

УДК 669.168:541.12

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ ВаО–В₂О₃–С© 2021 г. А. А. Акбердин^а, А. С. Ким^а, Р. Б. Султангазиев^{б, *}^аХимико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан^бКарагандинский государственный технический университет, Караганда, Казахстан

*e-mail: sulrus83@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2020 г.

После доработки 21.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Выполнен полный термодинамический анализ химических превращений в системе ВаО–В₂О₃–С в диапазоне температур 1400–3000 К с использованием программного комплекса “Терра”. Установлено, что еще до начала процессов восстановления продуктами взаимодействия оксидов бора и бария являются орто-Ва₃В₂О₆ и метаборат бария ВаВ₂О₄ с температурами кристаллизации 1656 и 1378 К соответственно. Изучено восстановление углеродом смеси оксидов с высоким (90 ВаО + 10В₂О₃) и низким (35ВаО + 65В₂О₃) содержанием оксида бария. Найдено, что во всех случаях продуктами взаимодействия могут быть карбид ВаС₂ и гексаборид бария ВаВ₆, а также карбид бора В₄С. При переработке богатой оксидом бария смеси в продуктах плавки превалирует карбид бария ВаС₂, а богатой оксидом бора – гексаборид бария. Образование боратов бария затрудняет восстановительный процесс из-за пониженной активности ВаО и В₂О₃ в них. Как сильные основные (ВаО) и кислотные (В₂О₃) оксиды они образуют прочные соединения. Температура начала восстановления бария до ВаС₂ из ВаО составляет 1500 К, а из Ва₃В₂О₆ – 2200 К. Совместное восстановление бария и бора происходит из боратов бария с образованием ВаВ₆. На обеих смесях появление в продуктах плавки гексаборида бария фиксируется при 2300 К. Наличие в конденсированной фазе ВаВ₆ свидетельствует о возможности производства комплексного ферросплава, одновременно содержащего бор и барий, известных как эффективные легирующие и модифицирующие элементы. При численном моделировании технологии применен метод математического планирования эксперимента. Получены уравнения зависимости количества образующихся фаз от расхода ВаО, В₂О₃ и температуры. Изучен весь диапазон составов оксидов в соответствии с диаграммой состояния системы ВаО–В₂О₃. Уравнения позволяют выбрать температурно-шихтовые условия плавки для получения требуемых составов конденсированных фаз. Полученные в работе результаты численных экспериментов могут быть применимы для производства борбариевых сплавов и синтеза высокотемпературных материалов на основе ВаВ₆, ВаС₂ и В₄С.

Ключевые слова: бор, барий, сплав, моделирование, фаза, карбид бария, гексаборид бария, аппроксимирующие уравнения, коэффициент детерминации

DOI: 10.31857/S0235010621030026

ВВЕДЕНИЕ

Научное обоснование технологического процесса является залогом успешной его реализации на практике. Распространенный способ его изучения по отдельным химическим реакциям представляется недостаточно корректным. В исследовательской практике для таких целей рекомендуется применять полный термодинамический анализ, который позволяет учесть взаимодействие всех компонентов процесса, нахо-

дящихся в твердом, жидком и газообразном состояниях в широком диапазоне температур и давлений [1–3]. Усилия научного сообщества в этом направлении привели к созданию численных методов анализа сложных технологических процессов, реализованных в виде пакета прикладных компьютерных программ. В настоящее время стало очевидным, что такой подход позволяет многократно снижать материальные и временные затраты на совершенствование существующих и создание новых технологических процессов и изделий. Осознание этого привело к объединению усилий научных коллективов разных стран в создании мощных расчетных термодинамических комплексов. Например, консорциум SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), который состоит из 16 организаций разных стран Европы и Северной Америки [4]. В России разработаны программные продукты “АСТРА” “СЕЛЕКТОР”, “ИВТАНТЕРМО-Win” [4]. В отличие от разработок консорциума “SGTE” в них используются более строгие с точки зрения классической термодинамики принципы. В основу алгоритма многоцелевого программного комплекса “АСТРА” положен универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем, основанный на фундаментальном принципе максимума энтропии [5]. Этот метод предоставляет уникальную возможность обобщенного описания любого высокотемпературного состояния с помощью одних только фундаментальных законов термодинамики, независимо от условий и способов достижения равновесия [4].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем получило широкое распространение в исследовательской практике [6–10]. Например, в Институте металлургии УрО РАН с использованием программного комплекса “АСТРА” были разработаны научные основы технологии производства сплава Fe–Si–Al [11], а также силикобария, внедренной на Ермаковском (ныне Аксуском) заводе ферросплавов [12, 13]. В последнем случае это было получено изучением процессов фазообразования в тройной системе BaO–SiO₂–C. Было определено, что для увеличения растворимости бария в железе необходимо образование в этой системе силицида бария, являющегося продуктом взаимодействия оксида бария с карбидом кремния по реакции:



Таким образом, благодаря сугубо теоретическим исследованиям был создан новый ферросплав и организовано его промышленное производство. Необходимо отметить, что на начальном этапе [12] участие железа при анализе не рассматривалось.

Кремний является аналогом бора. Поэтому в настоящей работе показана возможность образования из бария и бора соединения, растворимого в железе, и получения бор-бариевого сплава. Для изучения этого процесса был применен программный комплекс “Терра” [14], являющийся модернизированной версией программы “АСТРА”, и проведен анализ химических превращений в системе BaO–B₂O₃–C. Используемый комплекс обнаруживает фазы в количестве от 1 до 10^{–30} массовых долей. Для облегчения анализа при моделировании учитывали фазы, количество которых составляет 10^{–3} и более массовых долей. Вопросам термодинамического моделирования процессов восстановления бария и бора посвящен ряд исследований [15–17]. В настоящей работе было принято решение расширить их за счет применения метода математического планирования эксперимента при численных расчетах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

На рис. 1 и 2 приведены результаты оценки фазообразования при карботермическом восстановлении смеси оксидов с высоким (90%) и пониженным (35%) содержа-

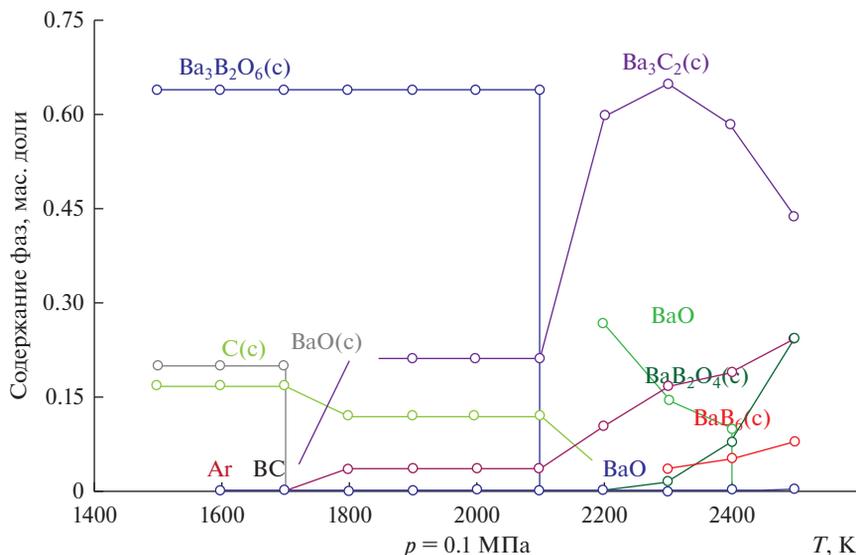
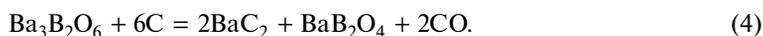


Рис. 1. Результаты термодинамического моделирования фазообразования для системы с высоким содержанием оксида бария (90% BaO).

нием оксида бария. Рисунки показывают общий ход фазообразования в системе. Для детального анализа привлечены также получаемые в ходе расчетов цифровые значения количества образующихся фаз, поскольку на диаграмме сложно отобразить низкие концентрации последних. Расход углерода рассчитан по стехиометрии для реакций:



Определено, что при взаимодействии имеющегося в системе свободного оксида бария с углеродом происходит образование при 1500 К дикарида бария по реакции (2). Увеличению количества BaC₂ в процессе восстановления способствует вступление в реакцию с углеродом ортобората бария:



Эта реакция протекает при повышенных температурах (2200 К) из-за низкой активности оксидов BaO и B₂O₃ в Ba₃B₂O₆ [18]. Образовавшийся по реакции (4) метаборат бария BaB₂O₄ является источником нового в этой системе соединения – гексаборида бария BaB₆:



Фазообразование в системе с низким содержанием оксида бария (35% BaO) и высоким – оксида бора (65% B₂O₃) имеет свои особенности (рис. 2). Наличие свободного B₂O₃ приводит к появлению карбида бора по реакции (3). По достижению температуры 2200 К в системе образуется BaB₆ при одновременном снижении концентраций карбида бора B₄C и углерода, что может быть результатом протекания реакции



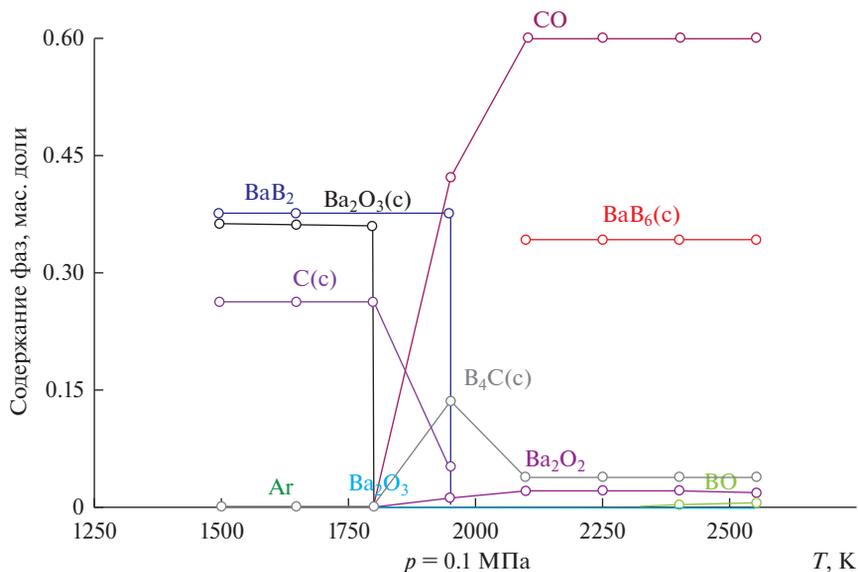


Рис. 2. Результаты термодинамического моделирования фазообразования для системы с низким содержанием оксида бария (35% BaO).

Таким образом, при взаимодействии в системе оксидов BaO и B_2O_3 с углеродом возможно образование следующих фаз: BaB_6 , BaC_2 и B_4C , сочетание и количество которых можно менять, изменяя отношение исходных оксидов в системе.

Для уточнения результатов термодинамических расчетов применили метод математического планирования эксперимента [19–21], поскольку моделирование является также экспериментом, но только численным [22]. Как и в предыдущих расчетах, расход углерода на восстановление бария и бора из оксидов определили по стехиометрии реакций (2) и (3). В табл. 1 показан перечень факторов и их уровней, а в табл. 2 – матрица планирования эксперимента. В качестве факторов выбраны расходы BaO и B_2O_3 , а также температура, которые меняли на пяти уровнях. Адекватность модели оценивали по коэффициенту детерминации (R^2).

При использовании обычного метода отбора факторов требуется проведение $N = 5^3 = 125$ расчетов. Применение метода планирования эксперимента на латинских квадратах позволяет провести 25 расчетов (табл. 2).

Таблица 1. Факторы и их уровни

Факторы		Уровни факторов				
		1	2	3	4	5
x_1	Температура, К	2073	2193	2313	2433	2553
x_2	Расход B_2O_3 , г	10	25	40	55	70
x_3	Расход BaO, г	90	75	60	45	30
x_4	Вакантный фактор	1	2	3	4	5

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента

№	T, К	В ₂ О ₃ , г	ВаО, г	Y _{Ва}	Y _В
1	2	3	4	5	6
1	2073	10	90	0.1686	0
2	2073	40	60	0.0889	0.0420
3	2073	25	75	0	0
4	2073	70	30	0.1800	0.0992
5	2073	55	45	0.2316	0.1094
6	2313	10	60	0.5765	0.0344
7	2313	40	75	0.4099	0.0791
8	2313	25	30	0.3303	0.1006
9	2313	70	45	0.2401	0.1134
10	2313	55	90	0.3859	0.0856
11	2193	10	75	0.4353	0
12	2193	40	30	0.2571	0.1214
13	2193	25	45	0.0471	0.0222
14	2193	70	90	0.1286	0.0607
15	2193	55	60	0.1687	0.0796
16	2553	10	30	0.4618	0.0584
17	2553	40	45	0.2825	0.1037
18	2553	25	90	0.4901	0.0512
19	2553	70	60	0.2468	0.1166
20	2553	55	75	0.3194	0.0943
21	2433	10	45	0.5352	0.0433
22	2433	40	90	0.4305	0.0708
23	2433	25	60	0.4415	0.0679
24	2433	70	75	0.2962	0.1060
25	2433	55	30	0.2146	0.1098

Результатом этих расчетов является фазовый состав образующихся продуктов. С использованием молекулярных весов участников процесса фазовый состав пересчитали на элементный.

На рис. 3 показано влияние выбранных факторов на содержание Ва и В в конденсированной фазе. Повышение температуры процесса способствует увеличению количества Ва и В, восстановленных из оксидной системы (рис. 3а). Но существует по этому параметру предел, за которым начинается снижение содержания этих элементов. Найденная решением аппроксимирующего уравнения (табл. 3) температурная граница, например, для Ва оценивается в 2450 К. При последующем повышении температуры наблюдается интенсивное снижение количества ВаС₂ из-за образования в газовой фазе Ва и накоплением в системе свободного углерода (рис. 1).

Гексаборид бария термодинамически устойчив ($\Delta G_{298.15} = -310.4$ кДж/моль) и некоторое снижение его количества имеет место лишь при температурах более 2800 К.

Повышение в системе количества В₂О₃ с 10 до 70 г приводит к увеличению содержания бора с 0.02 до 0.1 и уменьшению бария с 0.43 до 0.21 (рис. 3б). Для системы с повышенным количеством ВаО имеет место обратная картина (рис. 3в). Наблюдаемое

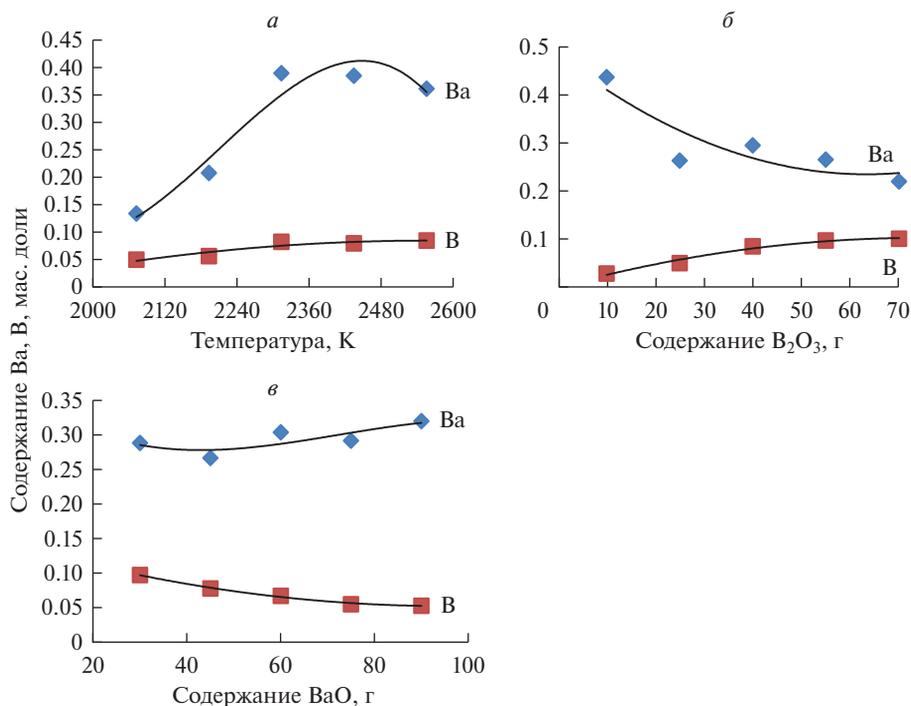


Рис. 3. Зависимость содержания бария и бора в конденсированной фазе от температуры (а), количества B₂O₃ (б) и BaO (в) в системе.

можно объяснить трудностью восстановления бора и бария из образующихся боратов бария. Для системы, состоящей из 100% BaO, карбид бария образуется уже при 1550 К, в то время как температура начала восстановления его из BaB₂O₄ равна 2200 К (рис. 1). Приведенные в табл. 3 аппроксимирующие уравнения позволяют определить содержание исходных компонентов системы для получения сплава с необходимым содержанием бария и бора.

Таблица 3. Аппроксимирующие уравнения

Фактор	Уравнения	R ²
T(x ₁)	Ba = $-6 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 4 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0.0881 \cdot T + 63.611$	0.9443
	B = $-2 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 0.0008 \cdot T - 0.9463$	0.8893
B ₂ O ₃ (x ₂)	Ba = $6 \cdot 10^{-5} \cdot B_2O_3^2 - 0.0078 \cdot B_2O_3 + 0.4808$	0.772
	B = $-2 \cdot 10^{-5} \cdot B_2O_3^2 + 0.0028 \cdot B_2O_3 - 0.0014$	0.9781
BaO(x ₃)	Ba = $-4 \cdot 10^{-7} \cdot BaO^3 + 1 \cdot 10^{-4} \cdot BaO^2 - 0.0058 \cdot BaO + 0.3849$	0.6401
	B = $1 \cdot 10^{-5} \cdot BaO^2 - 0.002 \cdot BaO + 0.1479$	0.9942

ВЫВОДЫ

Выполнен полный термодинамический анализ химических превращений в системе BaO–B₂O₃–C в диапазоне температур 1400–3000 К. Определено, что в системе продуктами взаимодействия оксидов бария и бора с углеродом могут быть карбид и гексаборид бария, а также карбид бора. При термодинамическом моделировании применен метод математического планирования эксперимента. Получены аппроксимирующие уравнения зависимости количества образующихся фаз от содержания BaO и B₂O₃ и температуры. Изучен весь диапазон составов в соответствии с диаграммой состояния системы BaO–B₂O₃. Уравнения позволяют выбрать температурные параметры и оксидные составляющие системы для получения необходимых составов конденсированных фаз. Полученные данные можно использовать для получения бор-бариевых ферросплавов и синтеза высокотемпературных материалов на основе BaB₆, BaC₂ и B₄C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. М.: Научный мир, 2002.
2. Ватолин Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
3. Цымбал В.П. Математическое моделирование сложных систем в металлургии: Учебник для вузов. Объед. "Российские университеты": Кузбассвуиздат – АСТШ, 2006.
4. Удалов Ю.П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012.
5. Трусов Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах (АСТРА.4). Версия 1.06. М.: МВТУ им. Баумана, 1991.
6. Тюшняков С.Н. Термодинамическое моделирование восстановления цинка медеплавильного шлака // Бутлеровские сообщения. 2015. **43**. № 9. С. 108–115.
7. Моисеев Г.К., Вяткин Н.А., Барбин Н.М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов. Челябинск: Из-во ЮУрГУ, 2002.
8. Дайнеко Е.Б. Прогнозные термодинамические расчеты вероятности твердофазовых реакций при термообработке масс электрофарфора // Вісник НТУ "ХПІ". Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2013. № 47(1020). С. 38–44.
9. Гончаров О.Ю. Термодинамическое моделирование высокотемпературного окисления сплавов системы Fe–Cr на воздухе // Неорганические материалы. 2004. **40**. № 12. С. 1–7.
10. Тюшняков С.Н. Термодинамическое моделирование фазообразования при охлаждении цинксодержащего медеплавильного шлака // Бутлеровские сообщения. 2015. **43**. № 9. С. 102–107.
11. Маршук Л.А., Жучков В.И., Шуняев К.Ю., Лисин В.Л., Мальцев Ю.Б. Термодинамическое моделирование процесса выплавки сплава Fe–Si–Al // Расплавы. 2003. № 6. С. 63–68.
12. Жучков В.И., Лукин С.В. Технология ферросплавов со щелочноземельными металлами. М: Металлургия, 1990.
13. Рябчиков И.В., Григорьев Ю.В. Термодинамический анализ процессов взаимодействия сульфатов магния и щелочноземельных металлов с углеродом // Тр. XIII межд. науч. конф. "Современные проблемы электрометаллургии стали". 2007. **1**. С. 61–65.
14. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // В кн.: III межд. симпозиум "Горение и плазмохимия". Казак. университети. 2005. С. 52–57.
15. Рыбенко И.А., Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Голодова М.А., Цымбал В.П. Разработка ресурсосберегающих технологий прямого легирования стали на основе методов термодинамического моделирования процессов восстановления металлов в элементарных системах // Изв. вузов. Ч.М. 2017. **60**. № 2. С. 91–98.
16. Акбердин А.А., Карбаев М.М. Химические превращения при карботермическом восстановлении бора и бария из оксидов // Изв. вузов. Ч.М. 2019. **62**. № 11. С. 846–851.
17. Невар Н.Ф., Фасевич Ю.Н. Термодинамическое моделирование равновесного фазового состава литого борсодержащего сплава // Литье и металлургия. 2005. **33**. № 1. С. 96–99.
18. Лопатин С.И., Столярова В.Л., Тюрина Н.Г., Тюрина З.Г. Термодинамические свойства расплавов систем SrO–B₂O₃ и BaO–B₂O₃ // ЖО. 2006. **76**. № 11. С. 1761–1767.

19. Протодяконов М.М., Тедер Р.И. Методика рационального планирования эксперимента. М.: “Наука”, 1970.
20. Малых А.Е., Данилова В.И. Об историческом процессе развития теории латинских квадратов и некоторых их приложениях // Вестник Пермского университета. 2010. № 4. С. 95–104.
21. Беляев С.В., Малышев В.П. Пути развития вероятностно-детерминированного планирования эксперимента // В сб. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана: Алматы. 2008. 9. С. 599–633.
22. Akberdin A.A., Kim A.S., Sultangaziev R.B. Experiment Planning in the Simulation of Industrial Processes // Steel in Translation. 2018. 48. № 9. P. 573–577.

ANALYSIS OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN THE BaO–B₂O₃–C SYSTEM

A. A. Akberdin¹, A. S. Kim¹, R. B. Sultangaziev²

¹Chemical and Metallurgical Institute named after J. Abishev, Karaganda, Kazakhstan

²Karaganda state technical University, Karaganda, Kazakhstan

A complete thermodynamic analysis of chemical transformations in the BaO–B₂O₃–C system in the temperature range 1400–3000 K was performed using the “Terra” software package. It has been established that even before the reduction process begins, the products of interaction between boron and barium oxides are barium ortho-Ba₃B₂O₆ and barium metaborate BaB₂O₄ with crystallization temperatures of 1656 and 1378 K, respectively. Carbon reduction of a mixture of oxides with a high (90BaO + 10B₂O₃) and low (35BaO + 65B₂O₃) content of barium oxide was studied. It was found that in all cases the interaction products can be carbide BaC₂ and barium hexaboride BaB₆, as well as boron carbide B₄C. When processing a mixture rich in barium oxide, barium carbide BaC₂ prevails in the smelting products, while barium hexaboride prevails in the boron oxide-rich mixture. The formation of barium borates complicates the recovery process due to the reduced activity of BaO and B₂O₃ in them. As strong basic (BaO) and acidic (B₂O₃) oxides, they form strong compounds. The temperature of the beginning of barium reduction to BaC₂ from BaO is 1500 K, and from Ba₃B₂O₆—2200 K. Joint recovery of barium and of boron is derived from the borate of barium with the formation of BaB₆. In both mixtures, the appearance of barium hexaboride in the melting products is recorded at 2300 K. The presence of BaB₆ in the condensed phase indicates the possibility of producing a complex Ferroalloy that simultaneously contains boron and barium, known as effective alloying and modifying elements. Numerical simulation of the technology uses the method of mathematical planning of the experiment. The equations of dependence of the number of formed phases on the flow rate of BaO, B₂O₃ and temperature are obtained. The entire range of oxide compositions was studied in accordance with the state diagram of the BaO–B₂O₃ system. The equations allow you to select the temperature and charge conditions of melting to obtain the required compositions of condensed phases. The results of numerical experiments obtained in this work can be applied to the production of borbarium alloys and the synthesis of high-temperature materials based on BaB₆, BaC₂ and B₄C.

Keywords: boron, barium, alloy, modeling, phase, barium carbide, barium hexaboride, approximating equations, coefficient of determination

REFERENCES

1. Belov G.V. Termodinamicheskoe modelirovanie: metody, algoritmy, programmy [Thermodynamic modeling: methods, algorithms, programs]. M.: Nauchnyj mir, 2002. [In Russian].
2. Vatolin N.A. Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemah [Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems]. M.: Metallurgiya. 1994. [In Russian].
3. Cymbal V.P. Matematicheskoe modelirovanie slozhnykh sistem v metallurgii: Uchebnik dlya vuzov [Mathematical modeling of complex systems in metallurgy]. M.: Izd. Ob"ed. “Rossijskie universiteti”: Kuzbassvuzizdat – ASTSH. 2006. [In Russian].
4. Udalov Yu.P. Primenenie programmykh kompleksov vychislitel'noj i geometricheskoj termodinamiki v proektirovanii tekhnologicheskikh processov neorganicheskikh veshchestv [Application of

- software systems for computational and geometric thermodynamics in the design of technological processes of inorganic substances]. SPb.: SPbGTI(TU). 2012. [In Russian].
5. Trusov B.G. Modelirovanie himicheskikh i fazovykh ravnovesij pri vysokih temperaturah (ASTRA.4). Versiya 1.06 [Modeling of chemical and phase equilibria at high temperatures (ASTRA.4). version 1.06]. M.: MVTU after Bauman, 1991. [In Russian].
 6. Tyushnyakov S.N. Termodinamicheskoye modelirovaniye vosstanovleniya tsinka medeplavil'nogo shlaka [Thermodynamic modeling of zinc reduction in copper-smelting slag] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2015. **43**. № 9. P. 108–115. [In Russian].
 7. Moiseev G.K., Vyatkin N.A., Barbin N.M. Primenenie termodinamicheskogo modelirovaniya dlya izucheniya vzaimodejstvij s uchastiem ionnyh rasplavov [Application of thermodynamic modeling to study interactions involving ionic melts]. CHelyabinsk: Iz-vo YUUrGU. 2002. [In Russian].
 8. Dayneko Ye.B. Prognoznyye termodinamicheskie raschety veroyatnosti tverdogazovykh reakcij pri termooobratke mass elektrofarfora [Predictive thermodynamic calculations of the probability of solid-phase reactions during heat treatment of electro-porcelain masses] // Visnik NTU "HPI". Seriya: Himiya, himichna tekhnologiya ta ekologiya. 2013. № 47(1020). P. 38–44. [In Ukr.].
 9. Goncharov O. Yu. Termodinamicheskoe modelirovanie vysokotemperaturnogo okisleniya splavov sistemy Fe–Cr na vozduhe [Thermodynamic modeling of high-temperature oxidation of alloys of the Fe–Cr system in air] // Neorganicheskiye materialy. 2004. **40**. № 12. P. 1–7. [In Russian].
 10. Tyushnyakov S.N. Termodinamicheskoye modelirovanie fazoobrazovaniya pri ohlazhdenii cink-soderzhashchego medeplavil'nogo shlaka [Thermodynamic modeling of phase formation during cooling of zinc-containing copper smelting slag] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2015. **43**. № 9. P. 102–107. [In Russian].
 11. Marshuk L.A., Zhuchkov V.I., Shunyaev K.Yu., Lisin V.L., Maltsev Yu.B. Termodinamicheskoye modelirovanie processa vyplavki splava Fe–Si–Al [Thermodynamic modeling of the smelting process of the Fe–Si–Al alloy] // Rasplavy. 2003. № 6. P. 63–68. [In Russian].
 12. Zhuchkov V.I., Lukin S.V. Tekhnologiya ferrosplavov so shchelochnozemel'nymi metallami [Ferrous alloy technology with alkaline earth metals]. M.: Metallurgiya, 1990. [In Russian].
 13. Ryabchikov I.V., Grigor'ev Yu.V. Termodinamicheskij analiz processov vzaimodejstviya sul'fatov magniya i shchelochnozemel'nyh metallov s uglerodom [Thermodynamic analysis of the processes of interaction of magnesium sulfates and alkaline earth metals with carbon] // Tr. XIII mezhd. nauch. konf. "Sovremennyye problemy elektrometallurgii stali": 2007. P. 61–65. [In Russian].
 14. Trusov B.G. Programmnyaya sistema TERRA dlya modelirovaniya fazovykh i himicheskikh ravnovesij pri vysokih temperaturah [TERRA software system for modeling phase and chemical equilibria at high temperatures.] // III mezhd. simpozium "Gorenie i plazmohimiya". Almaty: Kazak. universiteti, 2005. P. 52–57. [In Russian].
 15. Rybenko I.A., Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Golodova M.A., Tsymbal V.P. Razrabotka resursoberegayushchikh tekhnologiy pryamogo legirovaniya stali na osnove metodov termodinamicheskogo modelirovaniya protsessov vosstanovleniya metallov v elementarnykh sistemakh [Development of resource-saving technologies for direct alloying of steel based on the methods of thermodynamic modeling of metal reduction processes in elementary systems] // Izv. vuzov. Ch.M.: 2017. **60**. № 2. P. 91–98. [In Russian].
 16. Akberdin A.A., Karbayev M.M. Khimicheskiye prevrashcheniya pri karbotermicheskom vosstanovlenii bora i bariya iz oksidov [Chemical transformations during carbothermal reduction of boron and barium from oxides] // Izv. vuzov. Ch.M.: 2019. **62**. № 11. P. 846–851. [In Russian].
 17. Nevar N.F., Fasevich Yu.N. Termodinamicheskoye modelirovaniye ravnovesnogo fazovogo sostava litogo borsoderzhashchego splava. [Thermodynamic modeling of the equilibrium phase composition of a cast boron-containing alloy] // Lit'yo i metallurgiya. 2005. 1. № 33. P. 96–99. [In Russian].
 18. Lopatin S.I., Stolyarova V.L., Tyurina N.G., Tyurina Z.G. Termodinamicheskiye svoystva rasplavov sistem SrO–B₂O₃ i BaO–B₂O₃. [Thermodynamic properties of melts of the SrO–B₂O₃ and BaO–B₂O₃ systems] // ZHO. 2006. **76**. P. 1761–1767. [In Russian].
 19. Protod'yakonov M.M., Teder R.I. Metodika racional'nogo planirovaniya eksperimenta [Rational experiment planning technique]. M.: "Nauka", 1970. [In Russian].
 20. Malyh A.E., Danilova V.I. Ob istoricheskom processe razvitiya teorii latinskih kvadratov i nekotoryh ih prilozheniyah [On the historical development of the theory of Latin squares and some of their applications] // Vestnik Permskogo universiteta. 2010. P. 95–104. [In Russian].
 21. Belyaev S.V., Malyshev V.P. Puti razvitiya veroyatnostno-determinirovannogo planirovaniya eksperimenta [Ways of development of probabilistic-deterministic planning of the experiment] // V sb. Kompleksnaya pererabotka mineral'nogo syr'ya Kazakhstana: Almaty. 2008. **9**. P. 599–633. [In Russian].
 22. Akberdin A.A., Kim A.S., Sultangaziev R.B. Experiment Planning in the Simulation of Industrial Processes // Steel in Translation. 2018. **48**. № 9. P. 573–577.