

УДК 669.046.517::669.786+544.034.23+544.3+544.4

Е.Л. Корзун, А.Г. Пономаренко

## ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕГАЗАЦИИ ЖИДКОЙ СТАЛИ

На основе анализа современных данных представлено объяснение дегазации металлического расплава, находящегося под слоем шлака в кислородсодержащей атмосфере. Интенсивность массопереноса азота под влиянием существующего градиента окисленности шлака может на порядки превышать интенсивность массопереноса при растворении его в пузырьках газа-носителя, проходящего через расплав металла.

Ключевые слова: деазотация, жидкая сталь, химический потенциал, градиент окисленности

### Введение

Практически неограниченная память и быстроедействие современных средств вычислительной техники открыли новые возможности для построения высокоэффективных систем управления сталеплавильными процессами, однако реализация этих возможностей уже на стадии постановки задач (написания исходных формул и алгоритмов расчёта) встречается с проблемами, касающимися основ математического аппарата теории металлургических процессов и не имеющих ещё однозначного решения.

Статья касается проблем такого рода на примере математического описания условий глубокой дегазации (в основном деазотации) жидкого металла.

### Анализ публикаций по теме исследования

В настоящее время для многих классов сталей жёстко оговаривается содержание газов в металле, в частности, содержание азота в ряде марок не должно превышать 20 ppm (0,0020% масс.) [1, 2]. Обычный уровень азота на стадии выплавки в различных агрегатах показан в табл. 1.

Таблица 1 – Характерные уровни содержания азота в низкоуглеродистой стали.

Наименование процесса	Содержание азота, ppm.	Источник данных
Электросталеплавильный	80 ÷ 120	[3,4]
Кислородно-конвертерный	5 ÷ 40	[3, 5-8]
Мартеновский	10 ÷ 35	[9,10]

Каждая последующая технологическая операция от выпуска, внепечной доводки и до разливки, при которой жидкий металл может контактировать с воздухом, лишь увеличивает содержание азота, обычно на 20÷40

ppm [11]. Предельно достигаемый уровень деазотации при внепечной обработке сталей массового сортамента составляет 20÷34 ppm [12], табл. 2, а при исходной концентрации в 13÷38 ppm содержание азота в процессе обработки может даже повышаться [13, 14].

Таблица 2 – Предел деазотации низкоуглеродистой стали при внепечной обработке.

Агрегат для вакуумирования	Предельно низкое содержание азота, ppm	Время обработки, мин.	Источник данных
VD/VOD	40	52÷80	[15]
DH	40	20÷35	[16]
RH	19	30÷40	[12]

В работе [18], основанной, на обширном фактическом материале показано, что при производстве низколегированных марок сталей уровень содержания азота ниже 25 ppm вообще недостижим современными способами внепечной дегазации. Причину этой «недостижимости» указал еще Геллер [19] с помощью простого термодинамического расчёта. Приняв, что содержание азота в жидком металле  $[\%N]$  следует закону Сивертса:

$$[\%N] = K_N \cdot \sqrt{P_{N_2}} \quad (1)$$

где  $K_N$  - константа равновесия,  $P_{N_2}$  - парциальное давление молекулярного азота; и зная суммарное давление газа в камере (или, что тоже самое, - в пузырьке, покидающем металл)  $P_\Sigma$ :

$$P_\Sigma = P_g + P_{N_2}, \quad (2)$$

где  $P_g$  - давление газа-носителя (аргон, CO, пары металла и др.). Исключение  $P_{N_2}$  совместным решением этих уравнений даёт зависимость содержания азота в металле от общего давления, а закон Дальтона:

$$\frac{P_i}{P_\Sigma} = \frac{V_i}{V_\Sigma}, \quad (3)$$

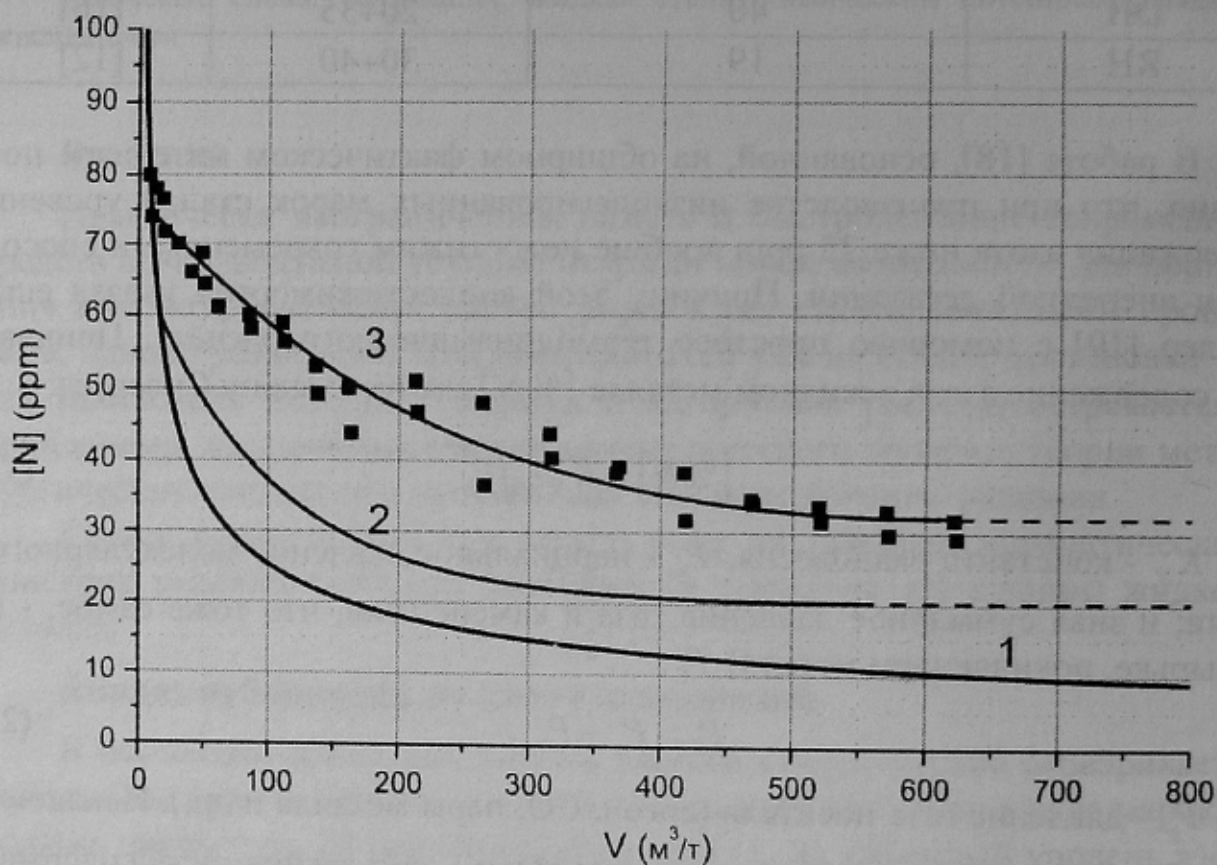
позволяет найти связь между расходом несущего газа и уровнем возможной дегазации  $[\%N]$ :

$$V_g = \frac{22,4 \cdot ([\%N]_r - [\%N]) \cdot m}{100 \cdot M_{N_2}} \cdot \left( \frac{P_\Sigma}{([\%N]/K_N)^2} - 1 \right), \quad (4)$$

где 22,4 – объём одного киломоля газа, м<sup>3</sup>,  $M_{N_2}$  - масса одного киломоля азота, кг,  $[\%N]_r$  - максимальное содержание азота в металле, % масс.,  $m$  – масса металла, кг.

Зная производительность вакуумных насосов или допустимую интенсивность продувки инертным газом в тех или иных конкретных производственных условиях, можно рассчитать предельные возможности процесса при «идеальной» его организации – когда пузырьки успевают полностью насыщаться азотом, отсутствуют источники его поступления в агрегат и др. Примеры подобных расчётов можно найти в работе [20].

На рисунке 1 показан термодинамический предел «пузырьковой» деазотации (кривая 1), полученный таким расчётом, в сопоставлении с фактическими данными для кислородного конвертера (кривая 2) и для вакуумно-индукционной экспериментальной печи [21] (кривая 3)



1 – термодинамический предел; 2, 3 – фактически достигаемый уровень при пузырьковой деазотации металла в индукционной печи и в кислородном конвертере, соответственно

Рисунок 1 – Зависимость содержания азота в металле от удельного объема газа, проходящего через жидкий металл.

Из графиков видно, что дегазация путём непосредственного перехода азота из металла в газовую фазу теоретически возможна, однако требует нереально больших расходов газа и времени обработки. В действительности дегазации прекращается значительно раньше (выход кривых 2, 3 на горизонталь) и определяется такими факторами, как герметичность вакуумной аппаратуры, уровень азота в продувочном кислороде и др.

Изложенное позволяет заключить, что способы дегазации, основанные на непосредственном удалении азота в газовую фазу, в реальных условиях не могут обеспечить устойчивого получения металла с азотом на уровне 20 ppm и менее; содержание азота в конвертерном металле определяется его содержанием в продувочном кислороде.

Вместе с тем известно, что при всех видах выплавки стали содержание азота в металле всегда существенно ниже равновесного с атмосферой сталеплавильного агрегата и при выдержке под слоем шлака продолжает непрерывно снижаться. Уровень 10÷15 ppm является обычным для мартеновской плавки и связан исключительно с максимальным временем пребывания металла в печном агрегате под слоем жидкого шлака. При выдержке чугуна в миксере в течение 60 часов зафиксировано снижение концентрации азота с 45÷52 ppm до 20÷37 ppm [22]. Удлинение пребывания жидкого металла под шлаком в дуговой печи при использовании в шихте продуктов прямого восстановления железа приводит к снижению уровня содержания азота в полупродукте до 7÷12 ppm [23-25]. Ввод шлакообразующих в камеру циркуляционного вакууматора резко ускоряет процесс деазотации и обеспечивает конечное его содержания в стали на уровне 11÷14 ppm всего за 13 мин обработки [26]. Усиление процесса деазотации металла под слоем жидкого шлака практически не зависит от характеристик самого шлака – в работе [27] отмечено снижение содержания азота в жидком металле с 23 ppm до 9÷10 ppm за 32÷33 мин подачи на поверхность расплавленной стали порошка железной или марганцевой руды.

### Формулировка целей статьи

Приведённые факты показывают, что условия массообмена между металлом и газовой фазой радикальным образом меняются в случае, когда эти фазы разделены слоем шлака. Поток азота при обычной плавке в открытых агрегатах оказывается обращённым в сторону градиента (возрастания) его химического потенциала. Единственным известным объяснением подобных явлений может служить взаимодействие материальных потоков в объёме шлака. Покажем это на следующей модели поведения азота.

### Основная часть

Движущей силой массопереноса в общем случае является градиент химического потенциала. Поток компонента  $i$  вдоль выбранной координаты  $l$  можно записать в виде

$$J_i = -B_i x_i \frac{d\mu_i}{dl}, \quad (5)$$

где  $B_i$  - подвижность диффундирующих частиц компонента  $i$ , с/кг;  $x_i$  - концентрация компонента  $i$  в точке вычисления потока, м.д.

Химический потенциал компонента  $i$  в общем виде выражается как

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i, \quad (6)$$

где  $\mu_i^0$  - химический потенциал компонента  $i$  в стандартном состоянии;  $a_i$  - активность компонента  $i$ ,  $x_i$  - концентрация компонента  $i$ , м.д.,  $\gamma_i$  - коэффициент активности компонента  $i$ .

В простейшем случае идеальных (или разбавленных по компоненту  $i$ ) растворов коэффициент активности компонента является постоянной величиной ( $\gamma_i = const$ ), и подстановка выражения (6) в уравнение потока (5) приводит к закону Фика:

$$J_i = -D_i \frac{dx_i}{dl}, \quad (7)$$

где  $B_i RT = D_i$  - соотношение Эйнштейна<sup>1</sup>.

Металлургические расплавы в общем случае неидеальны, особенно значительные и своеобразные отклонения от идеальности могут наблюдаться для шлаковых расплавов. В.А. Кожеуров показал [29, стр. 44], что коэффициент активности компонентов оксидной фазы в определённых условиях может изменяться в самых широких пределах, в то время как их концентрация остаётся практически постоянной.

В работе [30] было показано, что в таких случаях в коэффициенте активности удобно выделить «атомную»  $\psi_{(i)}$  и «электронную»  $\exp(\mu_e \nu_{(i)} / RT)$  составляющие:

$$\mu_{(i)} = \mu_{(i)}^0 + RT \ln a_{(i)} = \mu_{(i)}^0 + RT \ln x_{(i)} + RT \ln \psi_{(i)} + \mu_e \nu_{(i)} \quad (8)$$

здесь  $\mu_e$  - химический потенциал электронов,  $\nu_{(i)}$  - валентность компонента (химического элемента)  $i$ .

Подставив выражение химического потенциала компонента шлака (8) в уравнение потока (5) получаем

$$J_{(i)} = -D_{(i)} \frac{dx_{(i)}}{dl} - D_{(i)} x_{(i)} \frac{d(\ln \psi_{(i)})}{dl} - \frac{D_{(i)} x_{(i)}}{RT} \cdot \frac{d(\mu_e \nu_{(i)})}{dl} \quad (9)$$

При постоянстве состава шлака по его объёму второе слагаемое уравнения (9) можно приравнять нулю. Величину  $\mu_e$  для оксидных шлаков удобно выразить через парциальное давление кислорода [31]:

$$\mu_e = \mu_e^0 + RT \ln P_{O_2}^{-1/4}. \quad (10)$$

Тогда, выражение потока для компонента  $i$  в шлаковой фазе примет вид

<sup>1</sup> Представленный в (5) – (7) вывод выражения для движущей силы массопереноса был дан Эйнштейном при описании броуновского движения [28, стр.158].

$$J_{(i)} = -D_{(i)} \frac{dx_{(i)}}{dl} + \frac{\nu_{(i)}}{4} D_{(i)} x_{(i)} \frac{d(\ln P_{O_2})}{dl}. \quad (11)$$

Приняв для валентности азота в сталеплавильных шлаках  $\nu_{(N)} = -3$ , [31], выражение для потока азота в шлаковой фазе можно записать в виде

$$J_{(N)} = -D_{(N)} \frac{dx_{(N)}}{dl} - \frac{3}{4} D_{(N)} x_{(N)} \frac{d(\ln P_{O_2})}{dl} \quad (12)$$

Как показано в [32, С.222], в отсутствии градиента окисленности шлака (например, выдержка шлака в атмосфере с постоянным значением парциального давления кислорода) уравнение (12) переходит в закон Фика (7), а растворимость азота в шлаке подчиняется закону Сиверта:

$$x_{(N)} = K_{(N)} \sqrt{P_{N_2}}, \quad (13)$$

где  $K_{(N)}$  - константа равновесия реакции

$$\frac{1}{2} \{N_2\} = (N). \quad (14)$$

Тогда, выражение (12) можно записать в виде

$$J_{(N)} = -K_{(N)} D_{(N)} \frac{d(\sqrt{P_{N_2}})}{dl} + K_{(N)} D_{(N)} \sqrt{P_{N_2}} \frac{d\left(\ln(P_{O_2})^{\frac{3}{4}}\right)}{dl} \quad (15)$$

Если перейти от дифференциальной формы записи к конечным разностям с одновременной заменой отношения  $D_{(N)}/l$  величиной  $\beta_{(N)}$  коэффициента массопереноса азота в шлаке, то выражение (15) примет вид:

$$J_{(N)} = -K_{(N)} \beta_{(N)} \left( \sqrt{P_{N_2}^e} - \sqrt{P_{N_2}^s} \right) + K_{(N)} \beta_{(N)} \sqrt{P_{N_2}^s} \left( \ln(P_{O_2}^e)^{\frac{3}{4}} - \ln(P_{O_2}^s)^{\frac{3}{4}} \right), \quad (16)$$

где  $s, e$  - индексы, обозначающие значение величины соответственно на границе газ-шлак и газ-металл.

Поскольку численные значения коэффициента массопереноса и константы равновесия реакции растворения азота в шлаке зависят от многих факторов, то для определения степени влияния градиента концентраций и градиента окисленности шлака на величину потока азота найдем отношение этих составляющих

$$\frac{-\left(\sqrt{P_{N_2}^e} - \sqrt{P_{N_2}^s}\right)}{\sqrt{P_{N_2}^s} \cdot \left(\ln(P_{O_2}^e)^{\frac{3}{4}} - \ln(P_{O_2}^s)^{\frac{3}{4}}\right)} \quad (17)$$

при следующих начальных условиях:

- температура системы 1873К;
- давление в системе 101325 Па = 1 атм.;

- валентность азота в шлаке  $v_{(N)} = -3$
- значение парциальных давлений газа на границе газ-шлак:
  - азота  $P_{N_2}^s = 0,79$  (атм.);
  - кислорода  $P_{O_2}^s = 0,21$  (атм.);
- значение парциальных давлений газа на границе шлак-металл:
  - азота

$$P_{N_2}^e = \left( \frac{(N)}{K} \right)^2 = \left( \frac{10^{-5}}{0,0043} \right)^2 = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ (атм.)}$$

- кислорода  $P_{O_2}^e = 10^{-9}$  (атм.)

Тогда, подставляя числовые значения в выражение (17) получаем:

$$\frac{-\left(\sqrt{P_{N_2}^e} - \sqrt{P_{N_2}^s}\right)}{\sqrt{P_{N_2}^s} \cdot \left(\ln(P_{O_2}^e)^{-\frac{3}{4}} - \ln(P_{O_2}^s)^{-\frac{3}{4}}\right)} = -6,94 \cdot 10^{-2}$$

Таким образом, градиент окисленности шлака обуславливает поток азота через шлак из металла в газовую фазу, который по интенсивности превышает на два порядка поток азота, вызываемый градиентом концентраций азота в условиях постоянной окисленности.

Такой анализ показывает причину того, что в металле, находящимся под слоем шлака в кислородсодержащей среде с течением времени содержание азота будет снижаться. Процесс этот обусловлен наличием градиента окисленности в шлаке и будет продолжаться до момента исчезновения такого градиента, либо до момента смены знака градиента окисленности. При таком изменении азот из газовой фазы начнёт поступать в металл.

Рассмотрение структуры уравнения (16) позволяет определить основные условия благоприятствующие процессу деазотации:

- 1) наличие шлака на поверхности жидкого металла для обеспечения градиента окисленности как движущей силы процесса деазотации;
- 2) наличие жидкоподвижного шлака и реализация дополнительных мер, усиливающих перемешивание шлака (например, продувка инертным газом по уровень шлака, добавка вспенивающих реагентов и т.п.) для обеспечения высокого значения коэффициента массопереноса;
- 3) поддержание высокого значения градиента окисленности шлака, для чего обеспечить обдув поверхности шлака кислородом и провести глубокое раскисление металла.

Из свойства электронейтральности шлаковой фазы запишем уравнение:

$$\sum_{i=1}^k v_{(i)} n_{(i)} = 0, \quad (18)$$

где  $n_i$  - количество молей компонента  $i$  в шлаке.

В стационарных условиях процесса деазотации металла через слой шлака осуществляется массоперенос двух компонентов - азота из металла через шлак в газовую фазу и кислорода через шлак в металл. Тогда, для любого момента времени из выражения (18) можно записать:

$$v_{(O)} dn_{(O)} + v_{(N)} dn_{(N)} = 0 \quad (19)$$

Разделим выражение (19) на площадь  $s$ , через которую осуществляется массоперенос, и время  $d\tau$ :

$$v_{(O)} \frac{dn_{(O)}}{s \cdot d\tau} + v_{(N)} \frac{dn_{(N)}}{s \cdot d\tau} = 0 \quad (20)$$

Перенос количества вещества через площадь единичного размера в единицу времени есть ничто иное как поток этого вещества, тогда из выражения (20) получаем

$$J_{(N)} = -\frac{v_{(O)}}{v_{(N)}} \cdot J_{(O)} \quad (21)$$

Поскольку в металлургических процессах, осуществляемых в кислородсодержащей атмосфере всегда присутствует поток кислорода, направленный в металл, то, при наличии на поверхности металла шлакового расплава, всегда будет существовать и встречно направленный поток азота из металла.

### Выводы и перспективы дальнейших исследований

Термодинамическим анализом показана недостаточная эффективность пузырькового механизма деазотации стали для удовлетворения современных требований по содержанию азота в готовом металле.

Оценка предельных значений потока азота в системе газ-шлак-металл показал, что решающее значение на поведение азота оказывает градиент окисленности шлака, а не градиент концентраций азота в шлаке. Высокие значения градиента окисленности шлака обуславливают наличие мощного потока азота, направленного от границы раздела шлак-металл к границе раздела газ-шлак.

Поддержание этого градиента и обеспечение высоких значений коэффициента массопереноса позволит усовершенствовать технологические процессы деазотации металла.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang L. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness / L. Zhang, B.G. Thomas // ISIJ International. – Vol. 43. – 2003. - №. 3. – p.271–291.
2. Lule R. The Production of Steels Applying 100% DRI for Nitrogen Removal, The Experience of ArcelorMittal Lazaro Cardenas Flat Carbon / R. Lule, F. Lopez, J. Espinoza, R. Torres, R.D. Morales // AISTech 2009 Proceedings - Volume I. – 2009. – p.489-498.



3. Fruehan R.J. Fundamentals and Practice for Producing low nitrogen Steels // ISIJ International - 1996, Vol. 36, Supplement. - pp. S58-S61.
4. Molinero J. New technologies for low nitrogen EAF steelmaking / J. Molinero, J.J. Larau-dogoitia, E. Bilbao // 6th Eur. Elec. Steelmak. Conf., Dusseldorf, June 13 – 15, 1999: Proc.- Dusseldorf. - 1999. - pp.51-57.
5. Явойский В.И. Теория продувки сталеплавильной ванны / В.И. Явойский, Г.А. Дорофеев, И.Л. Повх. – М.: Металлургия, 1974. – 496с.
6. Kawakami K. Fundamental Consideration about the Melting of low nitrogen rimmed Steel at Mizue LD Plant (Behavior of Nitrogen in oxygen converter Steelmaking-II) / K. Kawakami, T. Fujii, M. Kishida // Tetsu-to-Hagane – 1963, vol.49, No10. – pp.1380-1382.
7. Yamazaki I. Behavior of Nitrogen in molten Steel during refining process with combined blowing Converter: Development of low nitrogen Steel production process II (Steelmaking, The 113<sup>th</sup> ISIJ Meeting) / I. Yamazaki, Y. Watanabe, T. Obana at al.// Tetsu-to-Hagane – 1987, vol. 73, No 4. – p.S161.
8. Misra S. Hydrogen and Nitrogen Control in Steelmaking at U. S. Steel / S. Misra, Y. Li, I. Sohn // AISTech 2009 Proceedings - Volume I. – 2009 – pp.829-840.
9. Явойский В.И. Теория процессов производства стали / В.И. Явойский. – М.: Металлургия, 1967. – 792с.
10. Металлургия стали // Е.В. Абросимов, И.И. Аншелес, В.А Кудрин и др., под. ред. В.И. Явойского. – М.: Металлургия, 1961. – 680с.
11. Debra W. Controlling of the Nitrogen content during EAF – Technology and continuous Casting of Steel / W. Debra, J. Siwka, Cz. Nowosielski // Archives of Metallurgy and Materials – 2008, vol.53, issue 2. – pp.523-529.
12. Шраде К. Новый подход к увеличению производительности установок циркуляционного вакуумирования / К. Шраде, М. Хюлен, З. Зульфиади // Чёрные металлы. – 2007, №5. – С.24-29.
13. Гель И. Установка циркуляционного вакуумирования по способу КТВ на заводе фирмы Erdemir TAS, Турция / И. Гель, С. Чапар, Т. Айхерт, А. Куббе // Чёрные металлы. – 1999, №5. – С.29-35.
14. Van der Knoop W. Nitrogen control in liquid Steel for Slab Casting / W. van der Knoop, W. Moonen, J. Past // La Revue de Metallurgie – 1995, vol.92, №4 – pp.503-510.
15. Шолер Х.-Д. Вакуумирование стали перед её непрерывной разливкой на тонкие слябы на мини-заводе в Квангянге / Н.-Д. Scholer, R. Dittrich, W. Messing // Steel Times International. – 1996, №3. – С.42-45.
16. Matunaga H. On the Recent Progress of the RH- and DH- Vacuum Degassing Process of Molten Steel / H. Matunaga, T. Tominaga, M. Ohji, F. Tanaka // Tetsu-to-Hagane – 1977, vol. 63, №13. – pp.1945-1952.
17. Штеффен Р. VII семинар ФРГ-Япония по основам производства стали / Р. Штеффен // Чёрные металлы. – 1987, №22. – С.17-20.
18. Хес Э. Агрегаты и технологии, применяемые в кислородно-конвертерных цехах для достижения низких содержаний углерода, фосфора, серы и азота в стали / Э. Хес // Чёрные металлы. – 1990, №6 – С.35-41.
19. Geller W. Wasserstoff- und Sauerstoffbestimmung im flüssigen Stahl / W. Geller, Tak-No-Sun // Archiv für das Eisenhüttenwesen – 1943/1944, vol. 17, No. 7/8 – S.159-162.
20. Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Термодинамические и кинетические закономерности / Г. Кнюппель; пер. с нем. Г.Н. Еланского – М.: Металлургия, 1973. – Ч. 1. – 312с.

21. Kawakami M. Dispersion of Bubbles in Molten Iron and the Nitrogen Transfer in the Bubble Dispersion Zone at 1250°C / M. Kawakami, Y. Kitazawa, T. Nakamura, T. Miyake, K. Ito // Transaction ISIJ – 1995, vol. 25 – pp.384-402.
22. Шюрман Э. Изменение содержания азота от передельного чугуна в доменной печи до стали в конвертере / Э. Шюрман, Ф. Мюншер, Р. Хаммер и др. // Чёрные металлы. – 1989. – №7. – С.18-24.
23. Эндерс В.В. Влияние состава металлошихты на содержание азота в кордовой стали / В.В. Эндерс, Д.С. Якшук, Е.И. Лейнвебер, Ю.В. Дьяченко // Сталь. – 1998. - №11. – С.29-31.
24. Irons G.A. Nitrogen Control in Electric Arc Furnace Steelmaking by DRI Fines Injection / Gordon A. Irons, Dorel Anghelina, Geoffrey A. Brooks // Final Report United States Department of Energy – 2004 – 46p.
25. Trotter D. Use of HBI and DRI for Nitrogen control in Steel Products / D. Trotter, D. Varcoe, R. Reeves, S.H. Anderson // <http://hbia.org/Technical/openpdf.cfm?filename=Steel-ElectricArc/2002-5SE.pdf>.
26. Разработка технологии производства электротехнической стали с вдуванием порошкообразного материала в вакууматор RH // Новости чёрной металлургии за рубежом. – 1999, №1 – С.38-40.
27. Shinme K. Acceleration of Nitrogen removal with decarburization by Oxide-Powder injection from a top Lance under reduced pressure (Steelmaking, The 107-th ISIJ Meeting) / K. Shinme, T. Matsuo, T. Aoki // Tetsu-to-Hagane – 1984, v.70, №4 – p.S240.
28. Эйнштейн А. Элементарная теория броуновского движения / А. Эйнштейн // Собрание научных трудов. Работы по кинетической теории, теории излучения и основам квантовой механики 1901-1955. – М.: Наука, 1966. - Т. II. – С.155-163.
29. Кожеуров Термодинамика металлургических шлаков / В.А. Кожеуров – М.:Металлургиздат, 1955 – 164с.
30. Пономаренко А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему. III. Химические потенциалы и электронное строение фазы / А.Г. Пономаренко // Журнал физической химии. – 1974. - Т. XLVIII. - №8. – С.1950-1953.
31. Пономаренко А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему. IV. Уровень Ферми в оксидных фазах. Химические потенциалы и электронное строение фазы / А.Г. Пономаренко // Журнал физической химии. – 1974. - Т. XLVIII. - №8 – С.1954-1958.
32. Пономаренко А.Г Термодинамика металлургических шлаков с учётом их электронного строения : диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук: специальность 05.16.02 «Металлургия чёрных металлов» / А.Г. Пономаренко - М.:МИСиС, 1976 – 263с.

Поступила в редакцию 20.10.2010

Рецензент д-р техн.наук, проф. А.Д. Рябцев

© Корзун Е.Л., Пономаренко А.Г., 2010