

УДК 660.01

**АКТИВНОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ НИКЕЛЯ,
СОДЕРЖАЩИХ БОР И ГАФНИЙ, ПРИ $P_{\text{Аг}} = 0.1$ МПа**

© 2020 г. В. Т. Бурцев*

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия***e-mail: burtsev@imet.ac.ru*

Поступила в редакцию 28.06.2019 г.

После доработки 17.02.2020 г.

Принята к публикации 01.03.2020 г.

Раскисление жаропрочных сплавов на основе никеля при плавке в вакууме проводят в присутствии алюминия сильными раскислителями – бором и гафнием, что требует дополнительных знаний об активности растворенного кислорода ($a_{\text{[O]}}$). Предварительно собран и проанализирован обзор научной литературы о влиянии бора и гафния на $a_{\text{[O]}}$ и показано отсутствие надежных результатов. Для восполнения этого изучили $a_{\text{[O]}}$ в модельных расплавах Ni–O–B/Hf (0.001–0.1 мас. %*¹ каждого) и Ni–O–Al (5%) – B/Hf (0.001–0.1%) при 1560°C и $P_{\text{Аг}} = 0.1$ МПа методом мгновенного фиксирования ЭДС (МФЭ). Опыты провели на специальной установке, состоявшей из вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем и системами контроля газовой фазы и температуры металла; $a_{\text{[O]}}$ определяли с помощью МФЭ погружными одноразовыми сертифицированными датчиками фирмы “Heraeus Electro-Nite” с твердым электролитом ZrO_2 (0.06% MgO), с электродом сравнения (Cr/Cr₂O₃) “Celox II Standart”, выводом из молибдена. Показано, что для расплавов Ni–O–(B/Hf) зависимость $a_{\text{[O]}} = f[\text{B/Hf}]$ описывается логарифмическими функциями, и при 0.05% раскислителя $a_{\text{[O]}}$ снижается на 9% (отн.) при введении бора по сравнению с гафнием. Для расплавов Ni–O–Al (5%)–B/Hf (0.05% каждого) $a_{\text{[O]}}$ при введении бора уменьшается на 36% (отн.) по сравнению с гафнием; $a_{\text{[O]}}$ при введении (B/Hf) по сравнению с Al при концентрации 0.05% уменьшилась для B в 11.5 раза, для Hf – в 10.5 раза. Для практики раскисления следует учитывать порядок введения раскислителей и его количество, отдавая предпочтение бору, как конечному раскислителю.

Ключевые слова: расплавы никель–кислород, бор, гафний, метод ЭДС, датчики, раскисление

DOI: 10.31857/S0235010620040039

ВВЕДЕНИЕ

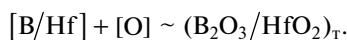
Для получения качественных изделий из новейших литейных жаропрочных сплавов на основе никеля специальную шихту плавят в вакуумных индукционных печах, а далее металлический расплав рафинируют, раскисляют и микролегируют редкоземельными металлами (РЗМ). Главной задачей этих процессов перед финальной присадкой РЗМ – снижение концентрации вредных примесей, в основном кислорода, до содержания менее 0.001%, чтобы обеспечить полное усвоение РЗМ без образования неметаллических включений (НВ) и создание необходимых условий для наноструктурирования [1].

¹ Здесь и далее по тексту мас. %.

С учетом введения в расплав реакционноактивных легирующих компонентов и сильных раскислителей, что приводит к образованию НВ, очевидна необходимость постоянного совершенствования процесса раскисления различными раскислителями и контроля поведения кислорода в жидком металле, вплоть до кристаллизации последнего. Применение на практике элементов-раскислителей основано на теоретическом фундаменте термодинамики раскисления никелевых расплавов [2], а также на эмпирическом опыте.

Термодинамика расплавов Ni–O при введении сильных раскислителей, таких как В, Al, Mg, Y, La, Ce, Hf изучена недостаточно полно, и по Вагнеру параметры взаимодействия кислорода от указанных элементов (e_{O}^j) имеют оценочный характер и при 1600°C они равны: $-e_{\text{O}}^j = 0; 1.98; 70; 1.5; 0; 0; 0.58$ соответственно [3, 4], что приблизительно указывает на преимущественное использование Mg в качестве эффективного раскислителя. Ранее [5] при раскислении никеля алюминием, магнием, иттрием (0.1%, каждого) экспериментально определили значения $a_{[\text{O}]}$ и показали рост раскислительной способности (РС) магния в 5.4 раза, иттрия – в 3 раза по сравнению с РС алюминия. При введении в металл La, Ce, Pr, Dy (0.1%, каждого) также определили величины $a_{[\text{O}]}$ и показали изменение (увеличение) РС лантана в 0.95 раза, церия – в 8.4 раза, празеодима – в 4.2 раза, диспрозия – в 6.1 раза по сравнению с РС алюминия. Отметим, что под РС принято изменение значения $a_{[\text{O}]}$ при введении в металл одного раскислителя, по сравнению с другим, т.к. определить РС сильного элемента-раскислителя в расплаве никеля при равновесии с реально используемой керамикой тигля и газовой фазой с окислительным потенциалом ниже 10^{-16} МПа в настоящее время затруднительно.

Выбор бора и гафния обусловлен отсутствием сведений о РС, что задерживает их применение на практике. Взаимодействие В/Hf с кислородом в жидком никеле представили схематически:



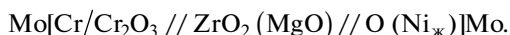
Из-за отсутствия в научной литературе значений энтальпии смешения В/Hf в жидком никеле, определяемая калориметрическим методом, невозможно рассчитать значения энергии Гиббса реакций образования оксидов В/Hf в жидком никеле и сравнить их между собой. Отметим, что образование оксидных соединений гипотетически следует из сведений о термодинамических константах веществ в системах В/Hf–O, где обнаружены оксиды $\text{В}_2\text{O}_3$ с температурой фазового перехода жидкость–газ $T_{\text{ж-г}} = 2124^\circ\text{C}$ [6] и $\Delta H_T^0 = 431.6$ кДж/моль [8]; HfO_2 с $T_{\text{ж-г}} = 2780^\circ\text{C}$ и $\Delta G_{f298.15}^0 = -1061.823$ кДж/моль [7]. Масс-спектрометрические исследования давления насыщенных паров и состав пара над оксидами [8] при высоких температурах подтвердили существование этих соединений.

Традиционно для определения суммарного содержания кислорода в сложнoleгированном металле в виде раствора в матрице и НВ, содержащих кислород, используется отбор проб металла с последующим анализом кислорода методом восстановительного плавления, используя фракционный газовый анализ. Это связано со сложными технологическими процедурами подготовки образцов и недостаточной корректностью анализа из-за возможного неполного восстановления тугоплавких кислородсодержащих соединений углеродом тигля. Поэтому в восстановительный период плавки при введении в сложнoleгированный расплав никеля реакционноактивных компонентов, таких как Al с концентрацией до 5% и сильных раскислителей с концентрацией до 0.1%, активность кислорода ($a_{[\text{O}]}$) определяют методом ЭДС. Это дает возможность управлять процессами легирования и раскисления, а также определять влияние других раскислителей на $a_{[\text{O}]}$, что в настоящее время почти не изучено [9]. В этой связи целью

работы явилось исследование $a_{[O]}$ в модельных расплавах Ni–O–V/Hf (0.001–0.1%), Ni–O–Al (5%)–V/Hf (0.001–0.1%) при 1560°C с определением $a_{[O]}$ методом мгновенного фиксирования ЭДС (МФЭ) [10] и сравнение значений $a_{[O]}$ с данными системы Ni–O–Al (0.001–0.1%) в аналогичных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали электрохимическую ячейку следующей конструкции:



Особенности метода МФЭ представлены в работе [5], и этим методом экспериментально фиксировали горизонтальное плато зависимости ЭДС от времени $E = f(\tau)$, где τ равно 1–10 с, т.к. в ячейку помещены два металлических токоподвода из молибдена, и “значение $\Delta\mu$, равно разности электростатических потенциалов токоподводов” [10]. Обработка результатов состояла из расчетов значений $a_{[O]}$ по уравнению Нернста:

$$a_{[O]} = e^{(-\Delta G_T^\circ/RT)} \left[\left(P_e^{1/4} + P_{\text{Ref}}^{1/4} \right) e^{(EF/RT)} - P_e^{1/4} \right]^2.$$

Расшифровка сомножителей уравнения подробно описана [5]. Отметим, что в константе равновесия реакции $(1/2) \text{O}_2 = [\text{O}]_{1\%}^{\text{Ni}}$, $\Delta G_T^\circ = -70940 + 8.90 \cdot T$ Дж/моль [11], параметры взаимодействия кислорода от Al, V, Hf приняты равными нулю, т.к. они достоверно неизвестны [3, 4]. По указанному выше уравнению определяли $a_{[O]}$, равновесного с растворенными в металле элементами-раскислителями (Al, V, Hf) и НВ соответствующих составов при известном окислительном потенциале газовой фазы в момент измерения ЭДС.

Шихтой для плавки служили Ni марки ДНК (дробь никелевая карбонильная) и раскислители в виде лигатур Ni–V (15.6%), Ni–Hf (90%). Содержание раскислителей в металле определяли по расчету. Для измерения $a_{[O]}$ использовали установку, состоящую из вертикальной вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем, электрохимической ячейки (см. выше), устройства для введения ячейки ЭДС в металл, аналого-цифрового преобразователя, ПК, снабженного ПО “Экохром”, модернизированного для измерения ЭДС с периодом фиксации 0.02 с, монитором. В ячейке ЭДС использовали погружные одноразовые сертифицированные датчики фирмы “Heraeus Electro-Nite” с твердым электролитом ZrO_2 (0.06% MgO) с электродом сравнения (Cr/Cr₂O₃) “Celox II Standart”, выводом из молибдена. Температуру металла фиксировали термомпарой ВР5/20 и вольтметром В7-78/1 с тестированием по точкам плавления чистых металлов.

Эксперименты проводили по следующей программе: нагрев и плавление шихты в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ МПа, рафинирование металла – 20 мин, заполнение аргоном марки в.ч. на проток при $P_{\text{Ar}} = 0.1$ МПа, фиксация температуры металла, введение датчика в металл и измерение E (ЭДС) для тестирования $a_{[O]}$ в расплаве Ni–O в течение 6–9 с, откачка системы и напуск аргона, введение в металл раскислителей и измерение E , а далее следующий цикл. Подробно установка и методика опытов описаны ранее [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было проведено свыше 30 измерений E в сплавах Ni–O–V/Hf (0.001–0.1%); Ni–O–Al (5%)–V/Hf (0.001–0.1%) при температуре 1560°C. Обработка результатов состояла из расчетов значений $a_{[O]}$ по уравнению Нернста.

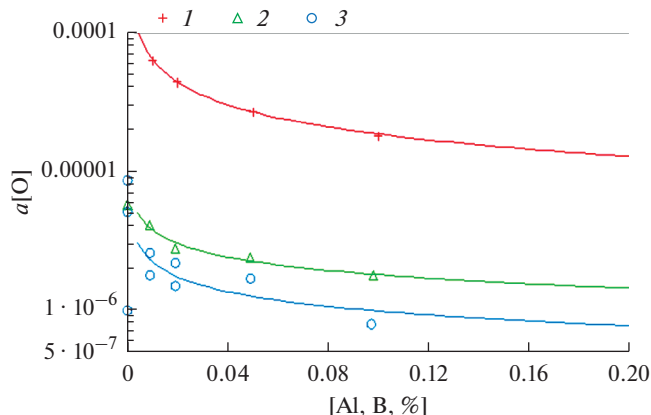


Рис. 1. Зависимости активности кислорода от содержания бора в расплавах никеля при 1833 К и $P_{Ar} = 0.1$ МПа: 1 – Ni–O–Al; 2 – Ni–O–B, 3 – Ni–O–Al (5%)–B.

Система Ni–O–Al (0.001–5%). Эта система была изучена ранее [5]. В качестве примера воспроизводимости и достоверности результатов были представлены экспериментальные и расчетные значения. Среднее квадратичное отклонение данных E для ограниченного количества измерений составило 4–8 отн. %. Табличные значения представили в виде E и $[Al, \text{\%}]$, а далее после расчета $a_{[O]}$ изобразили их графически, обработали методом наименьших квадратов и описали уравнением $\lg a_{[O]} = -5.27 - 0.231 \ln[Al, \text{\%}]$ с коэффициентом множественной корреляции $K = 0.98$, что свидетельствует о достоверной аппроксимации экспериментальных данных. Это уравнение позволило определить зависимость $a_{[O]} = f[Al, \text{\%}]$ в интервале концентраций алюминия 0.001–0.2%, что дало основание сравнивать эту зависимость с данными при раскислении металла бором и гафнием.

Системы Ni–O–B/Hf (0.001–0.1%), Ni–O–Al (5%)–B/Hf (0.001–0.1%). Экспериментальные данные E и расчетные значения $a_{[O]}$ представлены в табл. 1 и на рис. 1 и 2, которые обработаны методом наименьших квадратов и имеют вид для систем: Ni–O–Al (см. выше); Ni–O–B: $\lg a_{[O]} = -6.06 - 0.139 \ln[B, \text{\%}]$ с $K = 0.97$; Ni–O–Al (5%)–B: $\lg a_{[O]} = -6.35 - 0.151 \ln[B, \text{\%}]$ с $K = 0.85$; Ni–O–Hf: $\lg a_{[O]} = -6.40 - 0.266 \ln[Hf, \text{\%}]$ с $K = 0.97$; Ni–O–Al (5%) – Hf: $\lg a_{[O]} = -6.29 - 0.195 \ln[Hf, \text{\%}]$ с $K = 0.83$.

Анализ представленных графических результатов показывает:

1) изменения $a_{[O]}$ в системах Ni–O–B/Hf в интервале концентраций 0.001–0.1% подчиняются логарифмической зависимости;

2) значения $a_{[O]}$ при (B/Hf) = 0.05% равны $\lg a_{[O]} = -5.64/-5.60$ ($a_{[O]} = 2.27 \cdot 10^{-6}/2.49 \cdot 10^{-6}$) соответственно, что указывает на снижение активности кислорода при введении бора по сравнению с гафнием на 9 отн. %;

3) изменения $a_{[O]}$ в системах Ni–O–Al (5%)–B/Hf в интервале концентраций 0.001–0.1% описываются принятой логарифмической зависимостью, и значения $a_{[O]}$ при (B/Hf) = 0.05% равны $\lg a_{[O]} = -5.89/-5.70$ ($a_{[O]} = 1.26 \cdot 10^{-6}/1.97 \cdot 10^{-6}$) соответственно, что указывает на уменьшение активности кислорода при введении бора по сравнению с гафнием на 36 отн. %. В обоих случаях очевидно возрастание раскислительной способности бора по сравнению с гафнием. Отметим, что описание последней зависимости логарифмическим уравнением весьма приближенно, т.к. экспериментальные зна-

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные значения E и $a_{[O]}$ для расплавов Ni–O–B/Hf, Ni–O–Al (5%)–B/Hf при 1560°C

№ серии и опыта	Состав, %	E , В	$a_{[O]} \cdot 10^{-6}$
32-1	Ni–O (O = 0.0036)	0.087	5.69
32-2	Ni–O–B (0.009*)	0.107	4.15
32-3	Ni–O–B (0.019)	0.130	2.83
32-4	Ni–O–B (0.049)	0.140	2.39
32-5	Ni–O–B (0.098)	0.156	1.8
35-1	Ni–O (O = 0.0035)	0.094	5.10
35-2	Ni–O–Al (Al = 5*)	0.186	1.03
35-3	Ni–O–Al–B (0.009)	0.155	1.84
35-3	»	0.135	2.60
35-4	Ni–O–Al–B (0.019)	0.166	1.51
35-4	»	0.141	2.23
35-5	Ni–O–Al–B (0.049)	0.158	1.75
35-6	Ni–O–Al–B (0.097)	0.197	0.83
35-6	»	0.127	2.99
33-1	Ni–O (O = 0.0020)	0.130	2.83
33-2	Ni–O–Hf (0.01)	0.070	7.37
33-3	Ni–O–Hf (0.02)	0.117	3.52
33-4	Ni–O–Hf (0.049)	0.130	2.83
33-5	Ni–O–Hf (0.099)	0.163	1.59
34-1	Ni–O (O = 0.0037)	0.07	7.37
34-2	Ni–O–Al (Al = 5)	0.110	3.93
34-2	»	0.078	6.51
34-3	Ni–O–Al–Hf (0.01)	0.101	4.56
34-3	»	0.073	7.05
34-4	Ni–O–Al–Hf (0.02)	0.182	1.12
34-5	Ni–O–Al–Hf (0.056)	0.150	2.01
34-6	Ni–O–Al–Hf (0.1)	0.170	1.4
34-6	»	0.154	1.87

* Значения содержаний B, Hf и Al везде по расчету.

чения при минимальных концентрациях B/Hf повторяют ранее обнаруженную закономерность [5] при раскислении La/Сe расплавов Ni–O–Al (5%): сперва рост, а потом уменьшение значений $a_{[O]}$ с возрастанием содержания сильного раскислителя [12];

4) $a_{[O]}$ при введении B/Hf по сравнению с Al при концентрации 0.05% уменьшилась с $2.64 \cdot 10^{-5}$ до $2.27 \cdot 10^{-6}$ для бора, т.е. в 11.5 раз, для гафния – с $2.62 \cdot 10^{-5}$ до $2.49 \cdot 10^{-6}$, т.е. в 10.5 раз;

5) для практики раскисления следует учитывать порядок ведения раскислителей и его количество, отдавая предпочтение бору как конечному раскислителю.

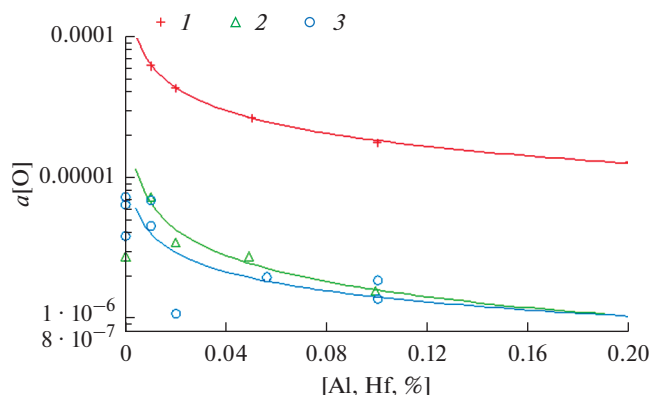


Рис. 2. Зависимости активности кислорода от содержания гафния в расплавах никеля при 1833 К и $P_{Ar} = 0.1$ МПа: 1 – Ni–O–Al; 2 – Ni–O–Hf; 3 – Ni–O–Al (5%) – Hf.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изучения раскисления расплавов никеля бором и гафнием исследовали активности кислорода в модельных системах Ni–O–В/Hf (0.001–0.1%) и Ni–O–Al (5%)–В/Hf (0.001–0.1%) при 1560°С и $P_{Ar} = 0.1$ МПа методом мгновенного фиксирования ЭДС. Для первых расплавов функции $a_{[O]} = f[V/Hf]$ описали логарифмическими уравнениями и показали уменьшение активности кислорода при введении бора по сравнению с гафнием. Для вторых расплавов изменения $a_{[O]}$ интервале концентраций 0.001–0.1% (В/Hf) подчиняются выбранной логарифмической зависимости, и значения $a_{[O]}$ при (В/Hf) = 0.05% равны $1.26 \cdot 10^{-6}/1.97 \cdot 10^{-6}$ соответственно, т.е. также подтвердили более высокую раскислительную способность бора по сравнению с гафнием. В процессе раскисления следует реализовывать порядок введения раскислителя, учитывая преимущественное влияние бора.

Автор благодарит к. т. н. С.Н. Анучкина за помощь в работе.

Работа поддержана Грантом РФФИ № 19-08-00461/19.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е. *Металлургия литейных жаропрочных сплавов: технология и оборудование*. М.: ВИАМ. 2016.
2. Аверин В.В. Растворимость кислорода, азота и активность элементов-раскислителей в расплавах на основе железа, кобальта, никеля и хрома. Автореферат на соиск. уч. степени д. т. н. М.: ИМЕТ АН СССР. 1968.
3. Куликов И.С. *Раскисление металлов*. М. *Металлургия*. 1975.
4. Buzek Z. *Hutnické. Actuality Fundamental Thermodynamic Data on Metallurgical Reactions and Interactions of Elements in System Significant for Metallurgical Theory and Practice*. Ostrava: Vyzkumny ustav hutnictvi zeleza, 1979.
5. Бурцев В.Т. Активность кислорода в расплавах никеля, содержащих алюминий, лантан и церий, при $P_{Ar} = 0.1$ МПа // *Расплавы*. 2018. № 6. С. 634–641.
6. Глушко В.П. *Термические константы веществ*. М.: ВИНТИ. 1971. V.
7. Глушко В.П. *Термические константы веществ*. 1974. УИ.
8. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. *Термодинамика испарения оксидов*. М.: Изд. ЛКИ. 2007.
9. Падерин С.Н., Серов Г.В., Комиссаров А.А., Тихонов С.М., Кузнецов Д.В. Термодинамические расчеты и анализ процессов раскисления трубной стали // *Сталь*. 2017. № 1. С. 26–29.
10. Морачевский А.Г., Воронин Г.В., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. *Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем*. М.: ИКЦ "Академкнига". 2003.

11. Kemori N., Katayama K., Kozuka Z. Solubility limit and thermodynamic properties of oxygen in liquid nickel // *J. Chem. Thermodynamics*. 1981. **13**. P. 313–325.
12. Жучков В.И., Ватолин Н.А., Бородулин Е.К., Криночкин Э.В., Сафронов В.П. Модифицирование стали сплавами со щелочноземельными элементами // Труды 10-ой конференции по физико-химическим основам металлургических процессов. Ч. 1. М.: Черметинформация. 1991. С. 173–175.

THE ACTIVITY OF OXYGEN IN MELTS OF NICKEL CONTAINING BORON AND HAFNIUM, AT $P_{Ar} = 0.1$ MPa

V. T. Burtsev

Institute of metallurgy and materials science named after A.A. Baykova RAS, Moscow, Russia

Deoxidizing of heat-resistant nickel-based alloys during vacuum melting is carried out in the presence of aluminum strong deoxidizers boron and hafnium, which requires additional knowledge about the activity of dissolved oxygen. For this purpose, we studied $a_{[O]}$ in model melts Ni–O–B/Hf (0.001–0.1% wt % of each) and Ni–O–Al (5%) – B/Hf (0.001–0.1% of mass) at 1560°C and $P_{Ar} = 0.1$ MPa by the method of instantaneous recording of the EDS using certified sensors. It was shown that for the melts Ni–O–(B/Hf), the dependences $a_{[O]} = f[B/Hf]$ are described by logarithmic functions and at 0.05% of the deoxidizer $a_{[O]}$ with the introduction of B is 1.1 times less than Hf, and for the melts Ni–O–Al (5%)–B/Hf (0.05% of each) $a_{[O]}$ with the introduction of B decreased by 1.5 times compared to Hf, what determines the order of introduction of deoxidizers and its number, preferring B as the final deoxidizer.

Keywords: melts nickel-oxygen, boron, hafnium, EMF method, deoxidation

REFERENCES

1. Sidorov V.V., Kablov D.Ye., Rigin V.Ye. *Metallurgiya litynykh zharoprochnykh splavov: tekhnologiya i oborudovaniye* [Metallurgy of cast heat-resistant alloys: technology and equipment]. M.: VIAM. 2016. (In Russian).
2. Averin V.V. *Rastvorimost' kislороda, azota i aktivnost' elementov-raskisliteley v rasplavakh na osnove zheleza, kobal'ta, nikelya i khroma* [solubility of oxygen, nitrogen and the activity of deoxidizing elements in melts based on iron, cobalt, nickel and chromium]. Abstract for the degree of Doctor of Technical Sciences. M.: IMET AN SSSR. 1968. (In Russian).
3. Kulikov I.S. *Raskisleniye metallov* [Deoxidation of metals]. M. Metallurgiya. 1975. (In Russian).
4. Buzek Z. *Hutnicke. Actuality Fundamental Thermodynamic Data on Metallurgical Reactions and Interactions of Elements in System Significant for Metallurgical Theory and Practice*. Ostrava: Vyzkumny ustav hutnictvi zeleza, 1979.
5. Burtsev V.T. *Aktivnost' kislороda v rasplavakh nikelya, sodержashchikh alyuminiy, lantan i tseriy, pri $P_{Ar} = 0.1$ MPa* [Oxygen activity in nickel melts containing aluminum, lanthanum and cerium, at $P_{Ar} = 0.1$ MPa] // *Rasplavy*. 2018. № 6. P. 634–641. (In Russian).
6. Glushko V.P. *Termicheskiye konstanty veshchestv* [Thermal constants of substances]. M.: VINITI. 1971. V. (In Russian).
7. Glushko V.P. *Termicheskiye konstanty veshchestv* [Thermal constants of substances]. 1974. VII. (In Russian).
8. Kazenas Ye.K., Tsvetkov Yu.V. *Termodinamika ispareniya oksidov* [Thermodynamics of the evaporation of oxides]. M.: Izd. LKI. 2007. (In Russian).
9. Paderin S.N., Serov G.V., Komissarov A.A., Tikhonov S.M., Kuznetsov D.V. *Termodinamicheskiye raschety i analiz protsessov raskisleniya trubnoy stali* [Thermodynamic calculations and analysis of deoxidation of pipe steel] // *Stal'*. 2017. № 1. P. 26–29. (In Russian).
10. Morachevskiy A.G., Voronin G.V., Geyderikh V.A., Kutsenok I.B. *Elektrokhimicheskiye metody issledovaniya v termodinamike metallicheskih sistem* [Electrochemical methods of research in the thermodynamics of metal systems]. M.: IKTS "Akademkniga". 2003. (In Russian).
11. Kemori N., Katayama K., Kozuka Z. Solubility limit and thermodynamic properties of oxygen in liquid nickel // *J. Chem. Thermodynamics*. 1981. **13**. P. 313–325.
12. Zhuchkov V.I., Vatin N.A., Borodulin Ye.K., Krinochkin E.V., Safronov V.P. *Modifitsirovaniye stali splavami so shchelochnozemel'nymi elementami* [Steel modification by alloys with alkaline earth elements] // 10-th conference on the physicochemical foundations of metallurgical processes. Part 1. M.: Chermetinformatiya. 1991. P. 173–175. (In Russian).