

Ю.А. Бубликов, Г.А. Поляков, С.Н. Подгорный, С.Н. Селегей,
А.Н. Селегей

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ И СПОСОБОВ ЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛИ АЗОТОМ

Аннотация. Проанализированы существующие методы легирования азотом железо–углеродистых расплавов в промышленных условиях. Изучены механизмы ассимиляции азота металлическим расплавом в зависимости от вида применяемого азотоносителя и технологических факторов. Приведен принципиальный подход в составлении зависимостей позволяющих определить растворимость азота в металлическом расплаве на основании термодинамических величин и концентрации легирующих элементов.

Ключевые слова: азот, сталь, легирование, растворимость, нитриды.

Введение

В настоящее время металлурги уделяют особое внимание азоту, как перспективному легирующему элементу, для производства как коррозионностойких высокохромистых сталей так и низколегированных конструкционных сталей с карбонитридным упрочнением. При этом в первом случае азот вводят в качестве аустенитообразующего элемента, что позволяет экономить часть дорогостоящего никеля и заменить его на более доступный марганец. В то время как его применение в качестве микролегирующего элемента в низколегированных сталях с карбонитридным упрочнением позволяет снизить степень легированности такими элементами замещения как марганец, хром, никель при незначительном удорожании на ввод низких концентраций нитридообразующих металлов (титан, ванадий, ниобий) не превышающее сотых долей массового процента. В обоих случаях положительный эффект достигается за счёт значительного повышения прочностных свойств, при сохранении эксплуатационных характеристик.

Использование азота в качестве легирующего по сравнению с углеродом и другими упрочняющими элементами ограничено. Это

© Бубликов Ю.А., Поляков Г.А., Подгорный С.Н., Селегей С.Н., Селегей А.Н., 2016

связано с относительно большей технологической сложностью его введения в металл. Процесс может осуществляться либо твердыми высокоазотистыми материалами в процессе плавки или в ковше, либо из газовой фазы с применением внепечной обработки или методов специальной электрометаллургии. Схематически это отображено на рис. 1.



Рисунок 1 - Промышленные способы легирования стали азотом

Предпочтительность того или иного метода введения азота в жидкую сталь во многом определяется экономической целесообразностью, назначением и конечным содержанием азота в стали.

Анализ литературных данных и постановка проблемы

Методы специальной электрометаллургии применительно к производству азотсодержащих сталей можно классифицировать по величине давления газовой фазы в агрегатах, в которых происходят процессы легирования и получения слитка:

– при атмосферном давлении: продувка жидкого металла в ковше [1], вакуум и газокислородное обезуглероживание металла [2], электрошлаковый [3] плазменно–дуговой [4,5] и дуговой шлаковый переплав (ДШП) [6,7];

– при давлении ниже атмосферного: вакуумный дуговой (ВДП) [8] и плазменно–дуговой переплавы (ПДП) [4,5,8];

– при повышенном давлении (до 12МПа) – разливка под давлением [9], плазменно–дуговой переплав [4,5], электрошлаковый переплав [10] электрошлаковый обогрев жидкого металла под давлением (ЭШОД) [11], дуговой шлаковый переплав под давлением (ДШПД) [12] и индукционная плавка под давлением [9, 13].

Применение специальной электрометаллургии предусматривает использования дорогостоящего и относительно сложного оборудования, что находит применение только при производстве высоколегированных сталей и сплавов особо ответственного назначения, главным образом коррозионностойких, жаростойких и жаропрочных, в которых содержание азота может достигать ≥ 1 % мас. Эти экономические ограничения и область применения распространяются и на методы газо–, аргоно–, и вакуумкислородного рафинирования (ГКР, АКР и ВКР, соответственно [14–16]).

Агрегаты печь–ковш главным образом предназначены для внепечного рафинирования низколегированных сталей от серы и кислорода, доводки стали по химическому составу и температуре и в меньшей мере приспособлены для легирования металла азотом из газовой фазы. Их установка, безусловно, необходима в специализированных электросталеплавильных и конвертерных цехах, основной продукцией которых является непрерывнолитая заготовка. Данные о их использовании в литейных цехах в литературе отсутствуют. Соответственно выплавка низколегированных конструкционных сталей с карбонитридным упрочнением сегодня может быть реализована только на базе твердых высокоазотистых материалов, в качестве которых могут использоваться азотированные ферросплавы (табл. 1) и азотсодержащие вещества (карбамид, меламин, цианистые соединения и др.).

Одним из традиционных способов является применение азотированных ферросплавов, благодаря которому достигается:

- высокое и стабильное усвоение как азота, так и основных элементов базового ферросплава;
- возможность применения азотированных ферросплавов во всех действующих сталеплавильных цехах без какого либо дополнительного оборудования для ввода.

В работе [17] установлено, что при попадании твёрдых ферросплавов в жидкую сталь сначала происходит намораживание стальной корочки на поверхности кусков ферросплава, а затем плавление этого слоя и достижения тела ферросплава, усвоение которого в дальнейшем протекает по механизмам плавления и растворения.

Что касается первого из указанных процессов, то он зависит в первую очередь от теплопроводности ферросплава – чем больше теплопроводность, тем толще намороженный слой. Скорость же растворения ферросплава, по-видимому, определяется температурой его плавления и фракцией.

Таблица 1

Стандартные азотированные ферросплавы,
производимые в странах СНГ

Тип сплава	Нормативная документация	Химический состав, % мас.					Область применения
		Cr	Mn (V)	N	Si	C	
		не менее			не более		
Феррохром ФХН 100 ФХН 200 ФХН 400 ФХН 600	ГОСТ 4757-91	60 65 65 60	– – – –	1,0 2,0 4,0 6,0	1,0 1,0 1,0 1,0	0,06 0,06 0,06 0,03	Все хромистые стали с низким содержанием марганца
Ферромарганец ФМн–ПЛ ФМн–СП1 ФМн–СП2	ДСТУ 3547-97	– – –	80 78 78	1,5 4,0 4,0	2,0 2,0 2,0	0,5 0,5 0,5	Марганец содержащие стали
Марганец Мн87Н6 Мн89Н4 Мн91Н2 Мн92Н2	ГОСТ 6008-90	– – – –	87 89 91 92	6,0 4,0 2,0 6,0	1,8 1,8 1,8 1,8	0,2 0,2 0,2 0,2	
Ферросилико-марганец СМн7Н СМн5Н	ТУ-14-144-63-92		60 60	7,0 4,0	9–17 9–17	3,5 3,5	Низколегированные конструкционные, инструментальные стали
Феррованадий ФВдН2 ФВдН4 ФВдН6 ФВдН8 ФВдН10	ТУ-14-5-122-80	–	(34) (33) (33) (32) (32)	2,0 4,0 6,0 8,0 10	3,0 3,0 3,0 3,0 3,0	1,0 1,0 1,0 1,0 1,0	Низколегир констр с карбонитридным упрочнением

Цель и задачи исследования

Целью работы является определение рациональных способов введения азота как легирующего элемента в сталь в промышленных условиях Украины с сохранением высоких прочностных и эксплуатационных характеристик при условии снижения себестоимости конечного продукта.

В соответствии с указанной целью были поставлены и решены следующие задачи:

- обоснована перспективность введения азота как легирующего элемента;
- рассмотрены основные способы введения азота в расплав для обеспечения необходимых характеристик;
- выявлены аналитические зависимости, позволяющие определить количественные и качественные показатели ввода азота;
- рекомендованы наиболее рациональные технологии производства азотосодержащих сталей с учетом конкретных условий.

Применение азотсодержащих материалов для легирования сталей

Теплофизические свойства азотированных ферросплавов таковы, что обеспечивают сравнительно быстрое их усвоение металлической ванной. Так они обладают пониженной теплопроводностью из-за пористой структуры и имеют невысокую температуру плавления из-за высокого содержания азота. Однако это не обеспечивает полное усвоение азота металлической ванной.

Механизм перехода азота из ферросплавов, где он находится в виде нитридов, в жидкий расплав может осуществляться после диссоциации либо непосредственно в металлическую фазу, либо с преимущественным образованием газовой фазы и дальнейшей ассимиляцией ее металлом по реакции (1). Можно предположить, что первый механизм легирования металлической ванны азотом обеспечивает более полное его усвоение металлической ванной, в то время как растворимость образовавшегося газообразного азота зависит от многих кинетических факторов и редко достигает больших величин.

Растворение азота в стали любого химического состава через газовую фазу описывается реакцией:



Константа равновесия которой имеет вид:

$$K_{(1)} = \frac{a_N}{P_{N_2}^{1/2}} = \frac{[N] \cdot f_N}{P_{N_2}^{1/2}}, \quad (2)$$

где a_N – активность азота в стали;

P_{N_2} – парциальное давление азота;

$[N]$ – равновесное содержание азота в стали;

f_N – коэффициент активности азота в стали.

В расчетах приняли температурную зависимость константы равновесия для чистого железа, полученную Пельке и Эллиотом [18]:

$$\lg K_N^{Fe} = -\frac{188}{T} - 1,25. \quad (3)$$

По известному уравнению Вагнера [19] коэффициент активности азота при постоянной температуре является функцией концентрации легирующих элементов, математическое выражение которой описывается рядом Тейлора:

$$\lg f_N = \sum_{i=1}^{i=n} e_N^i [\%i] + \sum_{i=1}^{i=n} r_N^i [\%i]^2 + \sum_{i=1}^{i=n} q_N^i [\%i]^3 + \dots + \sum_{i=1}^{i=n} m_N^i [\%i]^n, \quad (4)$$

где $[\%i]$ – концентрация i -го элемента в стали;

e_N^i, r_N^i, q_N^i – параметры взаимодействия азот-легирующий элемент первого, второго, третьего порядков при $t = \text{const}$.

Многочисленными работами [4, 20–22 и др.] показано, что для низколегированных сталей сходимость ряда (4) обеспечивается уже первым слагаемым, т.е. с учетом параметров взаимодействия только первого порядка, численные значения которых по обобщенным данным [22,23] приведены в табл. 2. В этом случае из (2)–(4) в общем виде получим:

$$\lg [N] = -\frac{188}{T} - 1,25 - \sum_{i=1}^{i=n} e_N^i [\%i] + \frac{1}{2} \lg P_{N_2}. \quad (5)$$

Таблица 2

Значения параметров взаимодействия первого порядка (e_N^i)

при 1873 К

Элемент	C	Ni	Si	Mn	Cr	Nb	Al	V	Ti
e_N^i	0,130	0,010	0,047	-0,020	-0,047	-0,065	-0,084	-0,10	-0,63

Для легированных и высоколегированных сталей, в которых содержание основных легирующих элементов превышает 10 %, необходимо учитывать не только параметры взаимодействия первого, второго и третьего порядка, но и их температурные зависимости. Это позволяет значительно повысить точность расчетов. Например, для хрома [24] найдены зависимости параметров взаимодействия трех порядков в широком диапазоне температур. Эти зависимости представлены уравнениями:

$$e_N^{Cr} = \frac{187}{T} - 0,058 \quad (6)$$

$$r_N^{Cr} = \frac{2,21}{T} - 0,0012 \quad (7)$$

$$q_N^{Cr} = \frac{1,32 \cdot 10^{-2}}{T} + 6,5 \cdot 10^{-6} \quad (8)$$

Из табл. 2 видно, что все нитридообразующие элементы, начиная от марганца, имеют отрицательную величину параметра взаимодействия, и как следует из выражения (5), увеличивают растворимость азота в жидкой стали, что иллюстрируется рис. 2 построенным для бинарных систем Fe–Me.

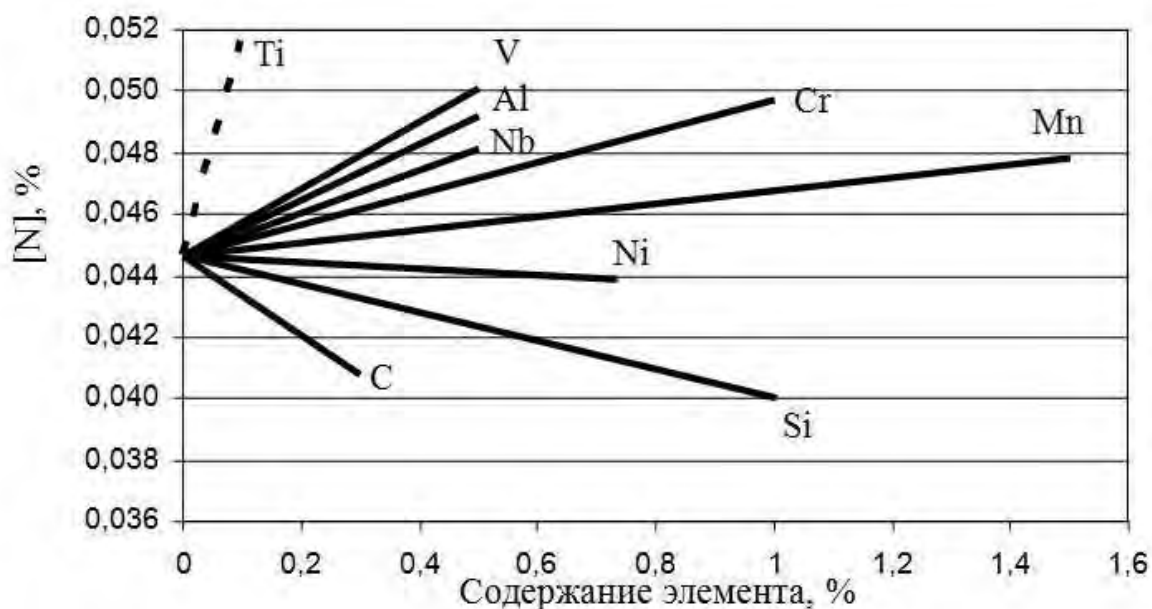


Рисунок 2 - Растворимость азота в бинарных системах Fe–Me_i при 1873 К

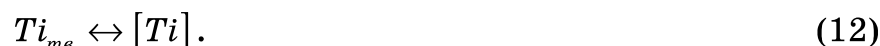
Однако это некорректно по отношению к элементам, которые образуют нитриды уже в жидкой стали например титану, который

даже при относительно малой концентрации в стали образует нитрид TiN, термодинамически устойчивый при температурах, существенно превышающих реальные температуры плавки. Соответственно в системах железо-титан-азот растворимость последнего будет определяться не только реакцией (1), а и равновесием реакции образования-диссоциации нитрида:



$$K_{(9)} = \frac{1}{a_{Ti} \cdot a_N} = \frac{1}{[Ti] \cdot [N] \cdot f_N}, \quad (10)$$

Численное значение константы $K_{(9)}$ для тройной системы определяли из табличных данных [25] для реакций (1), (11) и (12)



В соответствии с законом Гесса имеем:

$$\lg K_{(9)} = \lg K_{(11)} - \lg K_{(1)} - \lg K_{(12)}. \quad (13)$$

С учётом параметров взаимодействия первого порядка после несложных алгебраических преобразований даёт выражение для расчета равновесной концентрации азота в стали с титаном:

$$\begin{aligned} \lg [N] = & -\frac{19772}{T} + 6,4 - 0,13[C] - 0,047[Si] + 0,02[Mn] + 0,028[Al] + \\ & + 0,047[Cr] + 0,53[Ti] - \lg [Ti] \end{aligned} \quad (14)$$

Представленные на рис. 3 результаты расчетов по уравнениям (5) и (14) показывают, что при остаточном содержании титана $\geq 0,002\%$ мас. в низколегированных сталях с содержанием углерода 0,08–0,025%, кремния 0,9–0,4% и марганца 0,5–1,2% (стали 10САТЮ и 20ГЛ) растворимость азота в расплаве контролируется реакцией (9). Это обуславливает возможность образования нитридов титана в жидкой стали в области выше граничных кривых.

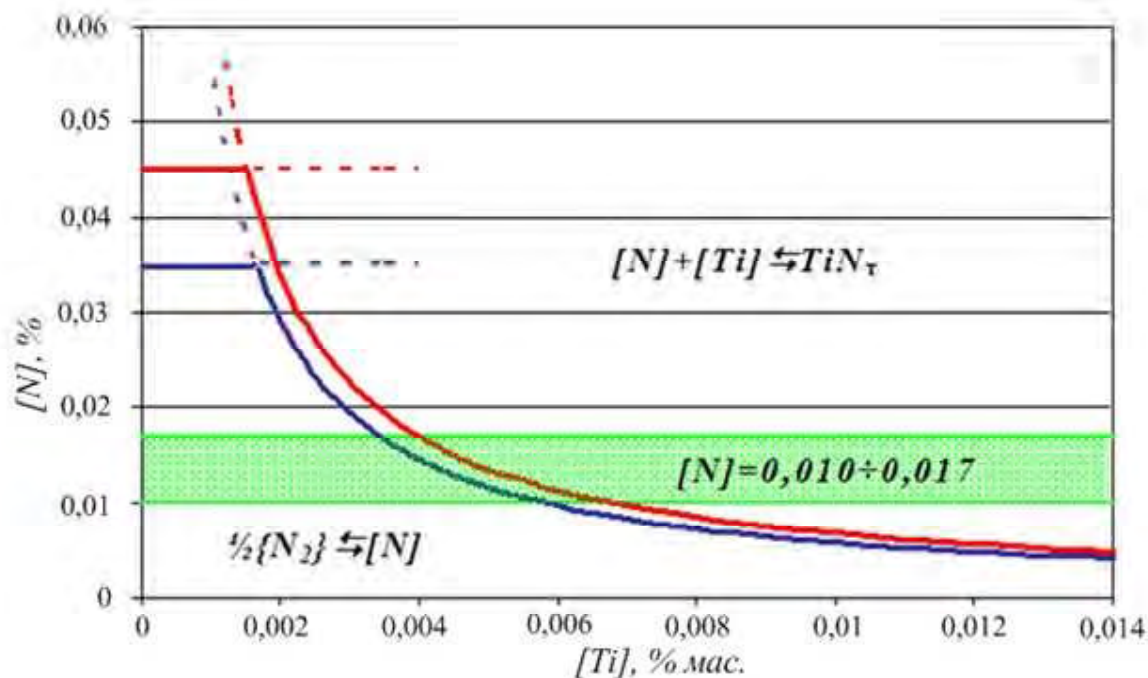


Рисунок 3 - Взаимодействие азота с титаном
в жидкой стали при 1873 К:

- сталь марки 10САТЮ — сталь марки 20ГЛ
■ — реальные содержания азота в сталях
с карбонитридным упрочнением

На усвоение азота металлической ванной большое значение имеет состав металлического расплава и ряд технологических факторов, к которым относятся:

- температура процесса легирования стали азотом;
- степень насыщенности стали азотом относительно достижения растворимости;
- теплофизические свойства и состав ферросплавов;
- интенсивность перемешивания.

Процессы получения азотированных ферросплавов связаны с необходимостью дополнительного металлургического передела, включающем измельчение, азотирование и спекание, что приводит к значительному удорожанию материала и соответственно стали.

Производство всех представленных в табл. 1 ферросплавов на территории постсоветского пространства осуществлялось в условиях Запорожского (Украина), Аксузского (Казахстан), Челябинского (Россия) и Зестафонского (Грузия) ферросплавных заводов. Однако с сере-

дины 90-х годов и сегодня поставляется главным образом только за счет импорта из КНР.

В последнее время появились публикации о производстве азотированных ферросплавов и нитридов промышленной чистоты методом СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Сущность этого метода [26] заключается в иницировании нитридообразования с помощью локального нагрева участка шихты, в состав которой входят высокоазотистые органические добавки, а затем, благодаря высокому тепловому эффекту процесса, он распространяется самопроизвольно во всем объеме шихты. Метод СВС подобен алюмотермическому методу производства чистых металлов и ферросплавов в том числе и азотированных, но аппаратурно значительно сложнее и пока находит ограниченное применение.

Более доступный газообразный азот, которым продувают высоколегированные железоуглеродистые расплавы в конверторах с донным (ГКР) и боковым (АОД) дутьем. Как показали исследования автора [27] при производстве стали марки J4 (аналог 05X15AG9HD2), как наиболее распространенной среди коррозионностойких хромомарганцевых сталей в Китае, применение газообразного азота в восстановительном периоде процесса ГКР позволяет гарантированно получить его содержание 0,12–0,14 %, что соответствует требованиям стандарта. Однако, в связи с низкой эффективностью его использования и необходимости организации глубинной продувки в специальных агрегатах возможности использования газообразного азота ограничены, а его применение экономически целесообразно лишь при производстве низкоуглеродистых высоколегированных сталей в специальных агрегатах.

Возможность применения альтернативных азотоносителей для легирования стали

При отсутствии в Украине производства азотированных ферросплавов и необходимости больших затрат на обеспечение прямого легирования азотом из газовой фазы возникает потребность в разработке азотсодержащих материалов, которые при производстве углеродистых и низколегированных конструкционных сталей с карбонитридным упрочнением удовлетворяли бы следующим условиям:

- относительно недорогие и простые в производстве;
- не требующие дополнительного оборудования для ввода в

процессе выплавки или внепечной обработке;

- обеспечивающие стабильное усвоение азота;
- организация их производства возможна непосредственно в

условиях сталеплавильного цеха.

Наиболее полно эти требованиям отвечают известные азотсодержащие лигатуры, получаемые совместным окускованием порошковых ферросплавов с недефицитными и относительно недорогими органическими и минеральными веществами. Например, патент «Лигатура для обработки стали» [28] предусматривает тщательное смешение мелкодробленого материала (≤ 2 мм) базового ферросплава с карбамидом и жидким стеклом дальнейшее брикетирование смеси под давлением не менее 10 МПа с последующей длительной сушкой брикетов.

К недостаткам этого метода относится необходимость мелкого дробления ферросплава, наличие балластной связки (до 10 % жидкого стекла) и длительное смешение для равномерного обволакивания мелких частиц ферросплава, а также создание специального производства по брикетированию смеси. К технологическим недостаткам применения такой лигатуры следует отнести наличие в ней только одного азотсодержащего вещества, что определяет его быструю диссоциацию в небольшом интервале температур при легировании стали и, соответственно, короткий промежуток времени контакта активного газообразного азота с жидким металлом. Это определяет относительно низкое его усвоение сталью, как правило, не превышающее 25 %.

Авторами патента на полезную модель [29] предложена замена карбамида на меламин с более высокой температурой разложения. Изобретение носит весьма перспективный характер, но использование предложенной азотсодержащей лигатуры ограничивается стоимостью меламина, как азотоносителя. Это связано прежде всего с тем, что сырьем для производства меламина является карбамид, поэтому стоимость его, как конечного продукта пиролиза мочевины при высоких давлениях, в 5 раз превышает стоимость более доступного карбамида. Кроме того, применение портландцемента (~8 %) в качестве связующего базового ферросплава с азотоносителем негативно сказывается на шлаковом режиме восстановительного периода плавки при дополнительном внесении серы из связующего.

Авторами работы [30] предложено в качестве связки, цемент-

рующей базовый ферросплав, целесообразнее использовать сам азотсодержащий материал – карбамид, имеющий температуру плавления 132,7°C. Технология предусматривает более крупное дробление ферросплава (≤ 20 мм), его смешение с карбамидом при комнатной температуре, подогрев во вращающемся барабане до температуры, превышающей температуру плавления карбамида не более чем на 5–10 °С и разливку двухфазной системы (жидкий карбамид и твердый ферросплав) в плоские изложницы глубиной ~ 100 мм. При 20 % карбамида в смеси получают весьма прочные куски лигатуры ($\sigma_{\text{раз-руш.}} \geq 4$ МПа) с содержанием азота ~ 6 % мас., которые транспортируются практически без образования мелочи и удобны для легирования стальной ванны в печи или ковше при выпуске. Однако степень усвоения азота из такой азотсодержащей композиции (АЛК) остается на одном уровне с брикетированной лигатурой.

В работе предложено [31] в состав композиции вводить два азотсодержащих материала, обладающих существенной разницей температур диссоциации. Так, например, карбамид начинает разлагаться с образованием аммиака и атомарного азота при температуре ≥ 150 °С, а натриевая селитра – при 380 °С. Это обеспечивает более продолжительный период разложения связки, соответственно, более длительный контакт металла с газообразным азотом и более полное его усвоение.

Дробленный до фракции – 20 мм углеродистый ферромарганец ФМн78 (80 % мас.) смешивали с карбамидом (10 % мас.) и натриевой селитрой (10 % мас.) и нагревали по описанной выше технологии до температуры 135–145°C. При этом расплавляется только карбамид, но 10% жидкой фазы при относительно крупных частицах ферросплава оказывается достаточно для их сцепления. По прочности такая композиция практически не уступает чисто карбамидной, но усвоение из нее азота оказалось выше на 5–7 % и достигало 32–35 %.

В отличие от брикетированной лигатуры производство разработанной азотсодержащей легирующей композиции (АЛК) не требует сложного оборудования и может быть реализовано непосредственно в условиях сталеплавильного цеха в смесителе, оборудованном газовой горелкой для подогрева смеси до указанных температур.

Применение материалов на базе органических азотоносителей (карбамид, натриевая селитра, меламин и др.) является наиболее ра-

циональным при производстве низколегированных конструкционных сталей с карбонитридным упрочнением в которых содержание азота не превышает 0,016 % мас., а учитывая наличие процессов ассимиляции азота жидким металлом в процессе выплавки возникает необходимость его дополнительного ввода на 0,004–0,010 % мас. в зависимости от способа выплавки и конструкции применяемого плавильного агрегата.

Применение результатов исследования введения азота в легированные стали и перспектива данного способа

Учитывая актуальность вопроса, авторы считают, что проблематика статьи указывает на необходимость дальнейших исследований и требует инновационных разработок при производстве сталей нового поколения. Материалы статьи могут быть полезны при производстве вагонного литья и других, не менее важных металлоконструкций. Исследования, проведенные в работе, учитывая ссылки на литературу являются продолжением соответствующей тематики и требует дальнейшего всестороннего развития.

Выводы

1. Проведенный глубокий обзор металлургических способов и приёмов ввода азота в жидкие железо–углеродистые расплавы позволил их систематизировать в зависимости от аппаратного обеспечения и технологических особенностей процесса, что позволило выделить основные рекомендации по обеспечению оборудованием в тех или иных производственных условиях.

2. Изучены механизмы ассимиляции азота металлическим расплавом в зависимости от вида применяемого азотоносителя и технологических факторов. Это дало возможность определять наиболее рациональный вид материала, при помощи которого вводится азот как легирующий элемент.

3. Представлен принципиальный подход в составлении зависимостей позволяющих определить растворимость азота в металлическом расплаве на основании термодинамических величин и концентрации легирующих элементов. Параметры растворимости азота могут быть использованы при предварительном расчете сырьевой базы и экономической целесообразности процесса легирования.

4. Показано, что для производства легированных низкоуглеродистых коррозионностойких сталей наиболее целесообразно приме-

нять продувку металла газообразным азотом, в то время как микролегирование низколегированных конструкционных сталей с карбонитридным упрочнением в отсутствие в Украине производства стандартных азотированных ферросплавов, наиболее рационально применение нетрадиционных азотсодержащих лигатур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Легирование стали газообразным азотом [Текст] / А. И. Пастухов, С. К. Дземьян, Л. А. Смирнов, Ю. А. Дерябин. // В сб. «Производство стали», Свердловск. – 1972. – труды Уральского НИИ черных металлов. – Т.16. – С.108–119.
2. Выплавка высокоазотистых хромоникельмарганцевых сталей методом газокислородного рафинирования [Текст] / В.А. Лейбензон, С. С. Казаков, Ю. В. Садовник и др. // Сталь. – 1999. – №8. – С.18–20.
3. Легирование азотом из газовой фазы в процессе ЭШП [Текст] / А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, Е. Л. Корзун и др. // Современная электрометаллургия. – 2003. – №4. – С.3–8.
4. Григоренко Г.М. Водород и азот в металлах при плазменной плавке [Текст] / Г. М. Григоренко, Ю. М. Помарин. – Киев: Наукова думка. 1989. – 200 с.
5. Измайлов В. А. К вопросу о растворимости азота в железе при плазменно-дуговом переплаве [Текст] / В. А. Измайлов, В. А. Истомина, А. В. Измайлов // Электрометаллургия. – 2004. – №1– С.3–8.
6. Процессы азотирования при дуговом шлаковом переплаве [Текст] / Ю. Е. Патон, Б. И. Медовар, Г. М. Григоренко и др. // Проблемы спец. электрометаллургии. – 1991. – №3. – С.14–16.
7. Готин В. Н. Вакуумный дуговой переплав стали и сплавов с регламентированным содержанием азота [Текст] / В. Н. Готин, А. Г. Шалимов // Сталь. – 1993. – №11. – С.32–35.
8. Кац Я.Л. Взаимодействие азота с металлическими расплавами при вакуум-плазменном нагреве. Часть 1. [Текст] / Я. Л. Кац, А. В. Лактионов, Г. Н. Огороков // Проблемы спец. электрометаллургии. – 1990. – №3. – С.82–87.
9. Рашев Ц. Производство легированной стали / Ц. Рашев. – М.: Metallurgia, 1981. – 248с.
10. Митчелл А. Электрошлаковый переплав высокоазотистых сталей [Текст] / А. Митчелл, Х. Фредериксон // Проблемы спец. электрометаллургии. – 2005. – №1. – С.4–11.
11. О месте электрошлаковой технологии в производстве сверхазотистых сталей [Текст] / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, В. Я. Саенко, В. А. Тихонов // Проблемы спец. электрометаллургии. – 1990. – №3. – Р.4–13.
12. Патон Б. Е. Азотирование жидкого металла азотом из газовой фазы при дуговом шлаковом переплаве под давлением / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, В. К. Лебедев и др. [Текст] // Проблемы спец. электрометаллургии. – 1990. – №3. – С.14–18.
13. Получение высокоазотистых сталей и их свойства [Текст] / Б. Е. Патон, В. И. Лакомский, Г. Ф. Торхов, В. А. Слышанкова // Проблемы спец. электрометаллургии. – 1975. – №1. – С.18–20.
14. Выплавка в конвертере азотсодержащих нержавеющей сталей легированных газообразным азотом [Текст] / А. А. Минаков, Ю. В. Садовник, Ю. А. Нефедов и др. // Бюллетень «Черметинформация». – 1983. – №10. – С.31–33.
15. Валерс Ф. Й. Производство коррозионностойких сталей фирмой KRUPP THYSSEN NIROSTA [Текст] / Ф. Й. Валерс, М. Вальтер, Х. Церхер // Черные металлы. – 1999. – №2. – С.13–18

16. Новый завод по производству коррозионной стали фирмы UGINE & ALZ : (Обзор проекта после года эксплуатации) [Текст] / Й. Штайнц, С. Димитров, М. Хиблер и др. // «Черные металлы». – 2004. – №5. – С.73–77
17. Оффенгенден А. М. К вопросу о кинетике растворения ферросплавов в жидкой стали [Текст] / А. М. Оффенгенден, В. Н. Явойский. // В сб.: Тр. МИСиС. – 48 : Теория и технология новых процессов в производстве стали– М.: Металлургия, 1968. – С.151–155.
18. Pehlke R. D. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys.– Thermodynamics [Текст] / R. D. Pehlke, J.F. Elliot. Trans. Met. Soc. ASME, 1960, v.216, p. 1088–1101.
19. Вагнер Г. Термодинамика сплавов [Текст] / Г. Вагнер – М.: Металлургиздат, 1957. – 194с.
20. Помарин Ю. М. Вплив газів на структуру та властивості металів і сплавів: підруч [Текст] : [для студ. вищ. навч. зал.] / Ю. М. Помарин, О. М. Бялік, Г. М. Григоренко. – К.: НТУУ «КПІ», 2007. – 128с.
21. Линчевский Б. В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами [Текст] / Б. В. Линчевский. – М.: Металлургия, 1986. – 222с.
22. Азот в металлах [Текст] / В. В. Аверин, А. В. Ревякин, В. И. Федорченко, Л. Н. Козина. – М.: Металлургия, 1976. – 224 с.
23. Лакомский В.И. Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах [Текст]/В.И. Лакомский,– Киев:Наук.думка,1992.– 232с.
24. Лакомский В. И. Влияние хрома и никеля на растворимость азота в сплавах железа при высоких температурах [Текст] / В. И. Лакомский, Г. И. Григоренко, Г. Ф. Торхов, Ю. И. Помарин.– В сб.: Взаимодействие газов с металлами. Тр. 3 советско-японского симпозиума по физико-химическим основам металлургических процессов.– М.: Наука, 1973, с.125–134.
25. Турдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов [Текст] / Е. Т. Турдоган. – М., 1985. – 344с.
26. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Левашов Е. А., Рогачев А. С., Юхвид В. И., Боровинская И. П. – М.: «Издательство БИНОМ», 1999. – 176с.
27. Нефедов Ю.А. Освоение газокислородного рафинирования в КНР / Ю.А. Нефедов, Ю.В. Садовник, Х. Ян, О.Д. Бровка, И.М. Ушенин // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2008. - №3. – С. 20-22.
28. Пат. 2000349 Российская Федерация, МКИ С22 С35/00. Лигатура для обработки стали / Паршин В. А., Захаров В.А., Лякишев Н.П., Тишаев С.И., Чернега Н.И., Галкин М.В., Горячев В.Н., Мусатов А.С., Киричков А. А., Могутнов Б. М. – №5022021/02; Заявл. 08.01.1992; Оpubл. 07.09.1993; Бюл.№33–36.– 5с.
29. Пат. 43747 У Україна, МПК (2009) С22С 35/00. Азотовмісна лігатура / Панченко Г.М., Учитель О.Д., Гасик М.І. – № u200903896; Заявл. 21.04.09; Оpubл. 25.08.09, Бюл.№ 16.
30. Разработка технологии низкотемпературного жидкофазного синтеза окискованных азотсодержащих лигатур / Г.Н. Трегубенко, Б.А. Нижегородов, Н.В. Игнатов и др.//Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2001. – №4. – С.24–27.
31. Пат. 59276 А Україна, МПК⁷ С22С35/00. Спосіб одержання азотовмісної лігатури / Рабинович О.В., Трегубенко Г.М., Тарасьев М.І., Игнатов М.В., Пучиков А.В., Бубликов Ю.О. – № 20021210430; Заявл. 23.12.02; Оpubл. 15.08.03, Бюл.№ 8.