

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ
УГЛЕРОДОВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ВЫПЛАВКИ
МАРГАНЦЕВЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ В РЕАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ
ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Анотація. Наведено результати комп'ютерного моделювання термодинаміки рівноважного стану в складній гетерогенній системі Mn-Si-Fe-Ca-Al-Mg-O-P-S-C стосовно виробництва сілікомарганцю в печах підвищеної потужності на базі даних «HSC 2.03» і «Tapp» фінського концерну «Outokumpu» і американської фірми «ESMicrowave Inc.». Показано, що в інтервалі температур 1600-1800 °С в чотирьохфазній системі «газ-метал-шлак-кокс» підвищення температури слабо впливає на рівноважний вміст CO, CO₂ і SiO₂ в газовій фазі, а в шлаковій фазі підвищення температури знижує концентрацію оксиду кремнію, а в металевій фазі збільшується концентрація Mn, Fe, P і Si і знижується вміст вуглецю.

Термодинамічними розрахунками встановлено вплив температури і витрати вуглецю на витяг Mn, Si і коефіцієнти їх розподілу. Статистична обробка отриманих даних підтверджує їх високу надійність і достовірність до коефіцієнтів кореляції 0,91-0,98. Для оптимізації змінних параметрів отримана штучна функція, яка описувала витяг марганцю, кремнію та мінімальний вміст фосфору в залежності від температури і змісту вуглецю.

Ключові слова: моделювання, термодинаміка, рівноважний стан, сілікомарганець, витяг елементів, оптимізація.

Аннотация. Приведены результаты компьютерного моделирования термодинамики равновесного состояния в сложной гетерогенной системе Mn-Si-Fe-Ca-Al-Mg-O-P-S-C применительно к производству силикомарганца в печах повышенной мощности на базе данных «HSC 2.03» и «TAPP» финского концерна «Outokumpu» и американской фирмы «E.S.Microwave Inc.». Показано, что в интервале температур 1600–1800 °С в четырехфазной системе «газ-металл-шлак-кокс» повышение температуры слабо влияет на равновесное содержание CO, CO₂ и SiO₂ в газовой фазе, а в шлаковой фазе повышение температуры снижает концентрацию оксида кремния, а в металлической фазе увеличивается концентрация Mn, Fe, P и Si и снижается содержание углерода.

Термодинамическими расчетами установлено влияние температуры и расхода углерода на извлечение Mn, Si и коэффициенты их распределения. Статистическая обработка полученных данных подтверждает их высокую надежность и достоверность к коэффициентам корреляции 0,91–0,98. Для оптимизации варьируемых параметров получена искусственная функция, описывающая извлечение марганца, кремния и минимальное содержание фосфора в зависимости от температуры и содержания углерода.

Ключевые слова: моделирование, термодинамика, равновесное состояние, силикомарганец, извлечение элементов, оптимизация.

Annotation. The results of computer simulation of the equilibrium state thermodynamics in a complex heterogeneous Mn-Si-Fe-Ca-Al-Mg-O-P-S-C system for the production of silicomanganese in high-capacity furnaces based on data "HSC 2.03" and "TAPP" Concern "Outokumpu" and the American company "ESMicrowave Inc.". It is shown that in the temperature range 1600-1800 oC in the four-phase system "gas-metal-slag-coke" the temperature increase has little effect on the equilibrium content of CO, CO₂ and SiO₂ in the gas phase, and in the slag phase the temperature increase

lowers the concentration of silicon oxide, and The concentration of Mn, Fe, P and Si increases in the metallic phase and the carbon content decreases.

Thermodynamic calculations have established the effect of temperature and carbon consumption on the extraction of Mn, Si and the coefficients of their distribution. Statistical processing of the obtained data confirms their high reliability and reliability to correlation coefficients of 0.91-0.98. To optimize the variable parameters, an artificial function is obtained that describes the extraction of manganese, silicon, and the minimum phosphorus content as a function of temperature and carbon content.

Keywords: *modeling, thermodynamics, equilibrium state, silicomanganese, extraction of elements, optimization.*

1. Постановка задачи исследования

Ферросиликомарганец (ДСТУ 3548-97) является одним из наиболее востребованных на отечественном и зарубежных рынках ферросплавной продукции [1]. Средний удельный расход ферросиликомарганца в мировой сталеплавильной промышленности постоянно увеличивается (с 9,1 кг/т стали в 2001г. до 11,4 кг/т в 2012г.) при снижении потребления высокоуглеродистого ферромарганца (ДСТУ 3547-98) [2] за этот период времени с 4,7 кг/т до 4,1 кг/т соответственно. При этом средний удельный расход всех видов ферросплавов повысился с 22,5 кг/т в 2002г. до 97,1 кг/т в 2012г., т.е. вырос на 20,4 %.

Производство ферросиликомарганца в Украине имеет экспортный характер из-за существенного превышения его объема по сравнению с потребностью сталеплавильной промышленности нашей страны. Это обуславливает необходимость постоянно совершенствовать технологию производства, снижать удельный расход шихтовых материалов и электроэнергии, повышать конкурентоспособность ферросиликомарганца.

2. Технология выплавки силикомарганца

Силикомарганец выплавляется непрерывным процессом [3, 4]. Шихта загружается в печь непрерывно самотеком по трубоотечкам из бункеров. Рабочие концы электродов, погруженные в шихту, находятся от подины на расстоянии 900–1200 мм. Давление газа под сводом составляет 2,8–5,0 Па при 750 °С, а температура газа в газоходе – не выше 300 °С. Допустимое содержание водорода в газе не выше 8 % и кислорода ≤ 1 %. Количество колошникового газа для печей типа РПЗ и РПГ до 8000 м³/ч. При пониженном содержании кремния в сплаве состав шихты корректируется добавкой кварцита с коксом, а в случае повышенной концентрации кремния – марганцевого концентрата с коксом. Выпускают сплав и шлак ковшевой разливкой на разливочной машине.

**3. Компьютерное исследование термодинамики процессов
совместного восстановления марганца, кремния и фосфора
из силикомарганцевых шихт***

Анализ информационного ресурса литературных данных по исследованию термодинамических реакций получения силикомарганца в рудовосстановительных электропечах свидетельствует, что эти работы были, как правило, посвящены изучению отдельных реакций или некоторой совокупности их без учета равновесного состояния сложной гетерогенной системы, состоящей в исходном состоянии из марганцеворудного сырья, кварцита, углеродистого восстановителя, флюса и превращающейся в ванне электропечи в продукты жидкие силикомарганец и шлак и газообразную фазу – колошниковый газ. По этим причинам сделанные в этих работах выводы в основном сводились к рекомендациям, а конкретнее: повышению температуры процесса, увеличению подводимой мощности, рациональному выбору основности шихты (шлака), оптимальному соотношению кокса оптимальному соотношению кокса к марганцевому сырью (агломерату, концентрату). Вместе с тем анализ результатов обобщающих исследований, выполненных в разное время, свидетельствует, что сделать однозначные рекомендации для промышленной практики выплавки силикомарганца весьма затруднительно.

В связи с этим в настоящей работе проведено компьютерное исследование термодинамики процессов восстановления получения ферросиликомарганца применительно к условиям его выплавки в рудовосстановительных печах.

В качестве исходных были выбраны шихтовые материалы, средний (модельный) состав которых приведен в табл. 1. Колоша шихты составлялась из марганцевого концентрата (990 кг), марганцевого агломерата (775 кг), кокса (431 кг), кварцита (386 кг) и доломита (46 кг) согласно усредненным данным. Состав колоши шихты, используемой в расчетах, представлен в табл. 2 из расчета на конечное содержание фосфора в металле 0,4 %.

*Исследования выполнены с участием докт. техн. наук, лауреата Госпремии Украины М.М.Гасика.

Таблица 1

Химический состав шихтовых компонентов в масс. % для компьютерного исследования влияния температуры и расхода кокса на распределение элементов между сплавом – шлаком – газовой фазой

Компонент	Агломерат АМН-2	Концентрат МНК1Б	Кварцит	Флюс	Кокс
MnO ₂		46,0			
MnO	56,0	16,8			
SiO ₂	23,5	15,4	98,5	1,2	15,0
Al ₂ O ₃	2,6	1,7	0,5	0,7	2,5
CaO	3,7	3,3	0,1	35,0	0,6
MgO	2,0	1,4		17,0	
Fe ₂ O ₃	3,4	2,1	0,2	0,2	
P	0,20	0,20		0,0006	
C	0,20	0,37		0,03	0,90
A ^c	0,30				76,0
V ^r					20
ППП				46,0	5

Таблица 2

Компонентный и химический состав колоши шихты для выплавки ферросиликомарганца

Наименование	MnO ₂	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P	S	C	Всего
Масса компонента	456	600	780	50	80	37	48	3,6	5,8	330	2390,4
Содержание, масс. %	19,07	25,10	32,63	2,09	3,35	1,55	2,00	0,15	0,24	13,8	

Расчет равновесия в сложной гетерогенной системе Mn–Si–Fe–Ca–Al–Mg–O–P–S–C проводили методом минимизации энергии Гиббса [5–7]. Исходные данные для расчетов были отобраны из термодинамических баз данных «HSC 2.03» и «TAPP 2.0» (1995). База данных «HSC» разработана финским концерном «Outokumpu», а «TAPP» – американской фирмой «E.S.Microware Inc.» Данные базы «HSC» вызываются неявно, так как программа рассчитывает энтальпию, энтропию и теплоемкость для всех соединений в исследуемой схеме, после чего минимизирует энергии Гиббса и определяет равновесные концентрации веществ в каждой из фаз для данного равновесия. Программы рассчитаны на персональный компьютер (486 и выше).

Для термодинамических функций был выбран следующий формат функции:

– теплоемкости:

$$c_p = A + B \cdot 10^{-3}T + C \cdot 10^5 T^{-2} + D \cdot 10^{-6} T^2, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

– энтальпии:

$$H^0(T) = H_f(298) + \int_{298}^T c_p(T) dT + \sum H_{trans}, \text{ Дж}/\text{моль};$$

– энтропии:

$$S^0(T) = S^0(298) + \int_{298}^T \frac{c_p(T)}{T} dT + \sum \frac{H_{trans}}{T_{tr}}, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

– энергии Гиббса:

$$G^0(T) = H^0(T) - T \cdot S^0(T), \text{ Дж/моль};$$

где A, B, C, D – коэффициенты, T – абсолютная температура в К, T_{tr} – температура(ы) фазовых превращений.

Для термодинамических расчетов равновесия были приняты следующие допущения. В первом варианте расчетов активности компонентов принимались равными единице (идеальный раствор). Во втором варианте использовались коэффициенты активности для шлаковой и металлической фаз. К сожалению, в литературе отсутствуют надежные данные о коэффициентах активности с многокомпонентных системах на основе марганца и кремния типа силикомарганца. Использование данных на основе бинарных систем в предварительных расчетах показало, что они не могут быть приняты, так как расчетное содержание марганца, кремния и углерода в металле может измениться на порядок, если не учитываются значения параметров взаимодействия более высоких параметров, или они учитываются некорректно.

Поскольку и расплав ферросиликомарганца, и шлак являются концентрированными растворами, к ним нельзя применять широко распространенные в металлургии значения параметров взаимодействия по Вагнеру [5], так как разложение коэффициента активности в ряд Тейлора вблизи точки разбавления становится бессмысленным. Более точным является метод тройных растворов замещения–внедрения, успешно применяемый для расчета активностей в нержавеющей сталях и высоколегированных сплавах [5]. Для ферросиликомарганца таких расчетов пока не сделано, однако данные об энергиях взаимодействия элементов в высокомарганцевых расплавах достаточно надежны [6]. Для того чтобы использовать имеющиеся значения, величины энергии взаимодействия парных и более высоких порядков по Редлиху-Кистеру в данной работе были пересчитаны в эффективные значения параметров взаимодействия Вагнера по методике [5, 6]. Такой метод дает возможность пользоваться традиционной формой уравнения для активности компонентов.

Для шлакового расплава выражения коэффициентов активности рассчитывали по модели регулярного раствора на основании данных об избыточной энергии Гиббса оксидов.

Формула А.Г.Пономаренко

$$a_i = N_i \left(\sum_{j=1}^k N_j \exp\left(-\frac{\epsilon_{ij}}{RT}\right) \right)^{-1}$$

для частичной активности компонентов в шлаке учитывает только конфигурационную энтропию смешения и не всегда дает правильные значения активности в широком диапазоне составов шлаков из-за неконтролируемости зависимости химического потенциала от уровня Ферми [8]. Ограничиваясь рассмотрением только жидкой фазы, в

настоящей работе не применяли учета вакансий и магнитных вкладов (для ферромагнитных фаз).

Концентрацией малых примесей пренебрегали. Величины некоторых эффективных параметров взаимодействия представлены в табл. 3, 4. Остальные параметры оценивали по литературным данным [4, 9].

Таблица 3

«Эффективные» параметры взаимодействия по данным Miettineny в Дж/моль (расплав силикомарганца модельного состава свыше 1400 К)

Элемент	$RT\ln\gamma_i^\infty$	$RT\varepsilon_i^i$	RTp_i^i
Mn	$13391 - 0,684T - 1,4207T\ln T$	$1030 - 0,978T$	$6355 + 0,489T$
Fe	$7570,7 + 19,842T - 3,21T\ln T$		
Si	$-120942 + 4,721T + 1,428T\ln T$	$381406 - 175,52T$	$-118991 + 488,3T$
Al	$-52049 - 26,136T$	$58576 + 123,96T$	$71128 - 204,03T$
C	$23009 - 15,13T$	$-128160 + 133T$	$113050 - 522,5T$
P	$-158076 + 19,857T + 0,0066T\ln T$	$-108226 + 126,31T$	$1580489 - 684,7T$
S	$-119346 + 150,72T - 13,513T\ln T$	$-120514 + 3,0,5T$	$-227509 + 72,07T$

Таблица 4

Некоторые «эффективные» парные параметры взаимодействия в расплавах ферросиликомарганца модельного состава

Элементы пары i – j	$RT\varepsilon_i^i = RT\varepsilon_j^j$	RTp_i^j	RTp_j^i
Mn – Si	$-287299 + 115,031T$	$191972 - 89,884T$	$300972 - 102,419T$
Mn – C	$-163819 + 63,646T$	$387248 - 206,5T$	$-235539 - 106,511T$
Mn – Al	126300		
Mn – S	$-231370 + 74,152T$		
Si – C	$58210 - 41,001T$	$958342 - 141,153T$	$2511035 - 1193,05T$
Si – Al	109400		
P – C	$31302 + 39,84T$	$683351 - 334,2T$	$806131 - 379,14T$
C – S	$147400 + 16,629T$	$294000 + 33,258T$	$294000 + 33,258T$
Al – C	81500		

В табл. 3, 4 и везде в расчетах γ_i^∞ – это параметр взаимодействия «нулевого» порядка, т.е. коэффициент активности в бесконечно разбавленном растворе, а ε_j^i и p_i^i – соответственно параметры взаимодействия 1-го и 2-го порядка. Множитель RT используется в современной термодинамике для расчета химических потенциалов и энергии Гиббса непосредственно. Приводимые в литературе значения параметров без RT практически уже не применяются, так как приближение Редлих-Кистера (регулярные растворы) гораздо более оправдано, чем разложение коэффициента активности в ряд Тейлора вблизи точки разбавления. Для расчета активности по уже имеющемуся равновесному составу параметры взаимодействия могут быть получены в виде $A + B/T$, разделив формулы в табл. 3, 4 (и далее) на RT.

Первоначальные расчеты были сделаны для колоши шихты (табл. 3, 4) в интервале температур 1600–1800 °С. На рис. 1 – 2 показаны результаты расчетов равновесия в четырехфазной системе «газ–металл–шлак–кокс». Равновесные концентрации соединений с учетом активностей (табл. 3, 4)

приведены в мольных процентах в пропорциональной или логарифмической шкале.

Повышение температуры слабо влияет на равновесное содержание CO , CO_2 и SO_2 в газовой фазе, но увеличивает почти на порядок долю SiO и паров марганца (с 1 до 10 % мол.) и магния (с 0,02 до 0,2 % мол.). В шлаке (рис. 1) увеличение температуры восстановления практически не влияет на концентрацию CaO , MgO и Al_2O_3 , снижает долю оксида кремния и увеличивает долю MnO (примерно в 1,1 раза). В металле рост температуры вызывает некоторое увеличение марганца, железа и фосфора, заметное увеличение кремния и снижение углерода (рис.3).

Таким образом, снижение доли SiO_2 в шлаке связано с восстановлением его до SiO и до кремния, в то время как мольная доля марганца увеличивается (в различной пропорции) во всех трех фазах. Это кажущееся противоречие объясняется изменениями молярной массы растворов при изменении температуры процесса.

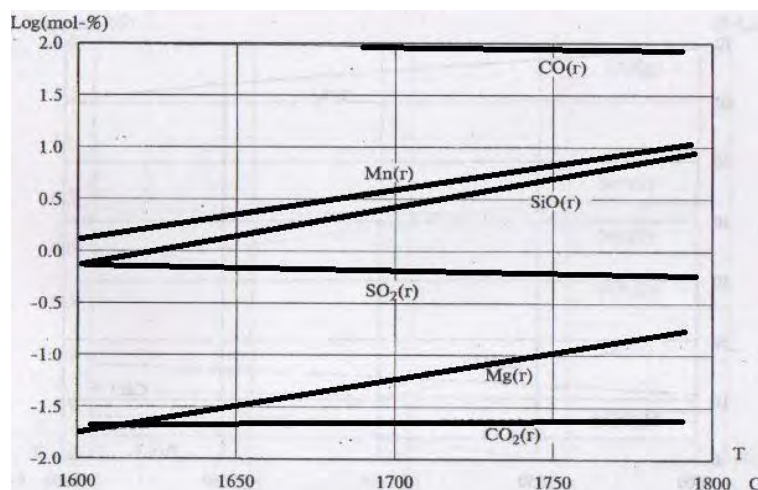


Рисунок 1 – Равновесный состав газовой фазы, % мол

Во втором варианте расчетов равновесие определяли при фиксированной температуре 1650 °C и изменяющемся количестве кокса в шихте. Если в предыдущем варианте количество углерода кокса составляло 330 кг (табл. 4), то здесь (при прочих равных условиях) оно варьировалось от 250 до 450 кг шагом 20 кг. Аналогичные рис. 3 – 5 результаты представлены на рис. 6 – 8 в зависимости от исходного количества углерода кокса (в молях). Увеличение расхода восстановителя (углерода) при постоянной температуре ведет к росту доли SiO и паров магния (как и в случае повышения температуры), но практически не влияет на долю паров марганца и SO_2 .

Содержание оксида кремния в шлаке в этом случае имеет выраженный максимум при 30–32 молях углерода (рис. 7), а доля MnO уменьшается с ростом расхода кокса. Молярная доля марганца в металле уменьшается (рис. 8) в отличие от предыдущего случая (рис. 5) при одновременном росте концентрации кремния и снижении содержания углерода.

Из полученных данных следует несколько теоретических закономерностей по влиянию температуры и расхода углерода на равновесное состояние компонентов. Например, из данных следует, что температура слабо влияет на содержание марганца в металле, а увеличение доли кокса в шихте существенно ее снижает.

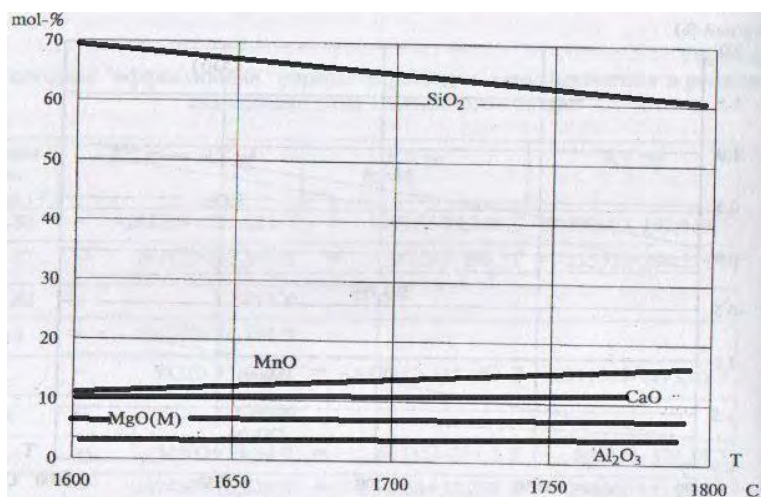


Рисунок 2 – Влияние температуры на равновесный состав шлаковой фазы (% мол.) при постоянном составе шихты (колоши)

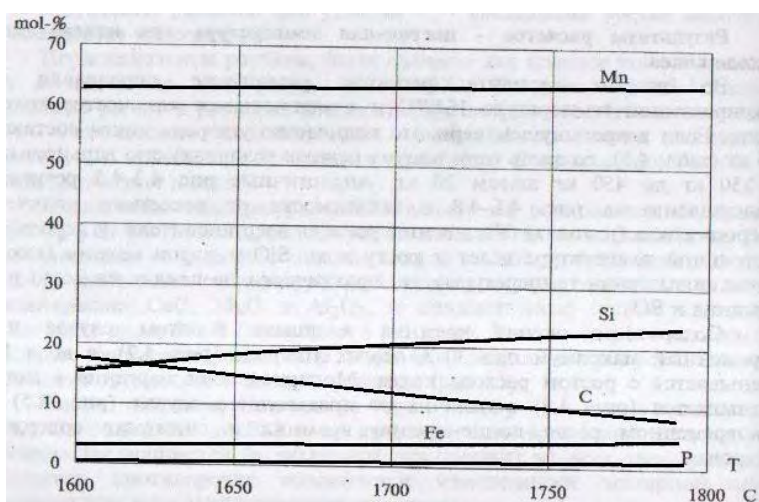


Рисунок 3 – Влияние температуры на равновесный состав металлической фазы (% мол.) при постоянном составе шихты (колоши)

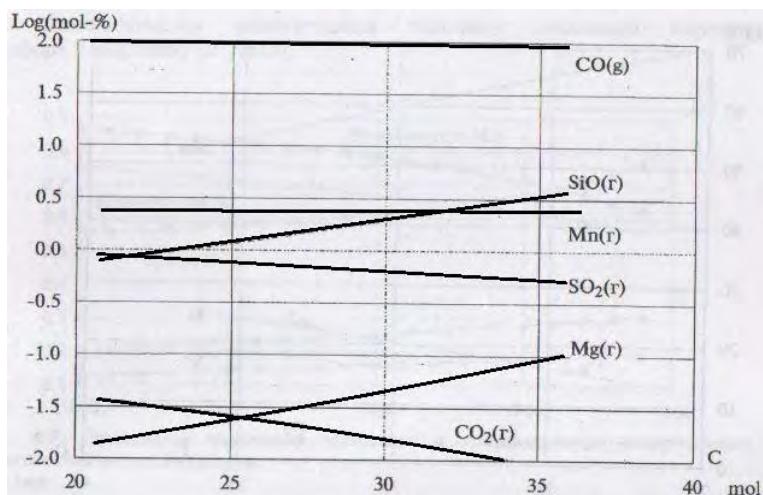


Рисунок 4 – Влияние изменяющегося количества кокса на равновесный состав газовой фазы (% мол.) при фиксированной температуре 1650 °С

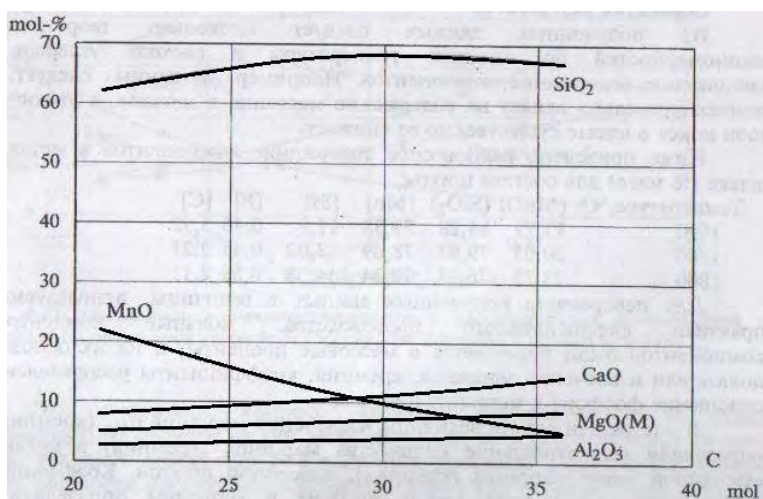


Рисунок 5 – Влияние изменяющегося количества кокса на равновесный состав шлаковой фазы (% мол.) при фиксированной температуре 1650 °С

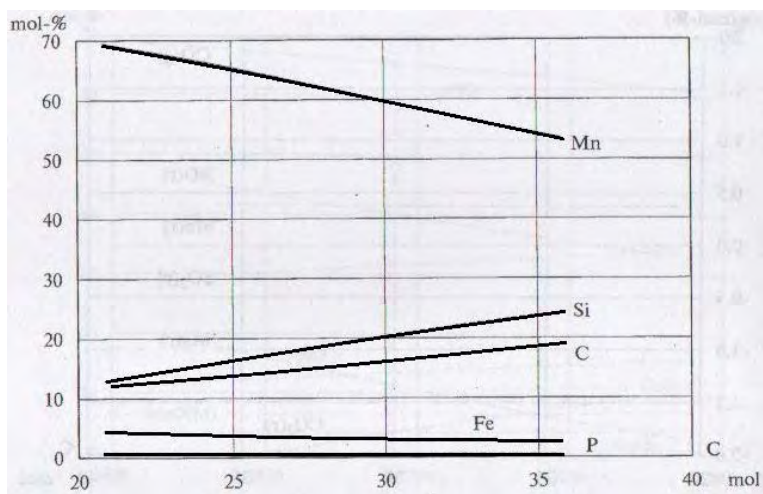


Рисунок 6 – Влияние изменяющегося количества кокса на равновесный состав металлической фазы (% мол.) при фиксированной температуре 1650 °С

Нижче приведено рівноважне содержание компонентів в металі і шлаку (% мас.) для складу шихти:

Температура, °С	(MnO)	(SiO ₂)	[Mn]	[Si]	[P]	[C]
1600	15,72	84,28	79,38	11,8	0,46	3,92
1700	20,03	79,97	78,69	13,02	0,48	3,31
1800	23,73	76,27	77,34	14,38	0,59	2,11

Для перерахунку отриманих даних в величини, використовувані в практиці ферросплавного виробництва, мольні концентрації компонентів були переведені в масові проценти, і на їх основі – в показателі вилучення марганцю, кремнію, коефіцієнти розподілу і відношення фосфору до марганцю в металі.

В нинішній роботі величини вилучення марганцю η_{Mn} (кремнію η_{Si}) визначали як відношення кількості марганцю (кремнію) в металі до сумарної маси марганцю (кремнію), внесенної шихтою. Коефіцієнти розподілу елементів між шлаком і металом визначали як відношення:

$$L_{Mn} = \frac{(\%MnO)}{[\%Mn]}, L_{Si}^{-1} = \frac{[\%Si]}{(\%SiO_2)}$$

Додатково розраховували величину масового відношення фосфору до марганцю $[P] / [Mn]$.

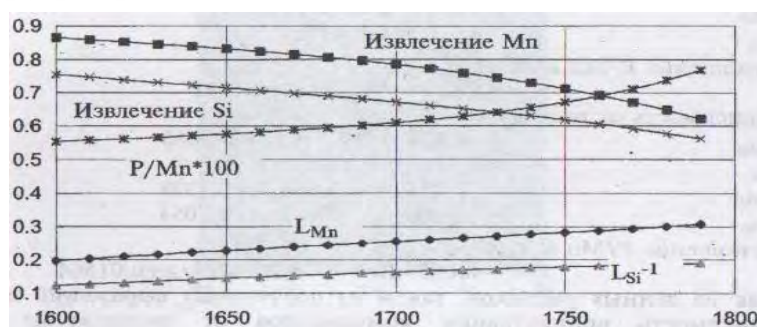


Рисунок 7 – Показатели извлечения элементов и коэффициентов распределения в зависимости от температуры

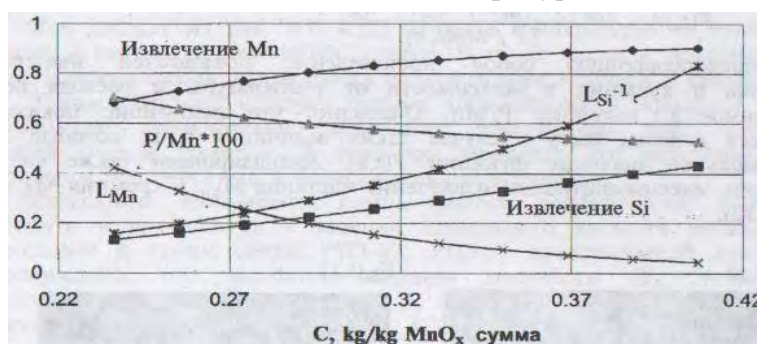


Рисунок 8 – Показатели извлечения элементов и коэффициентов распределения в зависимости от расхода углерода (кг/кг оксидов марганца в шихте) при 1650 °С

Ці показники, звичайно, є результатом чисто термодинамічного розрахунку, не враховуючого унос продуктів реакції із зони печі, градієнт температур або кінетику процесу. Тому

полученные закономерности следует рассматривать скорее как теоретические пределы, чем реальные значения.

Статистическая обработка данных на рис. 7 и 8 дает следующие выражения с коэффициентами корреляции 0,91–0,98:

Зависимость от температуры

$$\eta_{Mn} = -5,15 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 0,0163 \cdot t - 12,03$$

$$\eta_{Si} = -2 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 0,0057 \cdot t - 3,3346$$

$$L_{Mn} = 6 \cdot 10^{-4} \cdot t - 0,7093$$

$$L_{Si}^{-1} = 4 \cdot 10^{-4} \cdot t - 0,4362.$$

$$\text{Отношение P/Mn в металле} = 6 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 - 1,93 \cdot t + 0,1611.$$

Зависимость от расхода кокса

$$\eta_{Mn} = -6,934 \cdot x^2 + 5,7349 \cdot x - 0,2868$$

$$\eta_{Si} = 1,771 \cdot x - 0,2926$$

$$L_{Mn} = 13,354 \cdot x^2 - 10,694 \cdot x + 2,1928$$

$$L_{Si}^{-1} = 15,106 \cdot x^2 - 5,8663 \cdot x + 0,7054$$

Отношение P/Mn в металле =

$$6,655 \cdot 10^{-2} \cdot x^2 - 5,24 \cdot 10^{-2} \cdot x + 0,01564.$$

Как из данных рисунков, так и из полученных выражений следует, что зависимость концентрации компонентов от температуры (t) и содержания углерода (x) различна, поэтому ее сложно выразить каким-либо одним параметром. В настоящей работе для косвенной оценки оптимальности варьируемых параметров использовали искусственную функцию извлечения марганца и кремния и низкого содержания фосфора

$$F(t, x) = \frac{\eta_{Mn}(t) \cdot \eta_{Mn}(x) \cdot \eta_{Si}(t) \cdot \eta_{Si}(x)}{[P / Mn(t, x)]},$$

представляющую собой произведение показателей извлечения марганца и кремния в зависимости от температуры и расхода кокса, отнесенное к величине P/Mn. Очевидно, что наилучшие показатели процесса должны быть в случае таких величин t и x, которые дают максимальное значение функции F(t, x). Анализировали также частные функции, максимизирующие извлечение марганца M_{Mn} и кремния M_{Si} .

Результаты настоящего компьютерного исследования позволяют объяснить установленные в течение длительного времени оптимальной подводимой в ванны печей РПЗ-63, РПЗ-75 электрической мощности. Подтверждено, что высокие значения мощности ($P_{\phi} = 56-58$ МВт) превышают оптимальные (46–48 МВт), что, как следует из настоящего исследования, приводят к ухудшению ТЭП.

ВЫВОДЫ

Результаты выполненных исследований позволили более глубоко раскрыть механизм протекания восстановительных процессов в сложных гетерогенных системах шихтовых материалов и продуктов плавки производства силикомарганца в реальных условиях и установить количественное влияние варьируемых параметров – температуры и

количества углерода, на извлечение ведущих элементов – марганца и кремния, и их коэффициенты распределения, а также содержание фосфора в сплаве, и дали возможность теоретически объяснить установленные методом математической статистики оптимальные значения подводимой мощности для печей РПЗ-63, которые на 18–20 % ниже проектных (56–58 МВт).

ЛИТЕРАТУРА

1. Физикохимия и технология электроферросплавов: Учебник для вузов / Гасик М.И., Лякишев Н.П. – Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2005г. – 448 с.
2. Овчарук А.Н. Теоретические основы и технологии производства марганцевых ферросплавов углетермическим процессом. – Днепропетровск: «Системные технологии», 1997 – 105 с.
3. Гасик М.И. Марганец. М.: Металлургия, – 1994. – 608 с.
4. Величко Б.Ф., Гаврилов В.А., Гасик М.И., Грищенко С.Г., Коваль А.В., Овчарук А.Н. Металлургия марганца Украины. Киев: Техніка, –1996. – 472 с.
5. Miettinen J. Mathematical simulation of interdendritic solidification of low-alloyed and stainless steels. Acta Politechnica Scandinavica. 1992 – 81 p.
6. Srikath S., Jacob K.T. Thermodynamic consistency of the interaction parameter formalism Metall. Trans. 19B, 1988, 269–275.
7. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. М.: Металлургия, 1989 – 503 с.
8. Григорян В.А., Белянчиков Л.Я., Стомахин В.А. Термодинамика сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1982 – 216 с.
9. Schill Ingo Stahed istubution 2015/ Quo vadis. Развитие мирового распределения стали до 2015г. РЖМ. 2015. № 7.