

PACS numbers: 64.70.kd, 81.05.Bx, 81.30.Mh, 82.60.Fa, 82.60.Lf

Прогнозирование выделения карбонитридов и карбидов в микролегированной стали с применением термодинамических расчётов

А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

Предложена математическая конечноразностная модель для прогнозирования процесса распада твёрдого раствора в комплексно микролегированных сталях, позволяющая рассчитать температуры выделения карбидов и карбонитридов и оценить изменение их стехиометрического состава. Установлены закономерности процесса карбонитридообразования в различных температурных интервалах при охлаждении стали.

Запропоновано математичну скінченнорізницеву модель для прогнозування процесу розпаду твердого розчину в комплексно мікролегованих сталях, яка уможливило розрахувати температури виділення карбідів і карбонітридів та оцінити зміну їх стехіометричного складу. Встановлено закономірності процесу карбонітридоутворення в різних температурних інтервалах при охолодженні сталі.

The mathematical finite-difference model of a solid-solution decomposition process in complex microalloyed steels, allowing to calculate temperatures of carbides' and carbonitrides' precipitation and to estimate change of their stoichiometric composition, is proposed. Regularities of carbonitrides' formation process in various temperature intervals at steel cooling are determined.

Ключевые слова: карбонитриды, сталь, распад твёрдого раствора, моделирование.

(Получено 25 февраля 2013 г.; окончат. вариант — 6 июня 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В низкоуглеродистых микролегированных сталях значительную

роль играет выделение карбидов и карбонитридов из твёрдого раствора [1, 2]. В качестве микролегирующих карбонитридообразующих элементов используются Ti, Nb, V, N и реже Zr. Карбонитридные выделения способствуют дисперсионному упрочнению металла [1–3], а также препятствуют росту зерна аустенита при нагреве [4]. При модифицировании сталей порошками карбидов и нитридов часть модификатора переходит в раствор [5] и имеет место микролегирование. Описание процесса выделения карбонитридной фазы в комплексно микролегированных сталях с применением компьютерной техники позволяет осуществить физико-химические расчёты для оценки условий образования и состава карбонитридов в сталях различного состава. В настоящей работе на основе термодинамических расчётов проведен анализ температурных интервалов выделения карбонитридов и изменения их состава. Предлагаемая в данной работе модель описывает одновременное образование карбонитридов нескольких элементов, а также влияние на этот процесс изменения состава твёрдого раствора по мере их выделения, что представляет собой дальнейшее развитие метода расчёта параметров образования упрочняющих фаз при микролегировании стали карбонитридообразующими элементами, предложенного нами ранее в работе [6].

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В основе математической модели лежит метод расчёта, базирующийся на физико-химических принципах, изложенных в работе [7] и использованных нами в работе [6]. Реакции выделения карбидов и нитридов из металла можно записать следующим образом:



Карбонитрид можно представить, как взаимный раствор соответствующего карбида и нитрида. Предполагая, что этот раствор является идеальным, можно записать систему уравнений:

$$K_1 = \frac{x_{\text{XN}}}{[X]f_{\text{X}}[N]f_{\text{N}}}, \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{x_{\text{XC}}}{[X]f_{\text{X}}[C]f_{\text{C}}}, \quad (4)$$

$$x_{\text{XN}} + x_{\text{XC}} = 1, \quad (5)$$

где K_1 — константа равновесия реакции (1), x_{XN} — доля нитрида в

карбонитриде, $[X]$ — равновесная с карбонитридом концентрация карбидообразующего элемента, f_x — коэффициент активности карбидообразующего элемента, $[N]$ — равновесная с карбонитридом концентрация азота, x_{xc} — доля карбида в карбонитриде, f_N — коэффициент активности азота, K_2 — константа равновесия реакции (2), $[C]$ — равновесная с карбонитридом концентрация углерода, f_C — коэффициент активности углерода.

Решение системы уравнений (3)–(5) позволяет определить равновесный с металлом состав карбонитридов и температуру их образования (температура входит в уравнения неявно, в виде зависящих от неё параметров). Константы равновесия K_1 и K_2 задаются как функции от температуры (6):

$$\lg K = A / T + B, \quad (6)$$

где A, B — эмпирические постоянные, T — температура [K].

Постоянные A и B рассчитываются из температурной зависимости изменения энергии Гиббса при протекании реакции выделения карбида или нитрида из раствора. Для этого рассчитываем по формуле (7) значения логарифма константы равновесия при двух различных температурах

$$\lg K = \frac{-\Delta G}{2,3RT}, \quad (7)$$

где ΔG — изменение энергии Гиббса при образовании карбида или нитрида в расплаве [Дж/моль], R — универсальная газовая постоянная [Дж/(моль·K)].

Подставив значения константы равновесия и температуры в уравнение (6) получаем систему, из которой находим A и B . Значение ΔG можно получить сложением изменений энергий Гиббса $\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3$ при следующих реакциях соответственно:

1. реакции образования соединения из нитридо- или карбидообразующего элемента и азота (для нитридов) или углерода (для карбидов)



2. реакции перехода нитридо- или карбидообразующего элемента в раствор

$$X_{(тв.)} = [\% X]_{(1\% \text{ в Fe})}; \quad (9)$$

3. реакции растворения азота или углерода

$$Y_{a(г. \text{ или } тв.)} = [\% Y]_{(1\% \text{ в Fe})}. \quad (10)$$

Вычитая из уравнения (8) уравнения (9) и (10) мы получаем уравнение эквивалентное уравнению (1) или (2):

$$[\% X] + [\% Y] = XN. \quad (11)$$

Результирующее изменение энергии Гиббса соответственно будет

$$\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 - \Delta G_3. \quad (12)$$

Значения коэффициентов активности находим по методу, предложенному в работе [6], используя параметры взаимодействия первого и второго порядка и данные о химическом составе стали. Параметры взаимодействия являются коэффициентами ряда Тейлора, в который можно разложить логарифм коэффициента активности компонента раствора вблизи точки, соответствующей чистому растворителю. Таким образом, через параметры взаимодействия коэффициент активности компонента рассчитывается по формуле:

$$\lg f_X^{\text{спл.}} = \sum_j e_X^j [\%j] + \sum_j r_X^j [\%j]^2, \quad (13)$$

где e_X^j и r_X^j — параметры взаимодействия соответственно первого и второго порядков, $[\%j]$ — процентное содержание компонентов сплава (легирующих элементов и примесей).

Логарифмируя уравнения (3) и (4) и подставляя в них выражения температурных зависимостей логарифмов констант равновесия K_1 и K_2 , согласно выражению (6), система основных уравнений задачи примет вид:

$$A_1 / T + \lg([X][N]) + \lg f_X + \lg f_N + B_1 = \lg x_{XN}, \quad (14)$$

$$A_2 / T + \lg([X][C]) + \lg f_X + \lg f_C + B_2 = \lg x_{XC}, \quad (15)$$

$$x_{XN} + x_{XC} = 1, \quad (16)$$

где A_1, B_1, A_2, B_2 — постоянные из выражения для температурной зависимости константы равновесия для реакции (1) и реакции (2) соответственно.

Ведём обозначения:

$$L_1 = \lg([X][N]) + \lg f_X + \lg f_N + B_1, \quad (17)$$

$$L_2 = \lg([X][C]) + \lg f_X + \lg f_C + B_2. \quad (18)$$

После подстановки выражения (17) в уравнение (14) и выражения (18) в уравнение (15) система основных уравнений задачи примет вид:

$$A_1 / T + L_1 = \lg x_{XN}, \quad (19)$$

$$A_2 / T + L_2 = \lg x_{\text{XC}}, \quad (20)$$

$$x_{\text{XN}} + x_{\text{XC}} = 1. \quad (21)$$

Исключим из полученной системы одну из неизвестных — T . Для этого умножим уравнение (19) на A_2/A_1 и вычтем из полученного выражения уравнение (20), получим:

$$\frac{A_2}{A_1} L_1 - L_2 = \frac{A_2}{A_1} \lg x_{\text{XN}} - \lg x_{\text{XC}}. \quad (22)$$

Подставляя в уравнение (22) значение x_{XN} из уравнения (21) после преобразования получаем:

$$x_{\text{XC}} = 10^{L_2 - L_1 A_2 / A_1} (1 - x_{\text{XC}})^{A_2 / A_1}. \quad (23)$$

Полученное уравнение (23) является трансцендентным и не имеет однозначного алгебраического решения относительно x_{XC} в общем виде, но может быть решено численно методом итераций. Определив значение x_{XC} из уравнения (23), значение x_{XN} находится из уравнения (21). Затем, исходя из уравнения (19) или (20) можно найти приблизительное значение температуры образования карбонитрида:

$$T = \frac{A_1}{\lg x_{\text{XN}} - L_1}. \quad (24)$$

Оценив в первом приближении по уравнению (24) температуру образования карбонитрида следует пересчитать значения коэффициентов активности и повторять вычисления до получения заданной точности. Температурная зависимость коэффициентов активности оценивалась на основе теории псевдорегулярных растворов по формуле:

$$\lg f_X^{\text{спл.}} = \frac{T_0}{T} \frac{\tau - T}{\tau - T_0} \lg f_{X(T_0)}^{\text{спл.}}, \quad (25)$$

где $f_X^{\text{спл.}}$ — коэффициент активности компонента X при температуре T , T_0 — температура, для которой изначально рассчитан коэффициент активности, T — температура металла, τ — параметр теории, который принимался приблизительно равным 7000, $\lg f_{X(T_0)}^{\text{спл.}}$ — коэффициент активности компонента X при температуре T_0 .

По мере выделения карбонитридов раствор обедняется карбонитридообразующими элементами, азотом и углеродом. Следовательно, состав твердого раствора изменяется, что приводит к изменению условий образования карбонитридов. Опираясь на описанный метод расчёта, нами была создана конечноразностная модель образо-

вания карбонитридов при охлаждении металла. Вычисления выполняются на каждом шаге расчёта для всех имеющихся в стали сильных карбонитридообразующих элементов. Сопряжено выполняется балансовый расчёт изменения состава твёрдого раствора. На каждом последующем шаге расчёта условия выделения карбонитридов отличаются, в частности, изменяются коэффициенты активности элементов. Применение указанного метода расчёта позволило учесть влияние выделения более высокотемпературных карбонитридов на равновесные температурные интервалы образования и составы более низкотемпературных.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже приведен пример расчета образования карбонитридов в стали 08Г2МФБ следующего химического состава: С — 0,07%, Mn — 1,47%, Si — 0,20%, S — 0,003%, P — 0,008%, Cr — 0,04%, Ni — 0,02%, Cu — 0,03%, Ti — 0,013%, Al — 0,034%, Nb — 0,064%, V — 0,065%, Mo — 0,19%, N — 0,006%, H — 0,00029%, Sn — 0,0006%, O — 0,0015%, Zr — 0,001%. В данной стали содержатся сильные карбонитридообразующие элементы: Nb, V, Ti и небольшие примеси Zr и N, что указывает на возможное выделение карбонитридов.

В таблицах 1 и 2 соответственно приведены параметры взаимодействия первого и второго порядков на основе данных работ [7–9] для температуры 1500°C (1773 К), использованные нами в расчётах. Неизвестные параметры взаимодействия приближённо оценивались как среднее арифметическое по отношению к параметрам для нескольких элементов аналогов [7]. Усреднение проводилось для параметров ε_i^j , так как они связаны с количеством атомов. Связь между параметрами e_i^j и ε_i^j определяется соотношениями:

$$\varepsilon_i^j = 230(M_j / M_1)e_i^j + [(M_1 - M_j) / M_1], \quad (26)$$

$$e_i^j = (M_1 / 230M_j)[\varepsilon_i^j + (M_j - M_1) / M_1], \quad (27)$$

где M_1 — молекулярная масса растворителя (в данном случае железа), M_j — молекулярная масса элемента j .

Кроме того, учитывались параметры взаимодействия второго порядка $r_N^{Cr,Ni} = -0,00008$ и $r_{Ti}^{Cr,Ni} = -0,0006$.

Расчёт температурных интервалов выделения и состава карбонитридов титана, ванадия, ниобия и циркония выполнен для случая медленного охлаждения стали, в предположении, что процесс идёт равновесно (без учёта кинетики).

Наиболее высокотемпературным в данной стали являлся карбонитрид Nb, который начинает выделяться при 1386°C. Состав первых карбонитридов $NbC_{0,38}N_{0,61}$.

ТАБЛИЦА 1. Параметры взаимодействия e_i^j первого порядка ($\times 100$).

Элемент i	Элемент j																	
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Ti	Al	Nb	V	Mo	N	H	Sn	O	Zr
N	14	-2,2	5,0	0,7	4,8	-5,1	1,1	0,9	-65	-3,0	-6,2	-9,9	-1,2	0	0	0,7	5,3	-68
C	15	-1,2	8,5	4,9	5,4	-2,6	1,3	1,7	-33	4,6	-6,4	-8,2	-0,8	12	71	4,4	-36	-93*
Ti	-133*	-	-	-12	-	2,3	-192	0	1,38	-	-	-	-	-191	-117	-	-192	-
Nb	-52	-	-	-5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-44	-65	-	-88	-
V	-36	-	4,4	-3,0	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-	-37	-63	0	-103	-
Zr	-140*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-437	0	-17	-	-

* Приблизительная оценка параметра через значения для элементов аналогов.

ТАБЛИЦА 2. Параметры взаимодействия r_i^j второго порядка ($\times 100$).

Элемент i	Элемент j									
	C	Si	P	Cr	Ni	Ti	Al	V	Sn	
N	-	-	0,00032	0,0006	0,00007	-	-	-	-	-
C	0,0074	0,0007	0,0041	-	-	-	-0,0007	0,0001	0,0002	
Ti	-	-	-	-0,0001	-0,0005	-0,001	-	-	-	
V	-	-0,0006	-	-	-	0	0	-0,0001	0	

На рисунке 1, *а* представлен график изменения в нём доли карбидной составляющей с понижением температуры, из которого видно, что по мере выделения в карбонитриде ниобия растёт доля углерода. Это связано с расходом азота на образование карбонитридов ниобия и титана. На графике наблюдается излом при 1223°C, наличие которого связано с началом выделения карбонитрида титана и расходом азота на его образование.

На рисунке 1, *б* приведен график изменения содержания Nb в твёрдом растворе при снижении температуры, из которого видно, что вначале выделение карбонитрида идёт более «интенсивно», что приводит к снижению содержания Nb в твёрдом растворе. Затем «интенсивность» выделения карбонитрида уменьшается. При охлаждении от 1124 до 976°C содержание Nb в твёрдом растворе практически не изменяется, что говорит об отсутствии выделения карбонитридов и связано с расходом к данному моменту значительной доли азота, когда оставшегося азота недостаточно для дальнейшего выделения карбонитрида. Выделение чистого карбида при столь высоких температурах термодинамически не выгодно. В период охлаждения от 976 до 850°C содержание Nb в твёрдом растворе уменьшается — выделяется его карбид. При низких температурах Nb оказывается связанным и образования его карбонитридов и карбидов практически не наблюдается.

На рисунке 2, *а* представлена диаграмма, показывающая массы карбидов и карбонитридов ниобия, приходящиеся на 1 кг металла, выделившиеся в различных температурных интервалах. Всего в 1 кг данной стали, согласно расчётам, после охлаждения имеется $\approx 0,72$ г карбидов и карбонитридов ниобия. Согласно диаграмме на рис. 2, *а*, из них 0,38 г (53%) выделились при температурах 1386–1286°C, 0,21 г (29%) — при 1286–1186°C, 0,097 г (13,5%) — при температурах 1186–1086°C (основное количество приходится на интервал 1186–1124°C). Более низкотемпературные карбиды выде-

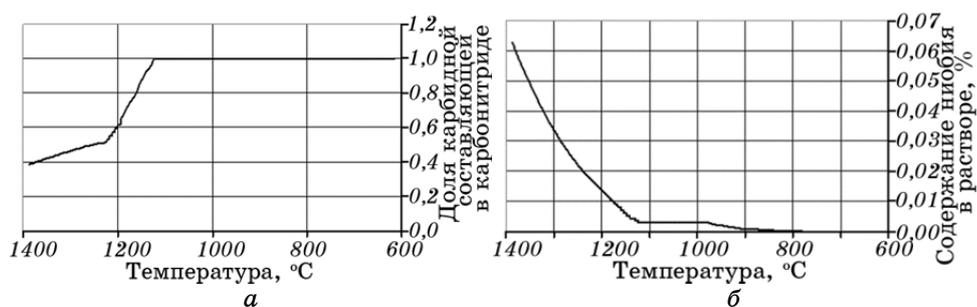


Рис. 1. Изменение доли карбидной составляющей в выделяющемся карбонитриде Nb (*а*) и содержания Nb в твёрдом растворе (*б*) по мере снижения температуры.

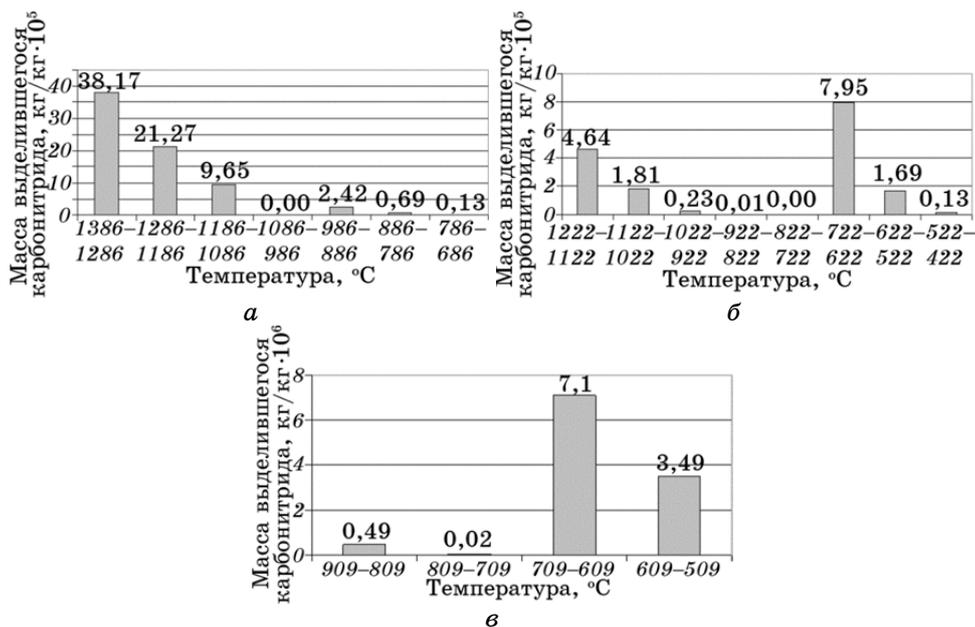


Рис. 2. Массы карбидов и карбонитридов в 1 кг металла, выделившиеся в различных температурных интервалах: ниобия (а), титана (б), циркония (в).

ляются при температурах ниже 976°С и составляют 4,5% от общего количества карбидов и карбонитридов ниобия.

Из сопоставления графика на рис. 1, а и диаграммы на рис. 2, а видно, что 53% выделившихся карбонитридов ниобия имеют состав от $NbC_{0,38}N_{0,61}$ до $NbC_{0,47}N_{0,52}$, 29% — от $NbC_{0,47}N_{0,52}$ до $NbC_{0,67}N_{0,32}$, 13,5% — от $NbC_{0,67}N_{0,32}$ до $NbC_{0,99}N_{0,01}$ и 4,5% — карбид ниобия. Следовательно, по составу карбонитрида ниобия можно оценить температуру его выделения.

Следующим выделяется карбонитрид титана. Его образование начинается ниже 1220°С. Выделяющаяся фаза имеет начальный состав $TiC_{0,0013}N_{0,9986}$. На рисунке 3, а отражено изменение состава карбонитрида титана при охлаждении металла. Доля углерода в карбонитриде растёт по мере его выделения, но до 910°С остаётся низкой. Ниже 702°С происходит выделение карбида титана. В период охлаждения от 910 до 702°С возможно выделение карбонитридов промежуточных составов. Количество таких карбонитридов незначительно (рис. 2, б), а содержание титана в твёрдом растворе убывает крайне мало (рис. 3, б).

Таким образом, соединения титана представляют собой либо практически чистый нитрид, выделившийся в высокотемпературной области, либо карбид, выделившийся ниже 700°С. Общее содержание соединений титана, выделившихся при охлаждении дан-

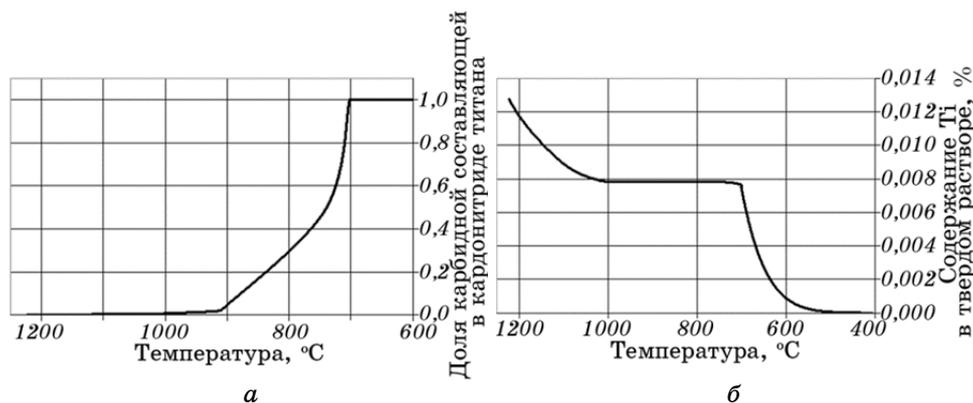


Рис. 3. Изменение доли карбидной составляющей в выделяющемся карбонитриде Ti (а) и содержания Ti в твёрдом растворе (б) по мере снижения температуры.

ной стали составляет примерно 0,165 г на 1 кг металла. Из них 0,067 г (40,6%) представляет карбонитрид титана с преобладанием нитридной составляющей состава от $\text{TiC}_{0,001}\text{N}_{0,998}$ до $\text{TiC}_{0,019}\text{N}_{0,988}$, выделившийся при температурах 1222–910 °C, 0,097 г/кг (59,4%) будет представлено TiC, выделившимся ниже 700 °C. Количество выделившихся карбонитридов переходного состава составит $9,95 \cdot 10^{-6}$ г/кг (0,006%).

Следующим при температурах ниже 909 °C начинается выделение карбонитрида циркония. Более низкая температура начала их выделения объясняется крайне малым (0,001%) содержанием циркония в стали. Согласно расчётам, в период охлаждения стали от 909 до 748 °C в выделяющемся карбонитриде преобладает нитридная составляющая. Состав его с понижением температуры изменяется от $\text{ZrC}_{0,005}\text{N}_{0,994}$ до $\text{ZrC}_{0,077}\text{N}_{0,922}$. При более низких температурах практически весь азот оказывается связанным, выделение его приостанавливается. При температурах ниже 653 °C выделяется карбид циркония. Изменение содержания Zr в твёрдом растворе в период охлаждения от 909 до 653 °C изменяется незначительно (от 0,001 до 0,00094%), что говорит о малом количестве выделяющегося карбонитрида. При температурах ниже 653 °C, количество циркония в твёрдом растворе убывает с понижением температуры, расходуясь на образования карбида. Ниже 452 °C цирконий оказывается связанным в виде карбида. Так как содержание Zr мало, то масса выделившихся его карбидов и нитридов незначительна и составляет около 11 мг на 1 кг стали. На рисунке 2, в представлена диаграмма, показывающая массы карбидов и карбонитридов циркония, приходящиеся на 1 кг металла, выделившиеся в различных температурных интервалах. Из диаграммы видно, что основная часть соедине-

ний циркония в стали указанного состава выделяется в виде карбида в ферритной области. Количества нитрида, выделяющегося в процессе превращения аустенита в феррит крайне малы (десятые миллиграмма на 1 кг металла).

Наиболее низкотемпературным является карбид ванадия. Нитриды и карбонитриды ванадия в указанных условиях не выделяются, так как к моменту начала выделения его карбида (ниже 514°C) весь азот уже связан в высокотемпературные нитриды и карбонитриды. Количество выделившегося карбида ванадия составит около 0,67 г/кг.

Как видно из диаграмм на рис. 2, количество выделяющихся за температурный интервал соединений одного и того же карбонитридообразующего элемента с изменением температуры изменяется не плавно, а убывает до малых значений при понижении температуры; затем при определенном её значении резко возрастает и затем вновь понижается. Такой характер изменения «интенсивности» выделения характерен в той или иной степени для всех приведенных карбонитридообразующих элементов и объясняется тем, что они образуют в стали фактически два типа соединений: карбонитрид с преобладанием нитридной составляющей (более высокотемпературный) и карбонитрид с преобладанием карбидной составляющей вплоть до практически чистого карбида (более низкотемпературный). Таким образом, второй максимум на этих диаграммах соответствует началу выделения более низкотемпературного соединения данного элемента на основе его карбида. Указанный характер выделения в стали двух карбонитридов одного элемента подтверждается данными работы [10].

В таблице 3 в качестве обобщения вышеизложенных результа-

ТАБЛИЦА 3. Составы, температурные интервалы выделения и масса выделяющихся в стали 08Г2МФБ карбонитридов и карбидов.

Состав	Температуры выделения, °С	Масса, г/кг	
		Отдельного соединения	Всех соединений данного элемента
NbC _{0,38} N _{0,61} -NbC _{0,99} N _{0,01}	1386-1124	0,687	0,719
NbC	< 976	0,032	
TiC _{0,0013} N _{0,9986} -TiC _{0,019} N _{0,988}	1222-910	0,067	0,164
TiC	< 700	0,097	
ZrC _{0,005} N _{0,994} -ZrC _{0,077} N _{0,922}	909-748	0,005	0,016
ZrC	< 653	0,011	
VC	< 514	0,670	0,670
Итого			1,569

тов, представлены составы, температурные интервалы выделения и количества выделяющихся в данной стали карбонитридов и карбидов. Как видно из приведенных данных, в 1 кг стали указанного состава в равновесных условиях при охлаждении до комнатной температуры будет содержаться $\cong 1,57$ г карбидных и нитридных фаз, в которых связан практически весь азот и карбонитридообразующие элементы.

4. ВЫВОДЫ

1. Построена термодинамическая модель, позволяющая прогнозировать процесс выделения карбонитридов из твёрдого раствора в комплексно микролегированных сталях при охлаждении металла, учитывающая взаимное влияние выделения карбонитридов одних элементов на процесс выделения других.

2. Предложенная модель позволяет рассчитать массы карбонитридов, выделяющихся при различных температурах и предсказать их состав и температуру выделения, что представляет интерес для оптимизации термической и термомеханической обработки сталей с карбонитридным упрочнением. Кроме того, она дает возможность объяснить наличие в стали карбонитридов различного состава, образованных одним и тем же элементом.

3. Показано, что наличие карбидных фаз в стали, содержание азота в которой теоретически должно приводить к образованию нитридов и карбонитридов с нитридным преобладанием и снижение температуры их выделения, обусловлено расходом азота на образование высокотемпературных нитридов и его распределением между несколькими карбонитридообразующими элементами, а также расходом этих элементов на образование карбонитридов в ходе их выделения и, тем самым, уходом их из твёрдого раствора.

4. Смоделирован процесс образования карбонитридов и карбидов в стали 08Г2МФБ. Установлена возможность образования двух типов соединений одних и тех же элементов: высокотемпературных карбонитрида ниобия состава $NbC_{0,38}N_{0,61}$ – $NbC_{0,99}N_{0,01}$, карбонитрида титана состава $TiC_{0,0013}N_{0,9986}$ – $TiC_{0,019}N_{0,988}$ и более низкотемпературных их соединений с преобладанием карбидной составляющей. Соединения Zr и V в данной стали представляют собой главным образом низкотемпературные карбиды.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ю. Матросов, Л. И. Эфрон, А. А. Кичкина, И. В. Лясоцкий, *МиТОМ*, № 3: 44 (2008).
2. В. И. Большаков, И. А. Монгайт, *Изв. вузов. Черная металлургия*, № 7: 102 (1983).

3. А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, Е. Л. Корзун, В. Ю. Мастепан, М. В. Самборский, *Современная электрометаллургия*, № 4: 3 (2003).
4. Ю. И. Матросов, Д. А. Литвиненко, С. А. Голованенко, *Сталь для магистральных трубопроводов* (Москва: Metallurgia: 1989).
5. А. І. Троцан, В. В. Каверинський, І. Л. Бродецький, *Металознавство та обробка металів*, № 2: 54 (2011).
6. А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий, *Сб. научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение»* (Днепропетровск: 2012), вып. 63, с. 40.
7. В. А. Григорян, А. Я. Стомахин, А. Г. Понаморенко, Л. Н. Белянчиков, Ю. И. Уточкин, Г. И. Котельников, О. И. Островский, *Физико-химические расчёты электросталеплавильных процессов* (Москва: Metallurgia: 1989).
8. G. K. Sigworth and J. F. Elliot, *Met. Sci.*, **8**: 298 (1974).
9. *Steelmaking Data Sourcebook. The 19th Committee in Steelmaking* (New York: Gordon and Breach Science Publishers: 1988).
10. И. И. Горбачев, В. В. Попов, А. Ю. Пасынков, *Физ. мет. металловед.*, **113**, № 7: 727 (2012).