

УДК 669.018

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ КАРБОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ БАРИЯ И БОРА ИЗ ОКСИДОВ

*Акбердин А.А., д.т.н., профессор, заведующий лабораторией «Бор» (akberdin.38@mail.ru)
Карбаев М.М., магистр техники и технологии*

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева
(100009, Караганда, Казахстан, ул. Ермакова, 63)

Аннотация. Сплавы бора и бария применяют для улучшения качества чугуна, стали, алюминия и других металлов. Первые промышленность выпускает преимущественно в виде ферробора, содержащего, в зависимости от марки, 6 – 17 % бора. Производят его дорогостоящим алюминотермическим способом из-за использования борного ангидрида и алюминиевого порошка. При этом неизбежно присутствие в металле алюминия, который ухудшает технологические свойства чугунов и образует строчечные глиноземистые включения в стали. Внепечное удаление алюминия приводит к окислению бора и потерям его со шлаками. Поэтому предлагаются новые способы выплавки борсодержащих ферросплавов. Из разработок последнего времени можно отметить технологию производства борсодержащего ферросилиция, опробованную в промышленных условиях. Но его использование может быть ограничено при выплавке низкокремнистых марок стали. Барий относится к эффективным модификаторам. В связи с низкой растворимостью в железе его производят в виде сплавов с кремнием или алюминием. В первом случае образуются силициды ($BaSi$, $BaSi_2$) и потому такие сплавы называют силикобарием или ферросилицием с барием. Но объемы производства силикобария значительно уступают производству традиционных ферросплавов. В настоящей работе изучена возможность производства борбариевого ферросплава, поскольку предполагалось, что одновременное присутствие в нем бария и бора может обеспечить потребности промышленности. На первом этапе рассмотрен химизм превращений в безжелезистой системе $BaO-B_2O_3-C$. Анализ этой системы представляет также интерес для синтеза тугоплавких композиционных материалов на основе карбидов бора, бария и гексаборида бария в целях создания средств защиты от проникающей радиации, материалов для нелинейной оптики, термоэмиссионных катодов. Выполнен полный термодинамический анализ химических взаимодействий в этой системе в диапазоне температур 1400 – 3000 К. Установлена динамика изменения состава продуктов взаимодействия оксидов бария и бора с углеродом и между собой в зависимости от температуры. Показана возможность формирования конденсированной металлической фазы за счет карбидов бора (B_4C) и бария (BaC_2), а также гексаборида бария (BaB_6). Полученные данные могут служить основой для создания нового ферросплава, одновременно содержащего бор и барий.

Ключевые слова: барий, бор, углерод, восстановление, карбид бария, карбид бора, гексаборид бария.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-846-851

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы бора и бария применяют для улучшения качества чугуна, стали, алюминия и других металлов [1 – 5]. Первые промышленность выпускает преимущественно в виде ферробора, содержащего, в зависимости от марки, 6 – 17 % бора. Производят его дорогостоящим алюминотермическим способом из-за использования борного ангидрида и алюминиевого порошка [6]. При этом неизбежно присутствие в металле алюминия, который ухудшает технологические свойства чугунов и образует строчечные глиноземистые включения в стали. Поэтому предлагаются новые способы выплавки борсодержащих ферросплавов. Из разработок последнего времени можно отметить технологию производства борсодержащего ферросилиция, опробованную в промышленных условиях [7].

Барий относится к эффективным модификаторам. В связи с низкой растворимостью в железе его производят в виде сплавов с кремнием или алюминием [8 – 10]. В первом случае образуются растворимые в железе си-

лициды ($BaSi$, $BaSi_2$) и потому такие сплавы называют силикобарием или ферросилицием с барием. Но объемы производства силикобария значительно уступают производству традиционных ферросплавов из-за ограниченности их применения для выплавки низкокремнистых сталей.

В настоящей работе рассмотрена возможность производства борбариевого сплава. Предполагалось, что одновременное присутствие в нем бария и бора может обеспечить потребности промышленности. На первом этапе рассмотрен химизм превращений в безжелезистой системе $BaO-B_2O_3-C$. Анализ этой системы представляет также интерес для синтеза тугоплавких композиционных материалов в целях создания средств защиты от проникающей радиации, материалов для нелинейной оптики, термоэмиссионных катодов [11 – 13].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использован метод термодинамического моделирования, эффективность применения которого

для создания новых металлов и технологий показано в ряде работ [14–20]. Оксидная часть шихты сформирована на основе диаграммы состояния системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Для предварительной оценки состава конденсированных фаз и пополнения справочной базы компьютерной программы расчетным путем построена диаграмма фазового состава системы $\text{Ba}-\text{B}-\text{C}$ (рис. 1) с помощью термодинамически-диаграммного метода [21, 22]. Для этого на треугольник $\text{Ba}-\text{C}-\text{B}$ нанесены имеющиеся в этой системе бинарные соединения BaC_2 , B_4C , BaB_6 , сформирован четырехугольник веществ $\text{BaB}_6-\text{BaC}_2-\text{C}-\text{B}_4\text{C}$ и по его диагоналям написана реакция



Для нее изменение энергии Гиббса при 1973 К составляет $\Delta G_{1973\text{K}} = -138,44$ кДж/моль, что означает возможность протекания реакции в прямом направлении и сосуществования ее продуктов ($\text{BaB}_6 + \text{C}$). По этой причине на диаграмме (см. рис. 1) они соединены прямой. Наличие линии BaB_6-C делает однозначным сосуществование фаз $\text{BaB}_6-\text{BaC}_2$ и $\text{BaB}_6-\text{B}_4\text{C}$ без проведения термодинамических расчетов и завершает триангуляцию системы $\text{Ba}-\text{C}-\text{B}$ с установлением четырех элементарных треугольников сосуществующих фаз: $\text{Ba}-\text{BaB}_6-\text{BaC}_2$, $\text{BaB}_6-\text{BaC}_2-\text{C}$, $\text{BaB}_6-\text{C}-\text{B}_4\text{C}$ и $\text{BaB}_6-\text{B}_4\text{C}-\text{B}$ (см. рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ АНАЛИЗ

Полученные данные показывают, что бинарными продуктами взаимодействия в системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{C}$ могут быть бораты бария, а также карбиды бора (B_4C), бария (BaC_2) и гексаборид бария (BaB_6). Численное соотношение фаз в системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{C}$ установлено расчетным путем.

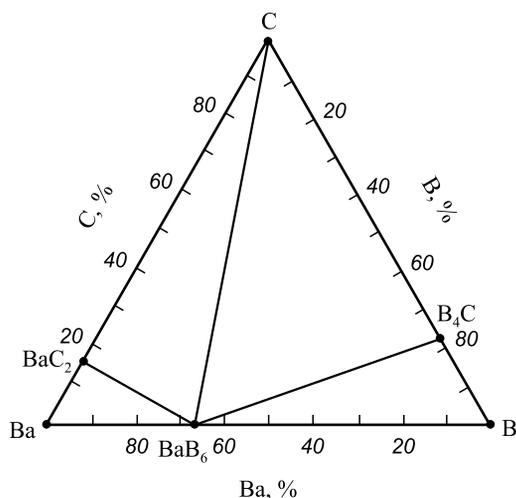


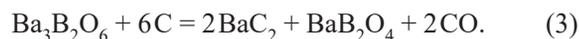
Рис. 1. Диаграмма фазового состава системы $\text{Ba}-\text{C}-\text{B}$

Fig. 1. Diagram of phase composition of $\text{Ba}-\text{C}-\text{B}$ system

Первая шихта выбрана в высокотемпературной части квазибинарной системы $3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}$. В массовом исчислении она содержала 89,8 г BaO и 10,2 г B_2O_3 . Расчеты вели в диапазоне температур 1400–3000 К при давлении в системе 0,1 МПа. Используемая компьютерная программа ТЕРРА [14] фиксирует появление фаз при их концентрации $10^{-30} - 10^{-20}$ массовых долей. Для облегчения анализа полученных результатов за нижнее пороговое значение приняли 10^{-3} . Построенный по результатам расчетов рис. 2 показывает динамику изменения фазового состава продуктов плавки в массовых долях. Можно видеть, что взаимодействие в шихте оксидов бария и бора приводит к образованию ортобората бария $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6(\text{c})$. В соответствии с принятой шихтовой имеется и свободный $\text{BaO}(\text{c})$. Он первым начинает взаимодействовать с углеродом, давая карбид $\text{BaC}_2(\text{c})$ и обеспечивая присутствие бария в конденсированной фазе вплоть до температуры 1780 К. Можно полагать, что в этом случае реализуется реакция

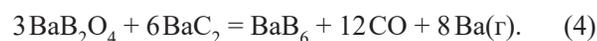


В последующем, при исчерпании $\text{BaO}(\text{c})$, в восстановительный процесс вовлекается $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6(\text{c})$ по реакции



Однако восстановление бария из него затруднено из-за пониженной активности в борате бария [23], что видно по незначительным изменениям количества карбида бария, $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6(\text{c})$, углерода и его оксида.

Лишь к температуре 2170 К и за ее пределами идет интенсивное восстановление бария углеродом до карбида. Обеднение $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6(\text{c})$ по барию приводит, согласно реакции (3), к появлению метабората бария $\text{BaB}_2\text{O}_4(\text{c})$. По достижению температуры 2300 К свободный углерод шихты оказывается практически исчерпанным и содержание $\text{BaC}_2(\text{c})$ достигает максимального значения. За пределами данной температуры наблюдается снижение концентрации BaC_2 и появление гексаборида бария $\text{BaB}_6(\text{c})$. Можно полагать, что причиной этого является взаимодействие карбида бария с метаборатом бария по реакции



Она протекает при высоких температурах и можно ожидать появления в газовой фазе свободного $\text{Ba}(\text{r})$ (рис. 2). Преобладает здесь CO – продукт восстановления оксидов углеродом и карбидом бария. В незначительном количестве имеются BO , B_2O_2 , B_2O_3 , BaO , BC_2 , CO_2 .

При формировании шихты в богатой борным ангидридом части диаграммы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ картина химических взаимодействий меняется. Полученные расчетом данные

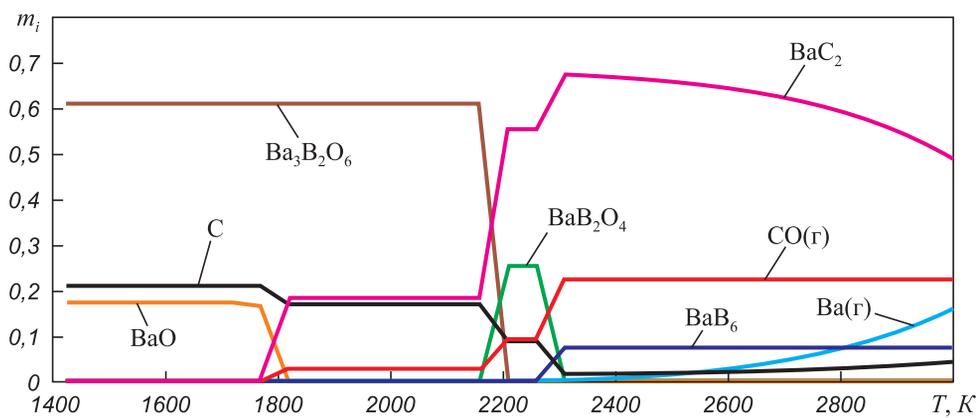
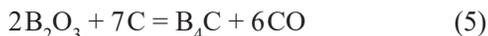


Рис. 2. Фазовый состава продуктов плавки шихты 89,8 г BaO + 10,2 г B₂O₃

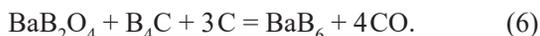
Fig. 2. Phase composition of the products of smelting the charge 89.8 g. BaO + 10.2 g. B₂O₃

для второй шихты состава 35,51 г BaO + 64,49 г B₂O₃ показаны на рис. 3.

До начала восстановительных процессов взаимодействия оксидов бария и бора в шихте образуется метаборат бария BaB₂O₄(с). Избыточное по отношению к этому соединению количество борного ангидрида присутствует в виде свободного B₂O₃(с). Его взаимодействие с углеродом по реакции



приводит к образованию и накоплению карбида бора B₄C(с) вплоть до 1850 К. После исчерпания B₂O₃ подъем температуры не приводит к заметному изменению состава продуктов плавки. Восстановительные процессы с участием BaB₂O₄(с) затруднены. Лишь к температуре 2200 К обнаруживается появление BaB₆ при одновременном падении концентраций B₄C(с) и свободного углерода C(с) (см. рис. 3). Можно полагать, что протекает реакция



Ранее при разработке технологии производства силикобария были проведены обширные теоретические и экспериментальные исследования. Представляет интерес сравнение химизма превращений в ранее изученной системе BaO + SiO₂ + C [8] и исследуемой в настоящей работе BaO – B₂O₃ – C, отличающихся видом кислотного оксида.

В публикациях отмечается, что в основе углеродотермической технологии выплавки сплавов с кремнием и барием (силикобария) лежит взаимодействие диоксида кремния и сульфата бария с углеродом:



Учет стадийности приводит к следующим реакциям:



Основываясь на реакции (8), ключевую роль в производстве силикобария отводят карбиду кремния (SiC). Од-

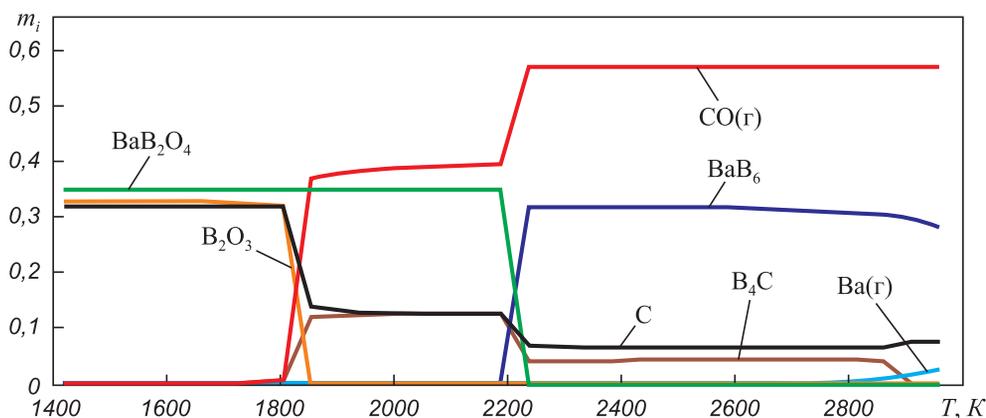


Рис. 3. Фазовый состава продуктов плавки шихты 35,51 г BaO + 64,49 г B₂O₃

Fig. 3. Phase composition of the products of smelting the charge 35.51 g. BaO + 64.49 g. B₂O₃

нако нельзя исключать участия в этом и карбида бария, поскольку реакция с его участием энергетически более выгодна, чем с карбидом кремния, что видно по выражениям для оценки изменения энергии Гиббса. Отметим также, что в рассматриваемой системе более вероятно образование BaSi_2 ($\Delta G_{298,15}^\circ \text{BaSi}_2 = -258\,677,9$ Дж/моль), чем BaSi ($\Delta G_{298,15}^\circ \text{BaSi} = -24\,238,10$ Дж/моль) [24].

На рис. 4 приведены некоторые результаты термодинамического анализа химических превращений в системе $\text{BaO} + \text{SiO}_2 + \text{C}$ с использованием комплекса Астра [8]. Видно, что по мере расходования углерода (C) доминирующей фазой становится карбид кремния (SiC), достигающий максимальной концентрации к 1973 К.

К температуре 2473 К концентрация силицида бария (BaSi_2) достигает максимума, падая до минимума за пределами этой температуры. Вероятной причиной последнего может быть переход бария и его оксида в газовую фазу, когда их количество здесь сопоставимо с количеством CO и SiO [8]. Восстановителями в этой системе выступают C, SiC и BaC_2 , а в системе $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{C}$ таковыми являются C, V_4C и BaC_2 .

Выводы

Анализ полученных данных позволяет заключить, что в системе $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{C}$ конденсированными продуктами плавки могут быть BaC_2 , V_4C и BaV_6 . В зависимости от поставленных целей их количество в продуктах плавки можно менять, задаваясь разным соотношением $\text{BaO}/\text{V}_2\text{O}_5$ в исходной шихте. Полученные данные могут служить основой для создания нового ферросплава, одновременно содержащего бор и барий. Наличие в Казахстане и России больших запасов баритовых и боратовых руд делает актуальным проведение экспериментальных исследований по получению борбариевого ферросплава.

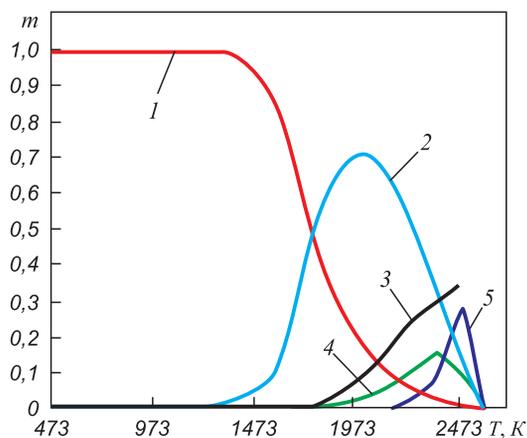


Рис. 4. Конденсированные фазы в системе $\text{BaO} + \text{SiO}_2 + \text{C}$ [8]:
1 – C; 2 – SiC; 3 – Si; 4 – BaC_2 ; 5 – BaSi_2

Fig. 4. Condensed phases in $\text{BaO} + \text{SiO}_2 + \text{C}$ system:
1 – C; 2 – SiC; 3 – Si; 4 – BaC_2 ; 5 – BaSi_2

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Ахмадеев А.Ю. Модифицирование коррозионностойкой стали барийсодержащими сплавами // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2008. № 7. С. 15 – 17.
2. Wan Yong, Chen Weiqing. Effect of boron content on the microstructure and magnetic properties of non-oriented electrical steels // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. 2015. 30. No. 3. P. 574 – 579.
3. Johnson M., Backerud L. The influence of composition on equiaxed crystal growth mechanisms and grain size in Al alloys // Z. Metallkd. 1996. Vol. 87. No 3. P. 216 – 220.
4. Müller K. Kornfeinung und Veredelung von Al–Si–Gußlegierungen im Wechselspiel der Zusätze // Erstarrung metallischer Schmelzen in Forschung und Gießereipraxis, Symposium, 1999, Ed. Andreas Ludwig, P. 199 – 204.
5. Isagulov A., Akberdin A., Sultangaziyev R. etc. Diagram of equilibrium phase composition of Fe – C– Si – B system // Metalurgija. 2016. No. 3. P. 305 – 308.
6. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. – М.: Интермет Инжиниринг, 1999. – 764 с.
7. Жучков В.И. Комплексные ферросплавы: состав, производство, применение // Матер. Междунар. конф. «Проблемы и перспективы развития горно-металлургической отрасли». – Караганда, 2013. С. 61 – 64.
8. Жучков В.И., Лукин С.В. Технология ферросплавов со щелочноземельными металлами. – М.: Металлургия, 1990. – 104 с.
9. Рябчиков И.В., Григорьев Ю.В. Термодинамический анализ процессов взаимодействия сульфатов магния и щелочноземельных металлов с углеродом // Тр. XIII Междунар. науч. конф. «Современные проблемы электрометаллургии стали». 2007. Ч. I. С. 61 – 65.
10. Агеев Ю.А., Козлов Ю.Е., Рябчиков И.В. Поведение серы в углетермическом процессе выплавки ферросилиция с барием из сульфатного сырья // Сб. «Совершенствование сортамента и технологии производства ферросплавов». – Челябинск: Металлургия, 1990. С. 61 – 66.
11. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
12. Федоров П.П., Кох А.Е., Кононова Н.Г. Метаборат бария BaV_2O_4 – материал для нелинейной оптики // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 741 – 763.
13. Бугаев А.С., Виноградова Е.М., Егоров Н.В. Автоэлектронные катоды и пушки. – Долгопрудный: Изд-во «Интеллект», 2018. – 288 с.
14. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах. Третий Междунар. симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии: Сб. материалов. Т. I. – Иваново, 2002. С. 217 – 220.
15. Smith W. R., Missen R. W. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. – NY: John Wiley, 1982. – 364 p.
16. Van Zeggeren F., Storey S.H. The computation of Chemical Equilibria. – Oxford: Cambridge University Press, 1970. – 176 p.
17. Thermodynamic Properties of Individual Substances / Gurvich L. V. ed. 4th edition in 5 vols. Vol. 1. Part 2. NY, L.: Hemisphere Pub Co., 1994. – 340 p.
18. Bale C.W., Chartrand P., Degterov S.A. etc. FactSage Thermochemical Software and Databases // Calphad. 2002. Vol. 26. No. 2. P. 189 – 228.
19. Bale C.W., Belisle E., Chartrand P. etc. FactSage Thermochemical Software and Databases – recent developments // Calphad. 2009. Vol. 33. No. 2. P. 311.
20. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database // Pori: Outokumpu research OY. 2002 (www.outotec.com).

21. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.
22. Процюк А.П., Карапетьянц М.Х. О термодинамическом исследовании процессов в многокомпонентных системах // Журнал прикладной химии. 1977. Т. 50. Вып. 1. С. 169.
23. Лопатин С.И., Столярова В.Л., Тюрина Н.Г., Тюрина З.Г. Термодинамические свойства расплавов систем SrO–B₂O₃ и BaO–B₂O₃ // Журнал общей химии. 2006. Т. 76. Вып. 11. С. 1761–1767.
24. Салина В.А., Байсанов С.О. Диаграммы фазового строения металлических систем: Ba-Si-Mn, Ba-Fe-Si, Si-Fe-Mn, Ba-Mn-Fe, Ba-Fe-Si-Mn // Тр. Междунар. науч.-практ. конф. «Повышение качества образования и научных исследований» в рамках VII Сатпаевских чтений. – Экибастуз: ЕИТИ им. К. Сатпаева, 2008. С. 289–294.

Поступила в редакцию 10 июня 2019 г.
После доработки 6 октября 2019 г.
Принята к публикации 23 октября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 11, pp. 846–851.

CHEMICAL TRANSFORMATIONS AT CARBOTHERMAL REDUCTION OF BARIUM AND BORON FROM OXIDES

A.A. Akberdin, M.M. Karbaev

Chemical-Metallurgical Institute named after Zh. Abishev, Karaganda, Republic of Kazakhstan

Abstract. Alloys of boron and barium are applied to improve the quality of cast iron, steel, aluminum and other metals. The first industry produces mainly in the form of ferroboration, containing 6–17 % of boron depending on the brand. It is produced by an expensive aluminothermic method due to the use of boric anhydride and aluminum powder. At the same time, presence of aluminum in the metal is inevitable, it degrades the technological properties of cast iron and forms line alumina inclusions in steel. Extra-furnace removal of Al leads to oxidation of boron and its loss with slags. Therefore, the authors have proposed new methods for smelting boron-containing ferroalloys. Recent developments include the production technology of boron-containing ferrosilicon, which has been tested in industrial conditions. But its use may be limited in smelting of low-silicon steel grades. Barium is an effective modifier. Due to its low solubility in iron, it is produced in the form of alloys with silicon or aluminum. In the first case, silicides (BaSi, BaSi₂) are formed and therefore such alloys are called silicon barium or ferrosilicon with barium. In present work, there has been studied the possibility of producing modifier with boron and barium ferroalloy. It was believed that the simultaneous presence of barium and boron in it can be demand for industry. At the first stage, chemistry of transformations in BaO–B₂O₃–C ironless system was considered using the carbothermic method. A complete thermodynamic analysis of chemical interactions in this system was performed in the temperature range of 1400–3000 K. Possibility of the formation of a condensed metal phase due to boron carbides (B₄C) and barium (BaC₂), as well as barium hexaboride (BaB₆) is shown. The obtained data can serve as the basis for creation of a new ferroalloy simultaneously containing boron and barium.

Keywords: barium, boron, carbon, reduction, barium carbide, boron carbide, barium hexaboride.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-846-851

REFERENCES

1. Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Akhmadeev A.Yu. Modification of corrosion-resistant steel by barium containing alloys. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2008, no. 7, pp. 15–17. (In Russ.).
2. Wan Yong, Chen Weiqing. Effect of boron content on the microstructure and magnetic properties of non-oriented electrical steels. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 2015, vol. 30, no. 3, pp. 574–579.
3. Johnson M., Backerud L. The influence of composition on equiaxed crystal growth mechanisms and grain size in Al alloys. *Z. Metallkd.* 1996, vol. 87, no. 3, pp. 216–220.
4. Müller K. Kornfeinung und Veredelung von Al–Si–Gußlegierungen im Wechselspiel der Zusätze. *Erstarrung metallischer Schmelzen in Forschung und Gießereipraxis, Symposium, 1999*, Andreas Ludwig ed., pp. 199–204. (In Germ.).
5. Isagulov A., Akberdin A., Sultangazyev R., Kim A., Kulikov V., Isagulova D. Diagram of equilibrium phase composition of Fe–C–Si–B system. *Metallurgija*. 2016, no. 3, pp. 305–308.
6. Gasik M.I., Lyakishev N.P. *Teoriya i tekhnologiya elektrometallurgii ferrosplavov* [Theory and technology of ferroalloys electrometallurgy]. Moscow: Internet Inzhiniring, 1999, 764 p. (In Russ.).
7. Zhuchkov V.I. Complex ferroalloys: composition, production, application. In: *Materialy Mezhd. konf. "Problemy i perspektivy razvitiya gorno-metallurgicheskoi otrasli"* [Materials of Int. Conf. «Problems and Prospects of Mining and Metallurgical Industry»]. Karaganda, Kazakhstan, 2013, pp. 61–64.
8. Zhuchkov V.I., Lukin S.V. *Tekhnologiya ferrosplavov so shchelochnozemel'nyimi metallami* [Technology of ferroalloys with alkaline-earth metals]. Moscow: Metallurgiya, 1990, 104 p. (In Russ.).
9. Ryabchikov I.V., Grigor'ev Yu.V. Thermodynamic analysis of interaction of magnesium sulfate and alkaline-earth metals with carbon. In: *Tr. XIII mezhd. nauch. konf. "Sovremennye problemy elektrometallurgii stali"*, 2007, Ch. I. [Proc. of the 13th Int. Sci. Conf. "Modern problems of steel electrometallurgy", 2007, Part I], pp. 61–65. (In Russ.).
10. Ageev Yu.A., Kozlov Yu.E., Ryabchikov I.V. Behavior of sulfur at coal-thermal smelting of ferrosilicon with barium from sulphate raw materials. In: *Sbornik: Sovershenstvovanie sortamenta i tekhnologii proizvodstva ferrosplavov* [Directory. Improvement of assortment and production technology of ferroalloys]. Chelyabinsk: Metallurgy, 1990, pp. 61–66. (In Russ.).
11. Samsonov G.V., Vinitskii I.M. *Tugoplavkie soedineniya* [Refractory compounds]. Moscow: Metallurgy, 1976, 560 p. (In Russ.).
12. Fedorov P.P., Kokh A.E., Kononova N.G. Barium borate β-BaB₂O₄ as a material for nonlinear optics. *Russian Chemical Reviews*. 2002, vol. 71, no. 8, pp. 651–671.
13. Bugaev A.S., Vinogradova E.M., Egorov N.V. *Avtoelektronnye katody i pushki* [Autoelectronic cathodes and guns]. Dolgoprudnyi: Intellect, 2018, 288 p. (In Russ.).
14. Trusov B.G. TERRA software system for modeling phase and chemical equilibria in plasma-chemical systems. In: *Sbornik: 3-i mezhdunarodnyi simpozium po teoreticheskoi i prikladnoi plazmohimii: T. I.* [Papers of the 3rd Int. Symp. on Theoretical and Applied Plasma Chemistry: Vol. 1]. Ivanovo, 2002, pp. 217–220. (In Russ.).
15. Smith W. R., Missen R.W. *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*. NY: John Wiley, 1982.
16. Van Zeggeren F., Storey S.H. *The computation of Chemical Equilibria*. Oxford: Cambridge University Press, 1970, 176 p.
17. *Thermodynamic Properties of Individual Substances*. Gurvich L.V. ed. 4th edition in 5 vols. Vol. 1, Part 2. NY, L.: Hemisphere Pub Co., 1994, 340 p.
18. Bale C.W., Chartrand P., Degterov S.A., Eriksen G., Hack K., Ben Mahfound R., Melancon J., Pelton A.D., Peterson S. FactSage

- Thermochemical Software and Databases. *Calphad*. 2002, vol. 26, no. 2, pp. 189–228.
19. Bale C.W., Belisle E., Chartrand P., Deckerov S.A., Eriksson G., Hack K., Jung I.H., Kang Y.B., Melancon J., Pelton A.D., Robelin C., Peterson S. FactSage Thermochemical Software and Databases – recent developments. *Calphad*. 2009, vol. 33, no. 2, p. 311.
 20. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. *Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database*. Pori: Outokumpu research OY. 2002 (www.outotec.com).
 21. Berezhnoi A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [Multicomponent oxide systems]. Kiev: Naukova Dumka, 1970, 544 p. (In Russ.).
 22. Protsyuk A.P., Karapet'yants M.Kh. Thermodynamic study of processes in multicomponent systems. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 1977, vol. 50, Issue 1, p. 169. (In Russ.).
 23. Lopatin S.I., Stolyarova V.L., Tyurina N.G., Tyurina Z.G. Thermodynamic properties of melts of SrO-B₂O₃ and BaO-B₂O₃ systems. *Russian Journal of General Chemistry*. 2006, vol. 76, no. 11, pp. 1687–1692.
 24. Salina V.A., Baisanov S.O. Phase structure diagrams of metallic systems: Ba-Si-Mn, Ba-Fe-Si, Si-Fe-Mn, Ba-Mn-Fe, Ba-Fe-Si-Mn. In: *Tr. Mezhd. nauchno – prakt. konf. "Povyshenie kachestva obrazovaniya i nauchnykh issledovaniy" v ramkakh VII Satpaevskikh chtenii* [Papers of Int. Sci. – Pract. Conf. "Improving the Quality of Education and Research" in the framework of the 7th Satpaev Readings]. Ekibastuz: EITI im. K. Satpaeva, 2008, pp. 289–294. (In Russ.).

Information about the authors:

A.A. Akberdin, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory "Boron" (akberdin.38@mail.ru)

M.M. Karbaev, Master of Engineering and Technology

Received June 10, 2019

Revised October 6, 2019

Accepted October 23, 2019