry (Outokumpu), основанном на минимизации энергии Гиббса и вариационных принципах термодинамики [17] с применением симплекс-решетчатого планирования, сущность которого заключается в построении математической модели, связывающей получаемые свойства с содержанием компонентов смеси [18 – 20].

При построении матрицы планирования на переменные составляющие системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$  были наложены ограничения:  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 5 - 8$ ;  $15 - 30 \text{ \% } \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $8 \text{ \% } \text{MgO}$  и  $4 \text{ \% } \text{B}_2\text{O}_3$ . В результате наложения ограничений на изменение компонентов в системе, исследованная область представлена локальным симплексом в виде двух концентрационных треугольников, вершинами которых являются псевдокомпоненты  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  и  $Y_4$ . В табл. 1 приведена матрица планирования.

Представлены результаты термодинамического моделирования равновесного распределения бора между шлаком системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3 - 8 \text{ \% } \text{MgO} - 4 \text{ \% } \text{B}_2\text{O}_3$ , соответствующим химическому составу 16 точек плана локального симплекса (табл. 1), и металлом, содержащим  $0,2 \text{ \% } \text{C}$ ,  $0,35 \text{ \% } \text{Si}$  и  $0,028 \text{ \% } \text{Al}$  (табл. 2). Моделирование выполнено для температуры  $1550$  и  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ , рабочей массы тела  $100 \text{ кг}$  ( $90 \text{ \%}$  металла и  $10 \text{ \%}$  шлака) при давлении воздуха окружающей среды в системе  $0,1 \text{ МПа}$ .

Для описания зависимости равновесного распределения бора между шлаком и металлом ( $L_B$ ) от состава шлака в качестве аппроксимирующей модели был выбран приведенный полином третьей степени, коэффициенты которого рассчитаны с использованием данных, приведенных в табл. 1 и 2. Искомые уравнения имеют следующий вид.

- Для концентрационного треугольника  $Y_1Y_2Y_3$  локального симплекса и температуры  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ :

$$L_B = 167x_1 + 125x_2 + 117x_3 - 15,75x_1x_2 - 11,25x_1x_3 + 4,5x_2x_3 - 6,75x_1x_2(x_1 - x_2) - 2,25x_1x_3(x_1 - x_3) - 4,5x_2x_3(x_2 - x_3) + 4,5x_1x_2x_3; \quad (1)$$

- Для концентрационного треугольника  $Y_1Y_2Y_3$  локального симплекса и температуры  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ :

Таблица 1

## Матрица планирования

Table 1. Planning matrix

| Номер точки | Индекс шлака | Состав шлака                          |       |       |       |                                                  |                  |                                |
|-------------|--------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|--------------------------------------------------|------------------|--------------------------------|
|             |              | в координатах псевдокомпонентов, дол. |       |       |       | в координатах исходных компонентов, % (по массе) |                  |                                |
|             |              | $X_1$                                 | $X_2$ | $X_3$ | $X_4$ | CaO                                              | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 1           | $Y_1$        | 1                                     | 0     | 0     | 0     | 60,9                                             | 12,1             | 15                             |
| 2           | $Y_2$        | 0                                     | 1     | 0     | 0     | 64,9                                             | 8,1              | 15                             |
| 3           | $Y_3$        | 0                                     | 0     | 1     | 0     | 51,6                                             | 6,4              | 30                             |
| 4           | $Y_4$        | 0                                     | 0     | 0     | 1     | 48,4                                             | 9,6              | 30                             |
| 5           | $Y_{13}$     | 0,33                                  | 0,67  | 0     | 0     | 63,9                                             | 9,1              | 15                             |
| 6           | $Y_{132}$    | 0,33                                  | 0     | 0,67  | 0     | 55,1                                             | 7,9              | 25                             |
| 7           | $Y_{22}$     | 0                                     | 0,33  | 0,67  | 0     | 56,0                                             | 7,0              | 25                             |
| 8           | $Y_{12}$     | 0,67                                  | 0,33  | 0     | 0     | 62,6                                             | 10,4             | 15                             |
| 9           | $Y_{121}$    | 0,67                                  | 0     | 0,33  | 0     | 58,2                                             | 9,8              | 20                             |
| 10          | $Y_{21}$     | 0                                     | 0,67  | 0,33  | 0     | 60,5                                             | 7,5              | 20                             |
| 11          | $Y_{131}$    | 0,33                                  | 0,33  | 0,33  | 0     | 59,5                                             | 8,5              | 20                             |
| 12          | $Y_{41}$     | 0,33                                  | 0     | 0     | 0,67  | 52,5                                             | 10,5             | 25                             |
| 13          | $Y_{31}$     | 0                                     | 0     | 0,67  | 0,33  | 50,6                                             | 7,2              | 30                             |
| 14          | $Y_{42}$     | 0,67                                  | 0     | 0     | 0,33  | 56,7                                             | 11,3             | 20                             |
| 15          | $Y_{32}$     | 0                                     | 0     | 0,33  | 0,67  | 49,7                                             | 8,3              | 20                             |
| 16          | $Y_{122}$    | 0,33                                  | 0     | 0,33  | 0,33  | 53,9                                             | 9,1              | 25                             |

**Результаты термодинамических расчетов равновесного содержания бора в металле и его распределения между шлаком и металлом**

*Table 2. Results of thermodynamic calculations of boron equilibrium content in the metal and its distribution between slag and metal*

| Номер точки | Индекс шлака | 1550 °C |                                  |                      | 1600 °C |                                  |                      |
|-------------|--------------|---------|----------------------------------|----------------------|---------|----------------------------------|----------------------|
|             |              | [B]     | (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | $L_B = (B_2O_3)/[B]$ | [B]     | (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | $L_B = (B_2O_3)/[B]$ |
| 1           | $Y_1$        | 0,0201  | 3,357                            | 167                  | 0,0184  | 3,404                            | 185                  |
| 2           | $Y_2$        | 0,0255  | 3,187                            | 125                  | 0,0235  | 3,243                            | 138                  |
| 3           | $Y_3$        | 0,0268  | 3,136                            | 117                  | 0,0247  | 3,211                            | 130                  |
| 4           | $Y_4$        | 0,0217  | 3,320                            | 153                  | 0,02    | 3,360                            | 168                  |
| 5           | $Y_{13}$     | 0,0239  | 3,227                            | 135                  | 0,022   | 3,300                            | 150                  |
| 6           | $Y_{132}$    | 0,0245  | 3,210                            | 131                  | 0,0226  | 3,390                            | 150                  |
| 7           | $Y_{22}$     | 0,0261  | 3,158                            | 121                  | 0,0241  | 3,229                            | 134                  |
| 8           | $Y_{12}$     | 0,022   | 3,300                            | 150                  | 0,0202  | 3,353                            | 166                  |
| 9           | $Y_{121}$    | 0,0222  | 3,286                            | 148                  | 0,0204  | 3,346                            | 164                  |
| 10          | $Y_{21}$     | 0,0258  | 3,173                            | 123                  | 0,0238  | 3,237                            | 136                  |
| 11          | $Y_{131}$    | 0,0241  | 3,230                            | 134                  | 0,0222  | 3,286                            | 148                  |
| 12          | $Y_{41}$     | 0,021   | 3,339                            | 159                  | 0,0192  | 3,379                            | 176                  |
| 13          | $Y_{31}$     | 0,0253  | 3,188                            | 126                  | 0,0233  | 3,239                            | 139                  |
| 14          | $Y_{42}$     | 0,0204  | 3,346                            | 164                  | 0,0187  | 3,403                            | 182                  |
| 15          | $Y_{32}$     | 0,0236  | 3,233                            | 137                  | 0,0217  | 3,255                            | 150                  |
| 16          | $Y_{122}$    | 0,0227  | 3,269                            | 144                  | 0,0209  | 3,323                            | 159                  |

$$L_B = 185x_1 + 138x_2 + 130x_3 - 15,75x_1x_2 - 2,25x_1x_3 + 4,5x_2x_3 - 2,25x_1x_2(x_1 - x_2) - 29,25x_1x_3(x_1 - x_3) - 4,5x_2x_3(x_2 - x_3) - 40,5x_1x_2x_3; \quad (2)$$

• Для концентрационного треугольника  $Y_1Y_4Y_3$  локального симплекса и температуры 1550 °C:

$$L_B = 167x_1 + 153x_2 + 117x_3 + 6,75x_1x_2 - 11,25x_1x_3 - 15,75x_2x_3 + 2,25x_1x_2(x_1 - x_2) + 2,25x_1x_3(x_1 - x_3) - 6,75x_2x_3(x_2 - x_3) + 15,75x_1x_2x_3; \quad (3)$$

• Для концентрационного треугольника  $Y_1Y_4Y_3$  локального симплекса и температуры 1600 °C:

$$L_B = 185x_1 + 168x_2 + 130x_3 + 11,25x_1x_2 - 2,25x_1x_3 - 20,25x_2x_3 + 2,25x_1x_2(x_1 - x_2) - 29,25x_1x_3(x_1 - x_3) - 11,25x_2x_3(x_2 - x_3) - 20,25x_1x_2x_3, \quad (4)$$

где  $L_B = (B_2O_3)/[B]$  – коэффициент распределения бора между шлаком и металлом;  $x_i$  – содержание  $i$ -го компонента в шлаке в координатах псевдокомпонентов, доли единиц.

Перевод системы координат псевдокомпонентов ( $x_i$ ) в координаты исходных компонентов (% по массе) осуществляется по формулам:

$$CaO = 60,9x_1 + 64,9x_2 + 51,6x_3 + 52,5x_4;$$

$$SiO_2 = 12,1x_1 + 8,1x_2 + 6,4x_3 + 10,5x_4;$$

$$Al_2O_3 = 15x_1 + 15x_2 + 30x_3 + 30x_4.$$

Уравнения (1) – (4) оказались адекватными при уровне значимости 0,01. С их помощью рассчитаны равновесные коэффициенты распределения бора между шлаком и металлом, необходимые для построения диаграмм состав – свойства.

Результаты исследования представлены в виде диаграмм равновесного распределения бора между шлаком и металлом системы  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  с 8 %  $MgO$  и 4 %  $B_2O_3$  при температурах 1550 и 1600 °C (рис. 1, 2). На диаграммах сплошными линиями обозначены изолинии равновесного межфазного распределения бора. Тонкими штрихпунктирными линиями нанесены основности шлака ( $CaO/SiO_2$ ), цифрами – их значения.

Анализ приведенных диаграмм позволяет количественно оценить влияние температуры металла и химического состава шлака на распределение бора.

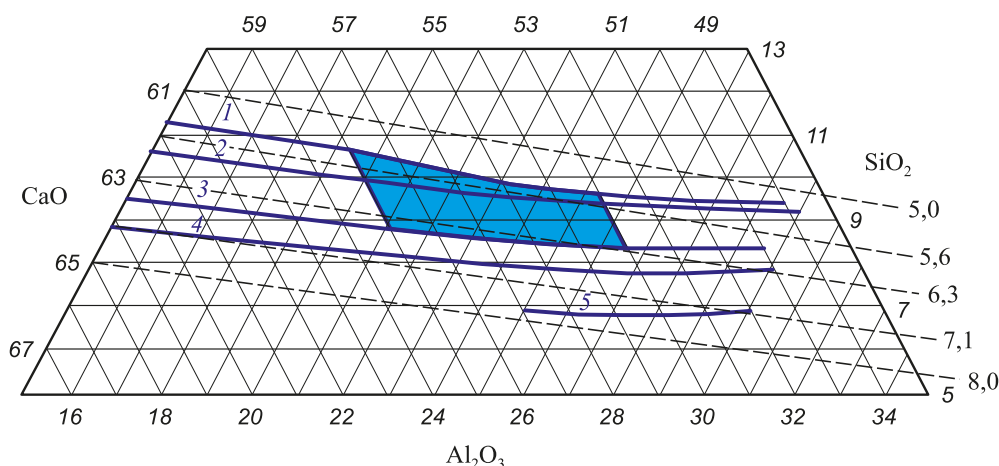


Рис. 1. Диаграмма межфазного распределения бора между шлаком системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-8\% \text{MgO}-4\% \text{B}_2\text{O}_3$  и металлом при температуре  $1550^\circ\text{C}$ ,  $L_B$ :  
1 – 160; 2 – 150; 3 – 140; 4 – 130; 5 – 120

Fig. 1. Diagram of interphase distribution of boron between slag of  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-8\% \text{MgO}-4\% \text{B}_2\text{O}_3$  system and metal at temperature of  $1550^\circ\text{C}$ ,  $L_B$ :  
1 – 160; 2 – 150; 3 – 140; 4 – 130; 5 – 120

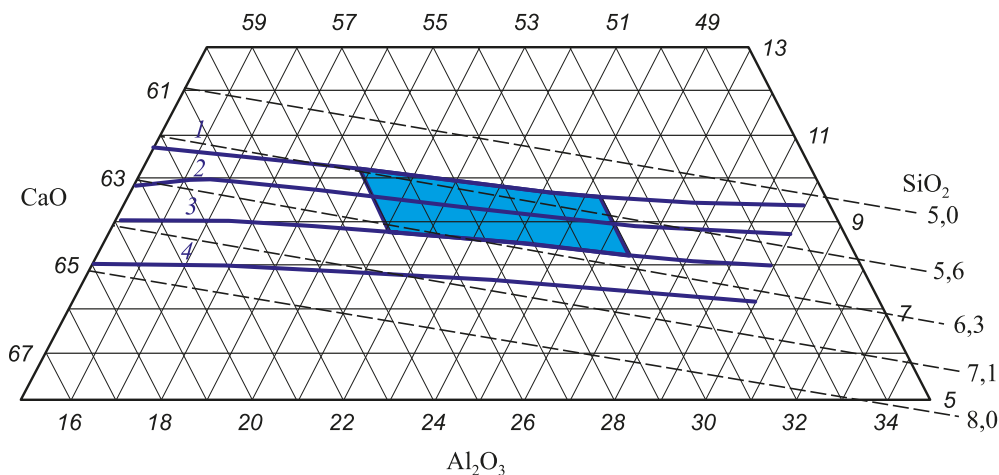


Рис. 2. Диаграмма межфазного распределения бора между шлаком системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-8\% \text{MgO}-4\% \text{B}_2\text{O}_3$  и металлом при температуре  $1600^\circ\text{C}$ ,  $L_B$ :  
1 – 170; 2 – 160; 3 – 150; 4 – 140

Fig. 2. Diagram of interphase distribution of boron between slag of  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-8\% \text{MgO}-4\% \text{B}_2\text{O}_3$  system and metal at temperature of  $1600^\circ\text{C}$ ,  $L_B$ :  
1 – 170; 2 – 160; 3 – 150; 4 – 140

Заметное влияние на коэффициент распределения бора оказывает основность шлака. Повышение основности шлака с 5 до 8 при температуре  $1550^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению коэффициента распределения бора с 160 до 120 (см. рис. 1) и, как следствие, повышению содержания бора в металле с 0,021 % при  $L_B = 159$  до 0,026 % при  $L_B = 121$  (см. табл. 2), т. е. рост основности шлака благоприятно сказывается на развитии процесса восстановления бора.

Рост температуры металла отрицательно сказывается на восстановлении бора. С повышением температуры до  $1600^\circ\text{C}$  увеличивается в среднем на 10 единиц равновесный коэффициент распределения бора

(см. рис. 2), т. е. наблюдается ухудшение протекания восстановительного процесса.

Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в шлаке практически не влияет на равновесный коэффициент распределения бора.

Положительное влияние основности формируемых шлаков в изучаемом диапазоне химического состава на процесс восстановления бора можно качественно объяснить с позиции термодинамики реакций восстановления бора алюминием и кремнием и кремния алюминием (табл. 3).

Согласно приведенным данным, основным восстановителем бора является алюминий, который взаимодействует с двух- и трехкальциевым боратом по реакциям (1)

Таблица 3

Изменение энергии Гиббса в реакциях восстановления бора

Table 3. Gibbs energy change in the reactions

| Номер реакции | Химическая реакция                                                                                          | $\Delta G$ , кДж |         |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------|
|               |                                                                                                             | 1550 °C          | 1600 °C |
| 1             | $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{B} + 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | -59              | -50     |
| 2             | $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{B} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | -93              | -78     |
| 3             | $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 1,5\text{Si} = 2\text{B} + 3\text{CaO} \cdot 1,5\text{SiO}_2$     | -23              | -12     |
| 4             | $1,5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{Al} = 1,5\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\text{Si}$      | -75              | -73     |

и (2). При этом, наряду с восстановлением бора, алюминий частично тратится на восстановление кремния из силиката кальция ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) по реакции (4). С ростом основности шлака концентрация силиката кальция снижается (рис. 3). При этом расход алюминия на восстановление кремния по реакции (4) сокращается и дополнительно участвует в протекании реакций (1) и (2).

На диаграммах выделены области химического состава шлаков (заштрихованные области), содержащих 53 – 58 %  $\text{CaO}$ , 8,5 – 10,5 %  $\text{SiO}_2$  и 20 – 27 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обеспечивающих в интервале температур 1550 и 1600 °C коэффициенты распределения бора на уровне 140 – 170 и позволяющие ожидать при содержании 4 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в исходном шлаке концентрацию бора в металле на уровне 0,020 % при  $L_B = 168$  и 0,023 % при  $L_B = 139$  (см. табл. 2).

**Выводы.** Термодинамическое моделирование в совокупности с симплекс-решетчатым планированием позволили с минимальными временными и материальными затратами получить новые данные о равновесном распределении бора между металлом, содержащим 0,2 % C, 0,35 % Si, 0,028 % Al, и шлаком системы  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 8\% \text{MgO} - 4\% \text{B}_2\text{O}_3$  в широком диапазоне химического состава при температурах 1550 и 1600 °C.

Теоретически обоснована и подтверждена результатами термодинамического моделирования решающая роль основности шлака в развитии реакции восстановления бора элементами-восстановителями в изучаемом диапазоне химического состава металлической и оксидной фаз.

Фундаментальные результаты термодинамического моделирования важны с практической точки зрения. Регулируя, например, температуру металла и химический состав шлака, можно управлять процессом восстановления бора и прогнозировать ожидаемую его концентрацию в металле.

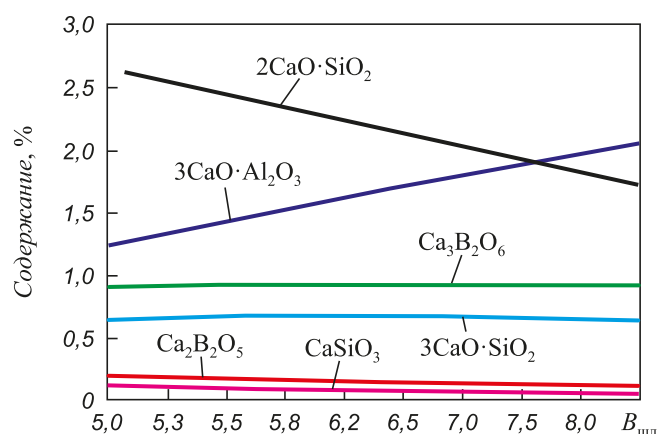


Рис. 3. Фазовый состав шлака в зависимости от основности ( $B_{\text{шл}} = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ )

Fig. 3. Phase composition of the slag depending on the basicity ( $V_{\text{slag}} = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ )

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гольдштейн Я.Г., Ефимова Л.Б. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. – М.: Металлургия, 1986. – 271 с.
2. Голубцов В.А., Лунев В.В. Модифицирование стали для отливок и слитков. – Челябинск – Запорожье: ЗНТУ, 2008. – 356 с.
3. Пилушенко В.Л., Вихлевщук В.А. Научные и технологические основы микролегирования стали. – М.: Металлургия, 2000. – 384 с.
4. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Лаппо С.И. Борсодержащие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1986. – 192 с.
5. Еланский Г.Н. Сталь и периодическая система элементов Д.И. Менделеева: Учеб. пособие для вузов. – М.: МГВМИ, 2012. – 196 с.
6. Бобылев М.В., Королева Е.Г., Штанников А.М. Перспективные экономлегированные борсодержащие стали для производства высокопрочных крепежных деталей // Металловедение и термическая обработка металла. 2005. № 5. С. 51 – 55.
7. Сычков А.Б., Парусов В.В., Нестеренко А.М., Жигарев М.А. Структура и свойства катанки из борсодержащих сталей, предназначенной для изготовления сварочной проволоки // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2000. № 3. С. 48 – 51.
8. Левченко Г.В., Яценко А.И., Репина Н.И. Опробование технологии производства тонколистовой низкоуглеродистой стали, микролегированной бором // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2003. № 1. С. 56 – 59.
9. Бабенко А.А., Жучков В.И., Леонтьев Л.И. и др. Микролегирование стали бором – перспективное направление повышения конкурентоспособности отечественной металлопродукции // Тр. науч.-практич. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2013. С. 162 – 165.
10. Богданов Н.А., Сычков А.Б., Деревянченко И.В. и др. Разработка и освоение производства борсодержащих сталей // Металлург. 1999. № 2. С. 29 – 30.
11. Литвиненко Д.А. Бор в малоуглеродистой стали для глубокой штамповки // Сталь. 1984. № 4. С. 357 – 361.
12. Бабенко А.А., Жучков В.И., Смирнов Л.А. и др. Исследование и разработка комплексной технологии производства низкоуглеродистой борсодержащей стали с низким содержанием серы // Сталь. 2015. № 11. С. 48 – 50.
13. Кривко Е.М., Чуб П.И., Коновалов Р.П. и др. Микролегирование кипящей стали бором при восстановлении его из окислов

- // Разливка стали в изложницы: Сб. науч. тр. НЧМ СССР. – М.: Металлургия, 1984. С. 24 – 25.
14. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. Производство стали. Т. 1. Процессы выплавки, внепечной обработки и непрерывной разливки. – М.: Теплотехник, 2008. – 528 с.
  15. Бор, кальций, ниобий, цирконий в чугунах и сталях: Пер. с англ. / Под ред. С.М. Винарова. – М.: Металлургиздат, 1961. – 459 с.
  16. Петакова Л.А. О механизме влияния бора на пластичность и вязкость среднеуглеродистой стали // Изв. вуз. Черная металлургия. 1974. № 12. С. 88 – 91.
  17. Уполовникова А.Г., Бабенко А.А. Термодинамическое моделирование процессов восстановления бора из борсодержащих шлаков // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. № 10. С. 114 – 118.
  18. Ким В.А., Акбердин А.А., Куликов И.С. и др. Использование метода симплексных решеток для построения диаграмм типа состав – вязкость // Изв. вуз. Черная металлургия. 1980. № 9. С. 167.
  19. Планирование эксперимента при исследовании физико-химических свойств металлургических шлаков: Методическое пособие / В.А. Ким, Э.И. Николай, А.А. Акбердин, И.С. Куликов. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 116 с.
  20. Бабенко А.А., Истомин С.А., Протопопов Е.В. и др. Вязкость шлаков системы  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$  // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 2. С. 41 – 43.

Поступила 12 сентября 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. Vol. 60. No. 9, pp. 752–758.

## EQUILIBRIUM DISTRIBUTION OF BORON BETWEEN METAL OF Fe–C–Si–Al SYSTEM AND BORON SLAG

A.A. Babenko<sup>1,2</sup>, V.I. Zhuchkov<sup>1,2</sup>, L.I. Leont'ev<sup>3,4,5</sup>,  
A.G. Upolovnikova<sup>1</sup>, A.A. Konyseva<sup>1,2</sup>

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-9-752-758

### REFERENCES

- <sup>1</sup> Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia
  - <sup>2</sup> Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia
  - <sup>3</sup> Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia
  - <sup>4</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia
  - <sup>5</sup> National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia
- Abstract.** Using the HSC 6.1 Chemistry software package (Outokumpu) and simplex-lattice planning, the thermodynamic modeling of the boron equilibrium distribution between iron containing 0.2 % of C, 0.35 % of Si, 0.028 % of Al (in the terms and hereinafter indicated mass. %) and slag of the system  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 8\% \text{ MgO} - 4\% \text{ B}_2\text{O}_3$  was carried out in a wide range of chemical composition and at temperatures of 1550 °C and 1600 °C. Adequate mathematical models in the form of III degree polynomial obtained for each temperature, describes the equilibrium distribution of boron between slag and metal depending on the slag composition. Mathematical modeling results are presented graphically in the form of diagrams of composition – boron equilibrium distribution. It is shown that slag basicity affects on the boron distribution coefficient. Thus, increasing the slag basicity from 5 to 8 at temperature of 1550 °C reduces the boron distribution coefficient from 160 to 120 and, as a consequence, increase the boron content in the metal from 0.021 % at  $L_B = 159$  to 0.026 % at  $L_B = 121$ , that is, growth slag basicity is beneficial to the development of boron recovery process. The positive effect of the slag basicity on boron recovery process in the researched range of the chemical composition can be explained according to the slag phase composition and thermodynamics of boron reduction reactions. The temperature growth of the metal negatively affects the boron recovery. Equilibrium boron distribution coefficient increases by an average of 10 units with an increase in temperature to 1600 °C. The diagrams contain marked field of slag chemical composition with 53 – 58 % of  $\text{CaO}$ , 8.5 – 10.5 % of  $\text{SiO}_2$  and 20 – 27 % of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , providing boron distribution coefficients at level of 140 – 170 at temperature range of 1550 – 1600 °C and allowing to expect boron concentration in the metal at the level of 0.020 % at  $L_B = 168$  % and 0.023 % at  $L_B = 139$  at the 4 % of  $\text{B}_2\text{O}_3$  in the slag initial.
- Keywords:** boron, metal, slag, phase distribution, design of experiments, thermodynamic modeling, structure-property diagrams.
1. Gol'dshtein Ya.G., Efimova L.B. *Modifitsirovanie i mikrolegirovanie chuguna i stali* [Modification and micro-alloying of iron and steel]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 271 p. (In Russ.).
  2. Golubtsov V.A., Lunev V.V. *Modifitsirovanie stali dlya otlivok i slitkov* [Modification of steel castings and ingots]. Chelyabinsk – Zaporozh'e: ZNTU, 2008, 356 p. (In Russ.).
  3. Pilyushenko V.L., Vikhlevshchuk V.A. *Nauchnye i tekhnologicheskie osnovy mikrolegirovaniya stali* [Scientific and technological bases of micro-alloying]. Moscow: Metallurgiya, 2000, 384 p. (In Russ.).
  4. Lyakishev N.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. *Borsoderzhashchie stali i splavy* [Boron steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 192 p. (In Russ.).
  5. Elanskii G.N. *Stal' i periodicheskaya sistema elementov D.I. Mendeleeva: uchebnoe posobie dlya vuzov po napravleniyu "Metallurgiya"* [Steel and D.I. Mendeleev periodic system of elements: Textbook for metallurgical universities]. Moscow: MGVI, 2012, 196 p. (In Russ.).
  6. Bobylev M.V., Koroleva E.G., Shtannikov A.M. Promising sparingly alloyed boron-bearing steels for the production of high-strength fasteners. *Metal Science and Heat Treatment*. 2005, vol. 47, no. 5-6, pp. 210–214.
  7. Sychkov A.B., Parusov V.V., Nesterenko A.M., Zhigarev M.A. Structure and properties of wire rod from boron-containing steels, intended for the production of welding wire. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'*. 2000, no. 3, pp. 48–51. (In Russ.).
  8. Levchenko G.V., Yatsenko A.I., Repina N.I. Testing the technology of production of thin-sheet low-carbon steel, micro-alloyed with boron. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'*. 2003, no. 1, pp. 56–59. (In Russ.).
  9. Babenko A.A., Zhuchkov V.I., Leont'ev L.I. etc. Micro-alloying steel with boron - a promising way to improve the competitiveness of domestic steel. In: *Trudy nauchno-prakticheskoi konferentsii "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennykh fundamental'nykh issledovaniy i NIOKR"* [Proceedings of the Sci. – Pract. Conf. "Prospects of development of metallurgy and machine building with completed basic research and R & D", 2013, Ekaterinburg]. Ekaterinburg: UIPT, 2013, pp. 162–165. (In Russ.).
  10. Bogdanov N.A., Sychkov A.B., Derevyanchenko I.V. etc Development and introduction of a technology for making boron-bearing steels. *Metallurgist*. 1999, vol. 43, no. 1-2, pp. 71–75.
  11. Litvinenko D.A. Boron in low carbon steel of deep blanking. *Stal'*. 1984, no. 4, pp. 357–361. (In Russ.).

12. 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.
  13. Krivko E.M., Chub P.I., Kononov R.P. etc. Micro-alloying of boiling steel with boron during its reduction from oxides. In: *Razlivka stali v izlozhnitsy: Sb. nauch. tr. NChM SSSR* [Steel casting into still molds]. Moscow: Metallurgiya, 1984, pp. 24–25. (In Russ.).
  14. Dyudkin D.A., Kisilenko V.V. *Proizvodstvo stali. Tom 1. Protsessy vyplavki, vnepechnoi obrabotki i nepreryvnoi razlivki* [Steel production. Vol. 1. Processes of smelting, out-of-furnace processing and continuous casting]. Moscow: Teplotekhnika, 2008, 528 p. (In Russ.).
  15. Grange R.A. *Boron, calcium columbium and zirconium in iron and steel*. New York: Wiley; London: Chapman and Hall, 1957, 533 p. (Russ.ed.: *Bor, kal'tsii, niobii, tsirkonii v chugune i stali*. Vinarov S.M. ed. Moscow: Metallurgizdat, 1961, 459 p.).
  16. Petakova L.A. Mechanism of boron influence on plasticity and viscosity of medium-carbon steel. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1974, no. 12, pp. 88–91. (In Russ.).
  17. Upolovnikova A.G., Babenko A.A. Thermodynamic modeling of boron recovery from boron slags. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2016, vol. 48, no. 10, pp. 114–118. (In Russ.).
  18. Kim V.A., Akberdin A.A., Kulikov I.S. etc. The use of simplex lattices method for constructing diagrams of the composition-viscosity type. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1980, no. 9, pp. 167. (In Russ.).
  19. Kim V. A., Nikolai E. I., Akberdin A. A., Kulikov I. S. *Planirovanie eksperimenta pri issledovanii fiziko-khimicheskikh svoystv metallurgicheskikh shlakov: Metodicheskoe posobie* [Experiment planning at study of physical - chemical properties of metallurgical slags: Toolkit]. Alma-Ata: Nauka, 1989, 116 p. (In Russ.).
  20. Babenko A.A., Istomin S.A., Protopopov E.V., Sychev A.V., Ryabov V.V. Viscosity of CaO – SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag system. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 2, pp. 41–43. (In Russ.).
- Acknowledgements.** The work was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project no. 16-19-10435).
- Information about the authors:**
- A.A. Babenko**, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Nonferrous Metals  
**V.I. Zhuchkov**, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher  
**L.I. Leont'ev**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher  
**A.G. Upolovnikova**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (upol.ru@mail.ru)  
**A.A. Konyshchev**, Senior Engineer, Postgraduate

Received September 12, 2016