

УДК 15-198

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотированного феррохрома

М. Х. Зиятдинов¹, И. М. Шатохин²¹ Томский государственный университет
(г. Томск, Россия),² НТПФ "Эталон" (г. Магнитогорск, Россия)

Приведены результаты разработки нового легирующего материала СВС-азотированного феррохрома, предназначенного для выплавки высокоазотистых коррозионно-стойких сталей. СВС-технология характеризуется отсутствием энергозатрат, полной экологической безопасностью, а продукция отличается высокими эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: азотсодержащие стали, азотированный феррохром, синтез горением, СВС-процесс, нитриды хрома.

Азотированный феррохром, или нитрид феррохрома (Ferrochromium Nitride), — в настоящее время практически единственный легирующий материал, используемый для выплавки коррозионно-стойких азотсодержащих сталей. Производство азотированного феррохрома было освоено в 1930-е годы и вызвано необходимостью введения в хромистые стали азота в повышенном количестве. В первых работах, посвященных использованию азотирующих легирующих сплавов хрома, наблюдали улучшение структуры полученных слитков сталей типа "фурорит" (24 — 28 % Cr; ~ 0,25 % N) вследствие подавления в них трансформации [1 — 3]. Начавшаяся в те годы активная милитаризация ведущих экономик мира и жесткое разделение стран по сферам влияния привели к острому дефициту сырья для производства качественной стали, включая нержавеющую. Особо остро стояла проблема обеспечения никелем. Активный поиск альтернативы ему послужил мощным толчком к созданию азотсодержащих нержавеющих сталей. Азотное легирование позволило значительно сократить применение никеля, а в ряде случаев и полностью отказаться от него. Здесь использовалось уникальное свойство азота как сильнейшего стабилизатора аустенита. По аустенитообразующей способности 0,1 % N эквивалентна ~ 2,0 % Ni. При этом азот в противоположность углероду, также сильно расширяющему гамма-область, не снижает коррозионной стойкости стали. Более того, обнаружилось, что введением азота можно значительно повысить прочностные характеристики стали при сохранении ее пластичности.

Азот в обычных условиях — газ с практически неограниченными запасами в природе. Он доступен всем, не знает национальных границ, экологически безопасен. "Добыча" азота — хорошо освоенный, недорогой и безотходный процесс. Легировать сталь можно либо непосредственно природным газообразным азотом, либо искусственными его носителями в виде химических соединений или сплавов. С позиций современного сталеплавильного производства, когда основные операции по обогащению металла осуществляются при внепечной обработке, на первый взгляд, представляется наиболее эффективным использование первого варианта

азотирования. И действительно, в ряде случаев обработка расплава стали газообразным азотом дает положительные результаты. Однако у такой технологии есть и существенные недостатки: невозможность достижения максимальных концентраций азота, нестабильность условия азота, зависящая от большого количества технологических факторов, и часто неприемлемо большая продолжительность продувки, ведущая к переохлаждению металла. Поэтому на практике чаще обработку расплава газообразным азотом дополняют введением твердых азотоносителей. В последнее время для этих целей все чаще используют порошковую проволоку с различными азотсодержащими соединениями в качестве наполнителей. Так как порошковая проволока вводится в металл на заключительной стадии производства, то ее количество должно быть минимальным, а количество азота в наполнителе — максимальным.

В настоящее время азотированный феррохром используют для производства большого класса коррозионно-стойких сталей. В наибольшей степени освоена выплавка аустенитных сталей с Cr — Mn- и Cr — Mn — Ni-основами. Различные варианты этих сталей стандартизированы в большинстве промышленно развитых стран. Широко распространены и массовыми являются так называемые стали "серии 200" (например, UNS20100, UNS20200, UNS20500). Эти стали впервые появились в 1950-х годах и быстро завоевали рынок США [4]. В настоящее время наибольшее количество азотсодержащих коррозионно-стойких сталей выплавляется в Китае и Индии, т. е. в странах с наиболее динамично развивающейся металлургией. Доля таких сталей в мире постоянно увеличивается и оценивается сейчас примерно в 10 % общего объема производства. В то же время в Азии эта доля достигает ~ 20 %. Хромомарганцевые азотсодержащие стали применяют в строительной, транспортной, химической и пищевой промышленности, из них делают детали автомобилей и бытовой техники, а также посуду [5].

Кром сталей серии 200, которые являются массовыми с широким спектром применения, разработаны и используются высокоазотистые стали узкоспециального назначения. Из-за уникальных свойств они прак-

Таблица 1. Примерный химический состав нитрида феррохрома, %*

Фирма-производитель	N	Cr	C	Si	P	S	Примечание
ERAMET COMILOG США	6,5	64,0	0,05	2,0	0,03	0,03	Simplerх Гранулы 2x2x1 дюймов
JPE Material Co. Ltd, Япония	6,0	52 – 62	0,20	1,0	0,04	0,03	Спеченный
	3,3	62	0,20	1,0	0,04	0,03	Переплавленный
EWV GmbH, Германия	9	62 – 68	0,1	1,0	0,03	0,02	Порошок < 0,315 мм
NITROCOR, Мексика	10	60	0,1	1,5	0,04	—	Спеченный
	3	65	0,1	1,5	0,04	—	Плавленный
HSMH, Китай	5	58	0,06	1,5	0,03	0,04	Спеченный
ГОСТ 475–89	1; 2;	65	0,03	1,0	0,02	0,02	Плавленный
	4; 6	60	0,06	1,0	0,04	0,04	Спеченный
ISO 5448–81	2,0 – 4,0	45 – 75	0,1	1,5	0,03	0,025	Плавленный
	4,0 – 10,0						Спеченный
ASTM A101–04	5 – 6	63 – 72	0,01	2,0	0,03	0,03	Спеченный
	1 – 5	62 – 70	0,1	1,0	0,03	0,025	Плавленный

* Минимальная доля азота и хрома, максимальная — остальных элементов.

тически безальтернативны, например высокоазотирующая сталь 08 – 12X18AГ18 с ~ 0,5 % N, предназначенная для изготовления бандажных колец турбогенераторов, или жаропрочная сталь 55X21Г9АН4 с 0,3 – 0,6 % N для клапанов двигателей автомобильной техники, а также стали для работы в криогенных условиях и стали, устойчивые в морской воде. Фактически только легированием азотом можно достичь одновременного повышения прочности, вязкости и коррозионной стойкости металла [6].

Азот реагирует с хромом и его сплавами только при высокой температуре, поэтому все современные способы азотирования основаны на различных вариантах печной технологии. Известна попытка производить азотсодержащий сплав хрома путем выпечного металлургического восстановления [7]. Однако эта технология не получила распространения, так как оказалась весьма затратной, а получаемый продукт отличался низкой концентрацией азота — чуть более 1 %. При печной технологии азотирование может происходить при различных температурных режимах, которые определяют качество продукта. Если процесс осуществляют при температуре ниже температуры плавления феррохрома, то реализуется твердофазный механизм азотирования с образованием спеченного продукта либо порошка. Если азотируется расплав, то реализуется жидкофазное азотирование и образуется литой продукт. В первом случае максимально возможное количество азота в продукте определяется содержанием его в нитридах хрома, а во втором — растворимостью азота в хромистом расплаве.

Общие требования, которые сложились к настоящему времени за более чем 70-летнюю историю эксплуатации азотсодержащих легированных сплавов, сводятся к следующему. Задачу марочным составом концентрации азота стремятся стабильно достигать при минимальном расходе лигатуры, не принося при этом в сталь заметных количеств нежелательных примесей. На практике это сводится к тому, что применяют более концентрированные по азоту и более чистые по примесям сплавы, чтобы добиться максимальной степени усвоения азота. Немаловажно и то, чтобы сама техно-

логия производства таких сплавов была экономически эффективной. Если концентрация азота в легирующем материале определяется применяемой для его производства технологией, то на степень усвоения азота влияет множество факторов: способ введения лигатуры в расплав, наличие примесей, марочный состав стали и др.

Со времени начала массового производства нитрида феррохрома в 1950-е годы общей тенденцией являются постоянные повышение в нем концентрации азота и снижение количества углерода и других примесей. Это отражается как в нормативных документах на продукцию, так и в конкретных составах производимых лигатур. Например, если в предыдущем стандарте на феррохром ГОСТ 4757–49 была предусмотрена только одна марка сплава ХрН1 с ~ 1 % N, то в ныне действующем уже восемь марок с минимальным содержанием азота от 1 до 8 %.

В настоящее время в мире преимущественно используется вакуум-термическая технология производства нитрида феррохрома с получением высокоазотированного спеченного продукта. Иногда его переplавляют в высокоплотный слиток, но уже с низким содержанием азота. Сырьем для азотирования служит либо непосредственно низкоуглеродистый феррохром, либо феррохром углеродистый. В последнем случае перед насыщением сплава азотом его подвергают обезуглероживанию. В США для этих целей был приспособлен классический симплекс-процесс [8]. На начальном этапе спеченная продукция содержала 2 – 5 % N, из которой после переplавки получили плавленную продукцию с 0,75 – 2,0 % N (Journal of Metals. 1965. Vol. 8, № 5. P. 623). В настоящее время концентрация азота в азотированном симплекс-феррохроме составляет ~ 7,5 % (по данным компании ERAMET COMILOG). В табл. 1 приведена информация о некоторых составах нитрида феррохрома, производимого в различных странах.

В Советском Союзе был разработан усовершенствованный вариант производства низкоуглеродистого феррохрома в вакуум-термических печах, который также применялся для получения спеченного высокоазотированного феррохрома [9]. Технология была осво-

Таблица 2. Примерный химический состав нитрида хрома, %

Фирма-производитель	N	Cr	C	Si	P	S	Примечание
ERAMET COMLOG, США	10,0	86,0	0,15	0,1	0,01	0,002	Гранулы 1,5x1 дюймов, 5,11 г/см ³
DELACHAUX, Франция	9,0	balance	0,05	0,08	Fe 0,15	Al 0,1	Брикеты
HCST, Германия	12,0	86,0	0,08	—	Fe 0,5	—	Порошок < 0,01 и < 0,025 мм
LSM, Великобритания	8,5	balance	0,2	0,25	0,02	Al 0,2	Брикеты, порошок < 0,3 мм

* Минимальная доля азота и хрома, максимальная — остальных элементов.

ена на Актюбинском заводе ферросплавов. В 1980-е годы объем производства азотированного феррохрома достигал 1500 – 2000 т/год. Продукт содержал до 8 % N и использовался для выплавки широкой номенклатуры азотсодержащих хромистых сталей. Вместе с тем вакуум-термическая технология отличалась большими продолжительностью и энергозатратами (полный цикл процесса – 9 сут, расход электроэнергии – 9500 кВт · ч/т). Из-за высокой чувствительности процесса к перепадам температуры и давления азот неравномерно распределялся по объему как всей салки, так и отдельных брикетов. Стремление достичь низкой концентрации углерода (0,03 – 0,06 %) приводило к завышению остаточного содержания в продукте кислорода, что было одной из причин снижения степени усвоения азота, а также роста количества неметаллических включений в стали. Нитрид хрома, используемый преимущественно для выплавки азотсодержащих суперсплавов на никелевой и кобальтовой основах, получают высокотемпературной обработкой в твердом состоянии порошков металлургического хрома. Для этих целей используется либо электродный металл (ERAMET COMLOG, США), либо металлургический (DELACHAUX, Франция; LSM, Великобритания). Составы продукции различных производителей близки и соответствуют по концентрации азота боее термостабильному нитриду Cr₂N (табл. 2).

Реальной альтернативой вакуум-термической тех-

нологии производства азотированного хрома и феррохрома может стать метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который ранее был успешно применен для производства нитрида ферросилиция [10, 11]. К выигрышным сторонам технологии СВС, или синтеза горением, относятся низкие затраты энергоресурсов, максимальная скорость процесса, и, наверное, самое главное то, что она позволяет получать материалы с совокупностью свойств, недоступимой для обычной технологии. Основой для реализации любого процесса в самоподдерживающемся режиме горения является сильная экзотермичность реакции взаимодействия компонентов СВС-шихты. Для системы Cr – N это условие выполняется. При образовании известных в этой системе нитридов Cr₂N и CrN выделяется значительное количество теплоты — соответственно 105,3 и 117,9 кДж/моль [12]. Рассчитанные по ним адиабатические температуры горения по методике [13] составили соответственно 1290 (Cr₂N) и 2060 °C (CrN). Хотя экзотермичность реакций образования нитридов хрома значительно меньше экзотермичности соответствующих реакций для металлов IV – V групп Периодической системы (например, для Ti и Zr T_{ад} ≈ 4500 °C, а для VN и NbN T_{ад} = 3200 °C), ее оказалось вполне достаточно для осуществления процесса в режиме самораспространения. Более того, подбирая оптимальные условия синтеза, горение удалось реализовать в еще менее экзотермичной системе феррохром – азот. Так как при образовании нитридов железа теплота практически не выделяется, а сами нитриды (Fe₂N, Fe₃N) термически нестабильны, то железо при этом играет роль теплового балласта.

В лабораторных исследованиях использовались порошки хрома гидридно-кальциевого марки ПХ1С по ТУ 14-1-1474-75 и алюминотермического марки ПХА97,5 по ТУ 14-00186482-051–2005, порошок феррохрома низкоуглеродистого алюминотермического по ГОСТ 4757–91 марки ПФН различного состава, а эксперименты выполняли по методике, изложенной в предыдущей работе [11], аналогично азотированию других металлов и ферросплавов в режиме горения [14]. Важнейшим параметром, характеризующим такой режим горения, является давление азота в окружающем горящий порошок объеме. На рис. 1 представлена зависимость скорости горения порошка феррохрома с 75,6 % Cr от давления азота; здесь же для сравнения приведены аналогичные зависимости для стандартных сплавов ферротитана (марка ФТн70, 70,6 % Ti), феррованадия (марка ФВд75У0,1, 71,6 % V) и феррониобия

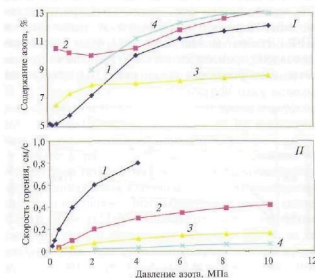


Рис. 1. Влияние давления азота на степень азотирования (I) и скорость горения (II) ферросплавов: 1 – ферротитан; 2 – феррованадий; 3 – феррованадий; 4 – феррохром

(марка ФН660, 60,6 % Nb). Во всех случаях использовали порошок с размером частиц < 0,04 мм. Порошки сжигались без принудительного уплотнения в цилиндрических газопроницаемых оболочках различного диаметра. Пористость исходных образцов составляла ~ 60 %. Во всех случаях скорость горения увеличивалась с повышением давления вследствие улучшения условий для фильтрации азота. Как и ожидалось, самым медленно горящим сплавом оказался феррохром. Причины этого состояли как в меньшей экзотермичности реакций образования нитридов хрома по сравнению с металлами IV – V групп Периодической системы, так и в том, что взаимодействие феррохрома с азотом в волне горения происходит по твердофазному механизму. Температура плавления низкоуглеродистого феррохрома составляет 1550 – 1670 °С [15]. Даже с учетом того, что азот, растворяясь в феррохроме, несколько снижает температуру появления жидкой фазы, она оказывается все же выше температуры горения. Во всем исследованном диапазоне давления (1,0 – 12,0 МПа) измеренная термометрическим методом температура горения не превышала 1300 °С. Металлографический анализ продуктов сгорания подтвердил отсутствие следов плавления какой-либо фазы в системе Cr – Fe – N.

Твердофазный механизм обычно способствует достижению высокой степени азотирования как металлов, так и ферросплавов. Ранее возможность стадийного насыщения порошка азотом была обнаружена при горении феррованадия и ферросилиция. Большая часть азота поглощается сплавом непосредственно в волне синтеза, в том числе в режиме последней горения. Непрореагировавшая часть ферросплава взаимодействует с азотом уже в режиме объемного дегорания. Этому способствует сохранившаяся за фронтом горения высокая пористость. В результате такого дореагирования-дегорания содержание азота в продукте может увеличиться на 10 – 40 % в зависимости от условий процесса и состава исходного сплава. Однако следует отметить, что даже при самых оптимальных условиях горения и дегорания при азотировании феррохрома не удалось достичь максимальной степени азотирования. Если для сплава с 75,6 % Cr предельная расчетная концентрация азота при условии превращения всего хрома в нитрид CrN_{1,0} составляет ~ 16,8 % N, то реально достигнутое максимальное содержание азота в феррохроме ~ 13,0 % N. Таким образом, степень азотирования составила чуть более 77 % от расчетной.

Близкая к 100 % максимальная степень азотирования была получена при горении в азоте порошка металлического хрома. На рис. 2 представлены зависимости скорости и температуры горения, а также степени азотирования гидридно-кальциевого порошка хрома с размером частиц < 0,02 мм. В интервале давлений 0,1 – 0,9 МПа все три параметра монотонно увеличиваются. При максимальном давлении практически весь хром превращается в моноснитрид CrN. Рентгенографически продукт, синтезированный при давлении свыше 3,0 МПа, является однофазным. При минимальном давлении (0,1 – 0,2 МПа) основу сто-

ревшего материала составляет полунитрид хрома Cr₂N, при этом обнаруживаются линии, относящиеся к нитриду CrN и свободному хрому. С повышением давления доля моноснитрида быстро возрастает.

Порошок хрома алюминотермического оказался менее активным по сравнению с порошком гидридно-кальциевого пердела. Основная причина такой высокой реакционной способности кроется в большей удельной поверхности порошка, обусловленной его высокой дисперсностью. Микроскопический анализ показал, что в гидридно-кальциевом хроме даже сравнительно крупные частицы (0,04 – 0,05 мм) фактически представляют собой спекшиеся конгломераты более мелких порошинок, размер которых не превышает ~ 0,01 мм. В то же время в порошке металлтермического хрома, отсеянного через сито с ячейкой 0,04 мм, превалирует доля частиц > 0,01 мм. Аналогичная картина наблюдается и для порошка феррохрома. Вследствие высокой прочности низкоуглеродистого феррохрома и металлического хрома алюминотермического восстановления для получения тонких порошков требуются большие энергозатраты. Из рис. 2 видно, что скорость горения и степень азотирования порошка хрома металлтермического значительно меньше соответствующих параметров для гидридно-кальциевого порошка. Так как глубина превращения хрома алюминотермического лежит в пределах 70,7 (15,0 % N) – 82,1 % (17,4 % N), то продукт сгорания остается двухфазным, включающим оба нитрида хрома.

В отличие от хрома продукты сгорания феррохрома всегда многофазны. Рентгенографически обнаруживаются альфа-железо, двойной нитрид (Fe, Cr)₂N и моноснитрид CrN, причем во всем интервале давлений качественно такой фазовый состав сохраняется. При увеличении степени азотирования, достигаемой повышением давления, растет доля моноснитрида хрома и свободного железа. Такая же тенденция в изменении фазового состава продуктов азотирования феррохрома была обнаружена ранее при печном синтезе [16].

На основе результатов, полученных при проведении лабораторных исследований и испытаний в НТПФ “Эталон” (г. Магнитогорск), была разработана и освоена промышленная СВС-технология производства азотированных легирующих материалов на

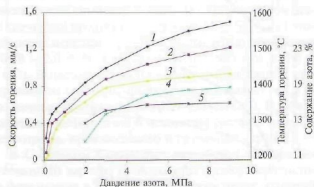


Рис. 2. Влияние давления азота на скорость горения (1, 4), степень азотирования (3, 5) и температуру горения (2); 1, 2, 3 — хром; 4, 5 — феррохром

Таблица 3. Химический состав и свойства СВС-сплавов

Показатель	Нитрид феррохрома		Нитрид хрома	
Химический состав, %:				
N	6–8	8–13	8–12	16–20
Cr	62–76	60–72	88–91	79–82
C	0,05	0,05	0,03	0,03
	0,10	0,10	0,06	0,06
O	0,3	0,3	0,2	0,2
Фазовый состав	(Fe, Cr) ₂ N, Fe	(Fe, Cr) ₂ N, Cr ₂ N	Cr ₂ N	Cr ₂ N
Плотность, г/см ³	6,0–7,0	4,3–5,3	5,5–6,6	3,4–4,6

основе хрома. Для использования в сталеплавильном производстве предлагаются четыре марки принципиально новых высокоазотистых лигатур: спеченный нитрид хрома, плавленый нитрид хрома, спеченный нитрид феррохрома и плавленый нитрид феррохрома. В табл. 3 приведены химический и фазовый составы новых сплавов, а также их плотность, а на рис. 3 можно видеть макроструктуру новых сплавов.

Азотированный феррохром предназначен для выплавки азотсодержащих коррозионно-стойких сталей, а также других хромосодержащих сталей с азотом. Нитрид хрома рекомендуется для преимущественного использования при выплавке высокоазотистых суперсплавов на хромоникелевой основе, а также для высокоазотированных коррозионно-стойких сталей с максимальной концентрацией азота. Плавленые феррохром и хром эффективно применять в традиционном кусковом виде для легирования непосредственно в печи либо в ковше при переливе в него расплава. Спеченные лигатуры наряду с традиционным способом введения целесообразно использовать в виде порошковой проволоки. Введение высокой концентрации азота расходом такой проволоки будет минимальным при высоком и стабильном усвоении азота расходом.

Новые азотсодержащие лигатуры на основе хрома прошли успешные испытания на ряде предприятий России и за рубежом при производстве различных сталей. Марочное содержание азота в полученном металле изменялось в широких пределах — от 0,04 до 0,6 % N. В частности, были выплавлены такие сорта стали, как 12X18AГ18, 35X2AF, 55X21Г9АН4, 110Г13ХФАД, а также хромоникелевый сплав с ~ 0,5 % N. Металл выплавлялся в электропечах с использованием различных марок нитридов хрома и феррохрома, содержащих от 9,0 до 19,5 % N. Во всех случаях степень усвоения азота превышала 90 %.

Таким образом, в России впервые создана промышленная технология производства азотсодержащих легирующих сплавов хрома на основе метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Созданные в НТПФ «Эталон» на базе новой технологии легирующие материалы на основе хрома не имеют аналогов. Азотированный хром и феррохром, в которых сочетаются высокая концентрация азота с максимальной плотностью, позволяющий экономически эффективно выплавлять азотсодержащие стали самой широкой номенклатуры.

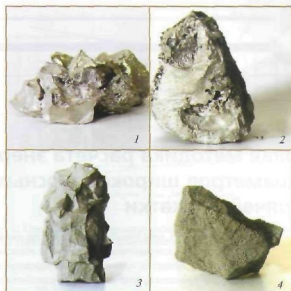


Рис. 3. Макроструктура новых азотированных сплавов: 1, 2 — хром плавленый и спеченный; 3, 4 — феррохром плавленый и спеченный

Библиографический список

- Adcock F. The Effect of Nitrogen on Chromium and some Iron-chromium Alloys // The Journal of the Iron and Steel Institute, 1926, Vol. CXIV, No 11, P. 117–126.
- Franks R. Chromium Steels improved by Nitrogen // The Iron Age, 1933, No 7, P. 10–13.
- Самарин А. М., Королев М. Л., Павлов И. В. Влияние азота на хромосодержащие сплавы // Металлургия, 1938, № 11, С. 80–85.
- Виткина Э. И. Некоторые стали и сплавы новых марок, применяемые за рубежом в последние годы // Черная металлургия капиталистических стран, Ч. V, — М.: Металлургия, 1957, С. 5–58.
- Hanninen H. E. Application and Performance of high Nitrogen Steels // Steel GRIPS, 2004, No 2, P. 371–380.
- Шнайдел М. О. Новые азотсодержащие аустенитные нержавеющие стали с высокой прочностью и пластичностью // МИТОМ, 2005, № 11, С. 9–13.
- Игнатенко Г. Ф., Пиннер Ю. Я., Ланно С. И. и др. Технология выплавки высокоазотированного безуглеродистого феррохрома алюминотермическим методом // Сталь, 1960, № 9, С. 817–818.
- Pat. 2797156 USA. Nitrogen-bearing Ferrochromium / Saunders E. R., Island G., Kenmore L. H. Publ. 25.06.1957.
- Кирichenko И. Д. Новый способ получения безуглеродистого феррохрома // Сталь, 1958, № 2, С. 131–137.
- Пат. 2218440 РФ, С 22 С/04, С 22 С 35/04. Легирующий материал и способ его получения / Знатанов М. X.; опубл. 10.12.2003. Бюл. № 34.
- Знатанов М. X., Шахони И. М. Перспективы производства и применения СВС-нитрида феррохрома // Сталь, 2008, № 1, С. 26–31.
- Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия, 1976. — 558 с.
- Новиков Н. П., Боровицкая И. П., Мерзжанов А. Г. Термодинамический анализ реакций СВС // Процессы горения в химической технологии и металлургии: сб. тр. / под ред. А. Г. Мерзжанова. — Черноголовка, 1975. С. 174–187.
- Мерзжанов А. Г., Боровицкая И. П., Володин Ю. Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР, 1972, Т. 206, № 4, С. 905–908.
- Ферросплавы: справочное издание / В. Г. Мизин, Н. А. Чирков, В. С. Игнатенко и др. — М.: Металлургия, 1992. — 415 с.
- Альбина А. Н., Тудоровская М. М., Рабинович А. В. и др. Исследование фазового состава азотированного феррохрома // Металлургия и коксохимия, 1974, Вып. 39, С. 30–34.