

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ С ОКСИДНЫМИ СИСТЕМАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ РЗМ. СООБЩЕНИЕ 1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ С $\text{La}_2\text{O}_3$

*Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец*

На основании литературных данных и теории субрегулярных растворов уточнены диаграммы состояния ряда оксидных систем, в состав которых  $\text{La}_2\text{O}_3$  входит в качестве независимого компонента. Рассмотрены оксидные двойные и тройные диаграммы, сопряженные с областью существования металлических расплавов:  $\text{FeO-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO-CaO-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO-MgO-La}_2\text{O}_3$ . Установлены энергетические параметры теории субрегулярных растворов применительно к оксидным расплавам вышеприведенных систем, установлены теплоты и энтропии плавления для алюминатов и хромита лантана, рассчитаны константы равновесия для процессов образования соединений из компонентов оксидного расплава. Определены координаты линий и поверхности ликвидус для диаграмм состояний  $\text{FeO-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO-CaO-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO-MgO-La}_2\text{O}_3$ . Для этих диаграмм сведения получены впервые.

На основании полученных данных построена поверхность растворимости (ПРKM) лантана в жидком кислородсодержащем железе. Из вида ПРKM следует, что раскислительная способность лантана несколько выше, нежели алюминия.

Полученные термодинамические данные могут быть использованы для получения сведений о строении ПРKM для условий комплексного раскисления стали высокоактивными элементами в сочетании с лантаном.

*Ключевые слова:* диаграммы состояния, фазовые равновесия, оксид лантана, термодинамика.

Рафинирующие и модифицирующие свойства редкоземельных элементов, к группе которых, помимо лантаноидов, относятся также иттрий и цирконий, постоянно изучаются в исследовательских металлургических лабораториях и научно-исследовательских центрах. Редкоземельные элементы обладают высоким сродством к кислороду, сере, фосфору, некоторым цветным металлам, обладают способностью измельчать структуру литого металла, снижать показатели анизотропии. Имеются сведения о том, что применение для обработки металла комплексных сплавов, содержащих кальций, барий и РЗМ, позволяет повысить коррозионную стойкость трубной стали [1–3]. Все более широкое применение модифицирования РЗМ находят при производстве транспортного металла [4]. Для технических целей обычно используют комплексные сплавы РЗМ, так как их получают из моначитовых концентратов, которые содержат порядка 60 % РЗМ (15 %  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 30–35 %  $\text{CeO}_2$ , 3–4 % Pr, 9–10 % Nd, до 30 % P). Это так называемый цериевый мишметалл, содержащий 50–55 % Ce, 25–30 % La, 10–15 % Nd, 4–6 % Pr. Достаточно широко используют и другие комплексные сплавы, содержащие кроме РЗМ железо, кремний, кальций, барий. Например, сплавы для модифицирования стали и чугуна, объединенные под маркой JNSteel [5]. Несмотря на сходство химических свойств лантаноидов, разница в них для разных лантаноидов все-таки существует. Например, плотность церия – 8,24 г/см<sup>3</sup>, лантана – 6,14 г/см<sup>3</sup>, празеодима – 6,77 г/см<sup>3</sup>, европия – 5,24 г/см<sup>3</sup> [5]. Она проявляется также и в

валентности стойких химических оксидных соединений, в раскислительной способности отдельных элементов, температуре плавления самих элементов. Эта разница совершенно незначительна, но это может повлиять на выбор оптимальных составов модифицирующих и рафинирующих сплавов, содержащих комплекс редкоземельных элементов. Поэтому необходимо рассмотреть рафинирующую способность каждого из редкоземельных элементов в отдельности.

Модифицирующие возможности РЗМ связаны с тем, что растворимость их в жидком железе в зависимости от температуры неограниченна, а растворимость при кристаллизации расплава – падает вплоть до десятых долей процента. РЗМ концентрируются в низкотемпературных эвтектиках, формирующихся по границам зерен, участвуют в формировании вторичных и третичных мелкодисперсных оксидов, сульфидов, нитридов и даже интерметаллидов. Для того, чтобы разобраться в этих вопросах, необходимо начать с выполнения термодинамического анализа взаимодействия отдельных, конкретных металлов, относящихся к РЗМ, с неметаллическими примесями в металле. К сожалению, проведение такого анализа затруднено отсутствием достаточной физико-химической информации. Так, в значительной степени затруднен термодинамический анализ оксидных диаграмм состояния, сопряженных с областью существования жидкого металла. По диаграмме состояния  $\text{FeO-La}_2\text{O}_3$  известны только температуры и теплоты плавления FeO и  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Сравни-

вая свойства  $\text{La}_2\text{O}_3$  с другими лантаноидами, пришли к выводу о том, что диаграмма состояний  $\text{FeO}-\text{La}_2\text{O}_3$  должна иметь вид диаграммы с простой эвтектикой. Вид этой диаграммы состояний был установлен с использованием теории совершенных ионных растворов и представлен на рис. 1.

Для дальнейших рассуждений понадобятся сведения о системе  $\text{MgO}-\text{La}_2\text{O}_3$ . По этой диаграмме в дополнение к свойствам  $\text{MgO}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  известны координаты эвтектики (48 мол. %  $\text{MgO}$  и  $(2000 \pm 15)^\circ\text{C}$  [6]; 50 мол. %  $\text{MgO}$  и  $(1955 \pm 15)^\circ\text{C}$  [7]). В расчетах использованы координаты точки

эвтектики – 50 мол. %  $\text{MgO}$  и  $1970^\circ\text{C}$ . На рис. 2, а приведены координаты линии ликвидус системы  $\text{MgO}-\text{La}_2\text{O}_3$ , определенные с помощью теории субрегулярных ионных растворов. Для расчетов использовались зависимости констант равновесия для реакций плавления оксидов, реакций взаимодействия элементов в жидком металле с кислородом с образованием жидкой и твердой фазы (табл. 1). В табл. 2 приведены параметры теории субрегулярных ионных растворов для двух- и трехкомпонентных оксидных расплавов. На рис. 2, б расчетным путем установлены координаты диа-

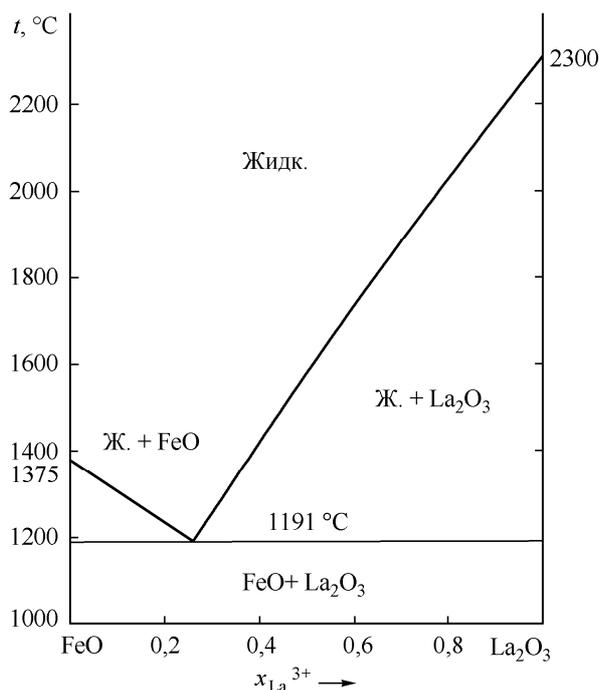


Рис. 1. Расчетная диаграмма состояния системы  $\text{FeO}-\text{La}_2\text{O}_3$

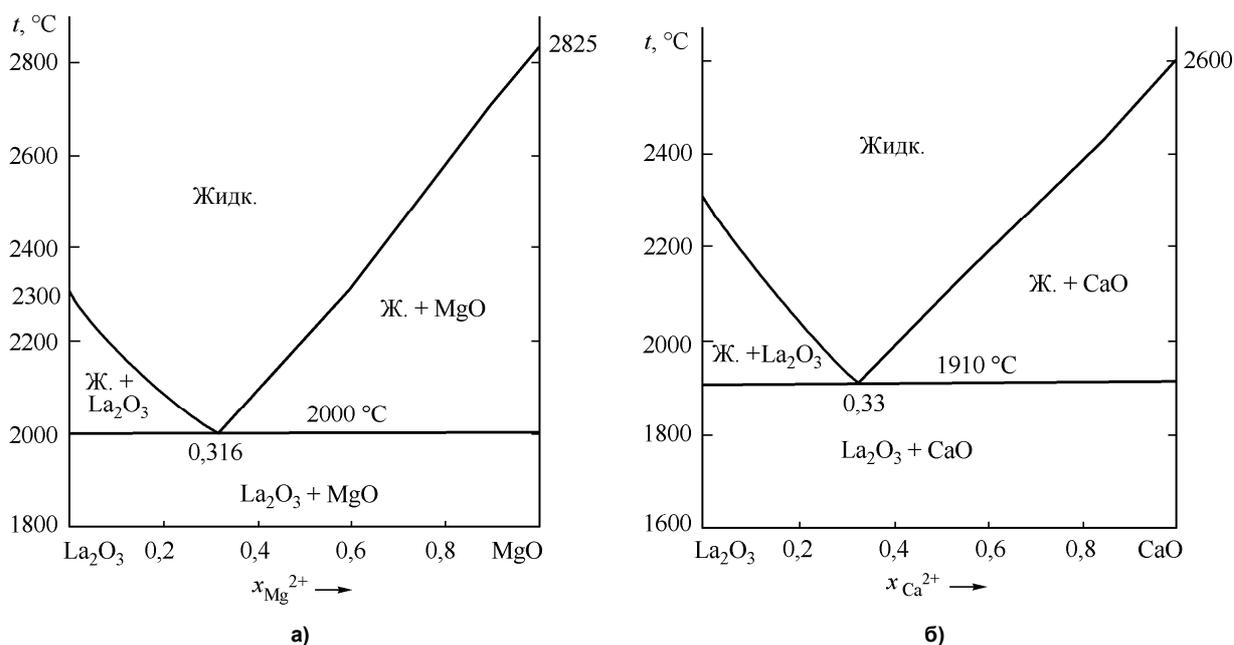


Рис. 2. Расчетные диаграммы состояния систем: а)  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ ; б)  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CaO}$

Таблица 1

Зависимости констант равновесия от температуры для оксидов

Оксид	$\lg K_{пл}$	$\lg K_{ж}$	$\lg K_{тв}$
FeO	$-1749/T + 1,062$	$-6320/T + 2,734$	$-8069/T + 5,8$
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$-4372/T + 1,617$	$-58\ 115/T + 12,57$	$-62\ 050/T + 14,10$
MgO	$-3016/T + 1,37$	$-22\ 457/T + 6,54$	$-26\ 500/T + 7,85$
CaO	$-2623/T + 0,913$	$-31\ 480/T + 12,55$	$-34\ 103/T + 13,46$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$-5683/T + 2,447$	$-58\ 320/T + 18,02$	$-64\ 000/T + 20,48$
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$-6557/T + 2,519$	$-33460/T + 14,85$	$-40\ 014/T + 17,37$

Таблица 2

Подобранные значения параметров теории субрегулярных ионных растворов

Система	Параметры теории $Q_{ijkl}$ , кал/моль		
FeO–La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-5256	-1835	-7105
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-4007	-460	-3927
MgO–La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1594	179	4007
CaO–La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4740	7970	3848
FeO–Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-90 000	-40 000	-90 000
FeO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-10 000	10 000	-30 000
FeO–MgO–La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0
FeO–CaO–La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	-30 000

граммы состояния CaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием данных [6, 8].

Несколько сложнее рассчитывались диаграммы состояний Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3, а) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3, б). На диаграмме состояний Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отмечается наличие одного конгруэнтно плавящегося соединения [6, 9]. В системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> необходимо учитывать соединение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с конгруэнтной точкой плавления и соединение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·11La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с инконгруэнтным плавлением [6, 10]. В табл. 3 и 4 приведены литературные и

заложенные в расчеты опорные точки этих диаграмм.

В табл. 5 приведены константы равновесия для образования и плавления соединений. Константы плавления алюминатов и хромита лантана были подобраны в данной работе. Также в этой таблице приведены данные по герциниту и хромиту железа.

Если учитывать взаимодействие с кислородом одного из раскисляющих компонентов и лантана, необходимо знать координаты в данном случае

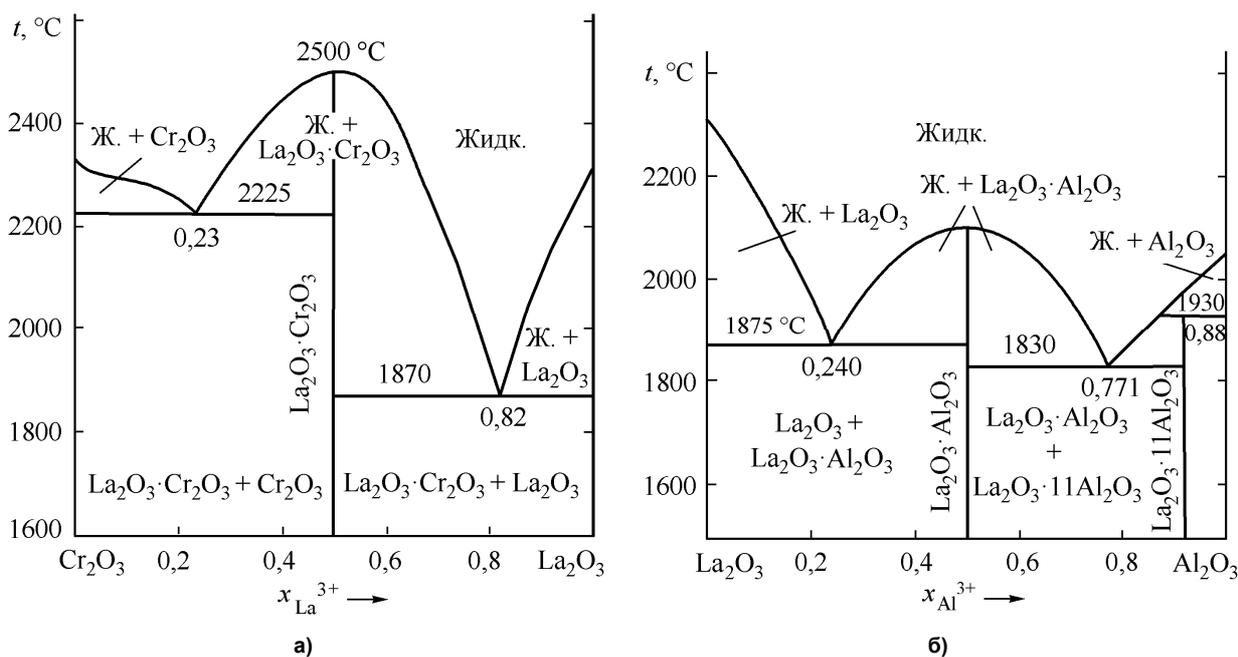


Рис. 3. Расчетные диаграммы состояния систем: а) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Инвариантные точки системы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 3

Фаза	Процесс	Состав, $x_{La^{3+}}$		Температура, °C	
		Расчет	[9]	Расчет	[9]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + жидкость	Эвтектика	0,230	0,262	2225	2225
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + жидкость	Конгр. плавление	0,5	0,5	2500	2500
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + жидкость	Эвтектика	0,82	0,882	1870	1870

Инвариантные точки системы La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 4

Фаза	Процесс	Состав, $x_{Al^{3+}}$		Температура, °C	
		Расчет	[6]	Расчет	[6]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + жидкость	Эвтектика	0,240	0,262	1875	1875
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + жидкость	Конгр. плавление	0,5	0,5	2100	2100
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + жидкость	Эвтектика	0,78	0,762	1830	1830
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + жидкость	Инконгр. плавление	0,917	0,917	1930	1930
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + жидкость	Эвтектика	0,881	0,882	1930	1930

Зависимости констант равновесия от температуры для соединений

Таблица 5

Соединение	$\lg K_{пл}$	$\lg K_{тв}$
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$-7833/T + 1,482$	$-200\ 210/T + 59,882$
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$-5212/T + 0,847$	$-130\ 560/T + 39,057$
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$-22\ 222/T + 4,973$	$-103\ 553/T + 29,742$
FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$-7833/T + 1,482$	$-51\ 870/T + 24,48$
FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$-9948/T + 3,612$	$-74580/T + 26,37$

поверхности ликвидус систем FeO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–CaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Но сведений о них в литературе не приводится. Полученные при расчете двойных диаграмм состояний значения констант равновесия данные об активностях оксидов, координаты инвариантных точек

бинарных систем позволили смоделировать строение поверхностей ликвидус (диаграмм плавкости) для систем FeO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–CaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 4). Эти построения фактически напрямую позволяют установить вид поверхности растворимости компонентов

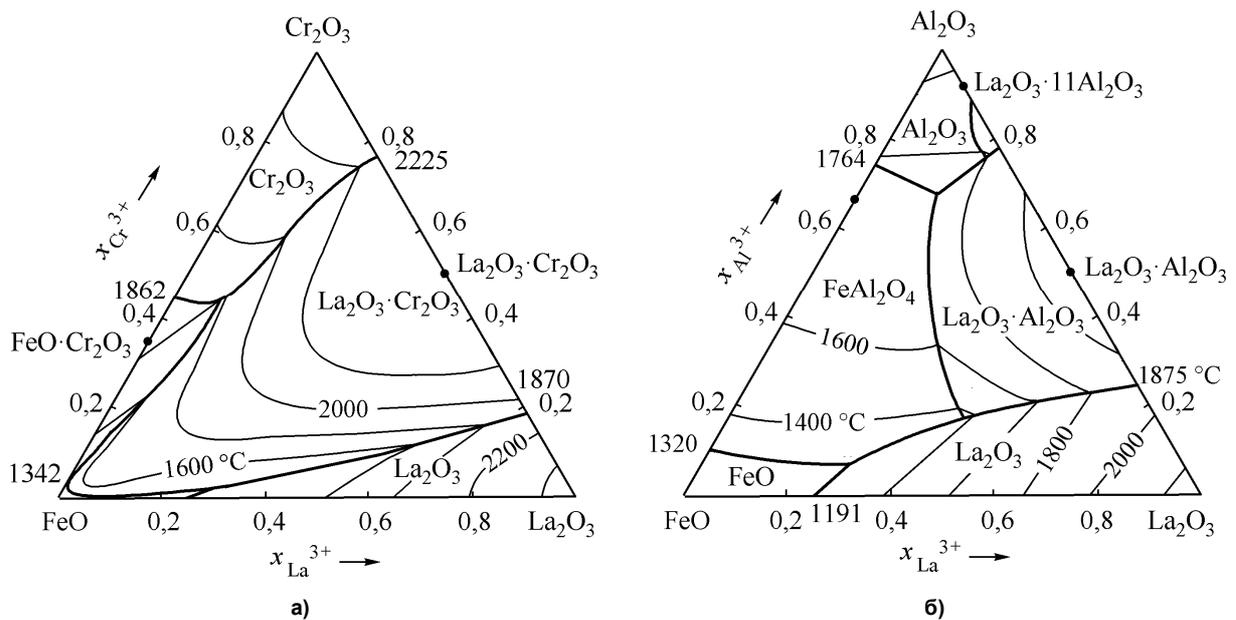


Рис. 4. Расчетные диаграммы состояния систем: а) FeO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б) FeO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в) FeO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO; г) FeO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO (см. также с. 9)

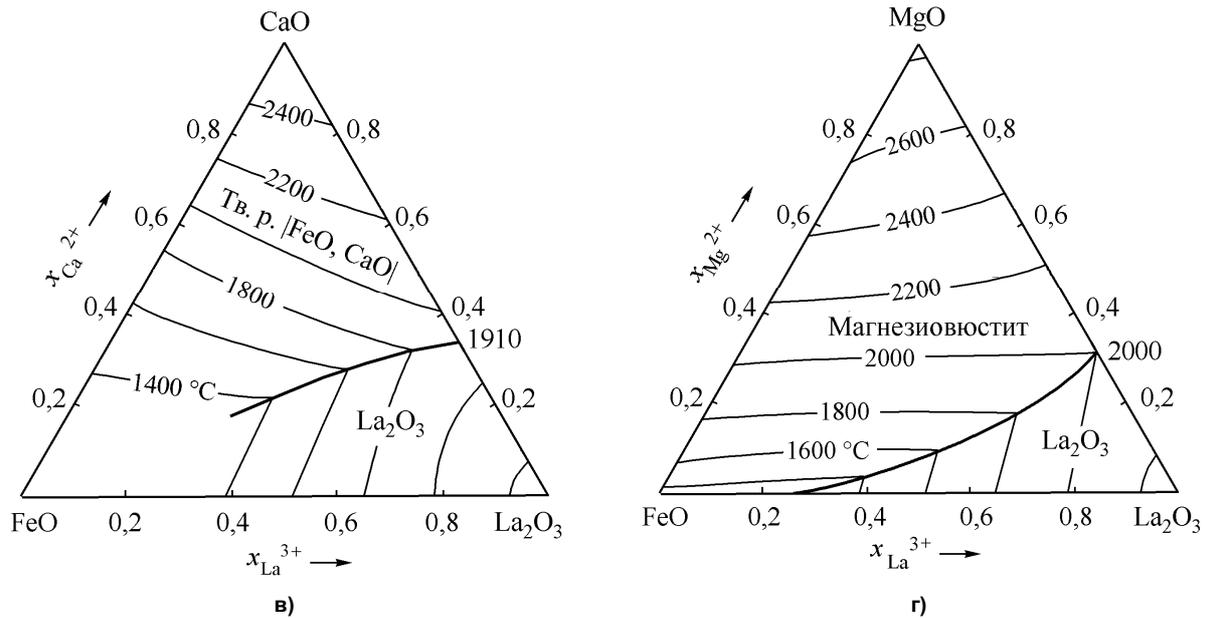


Рис. 4. Окончание

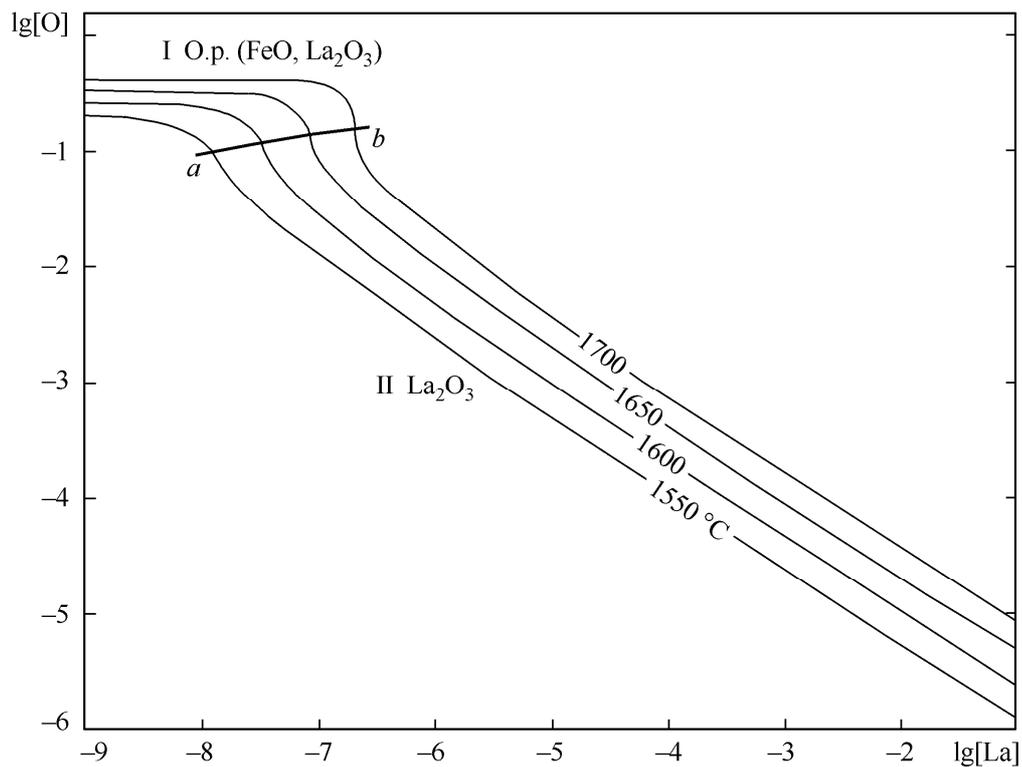


Рис. 5. ПКМ системы Fe-La-O

в жидком металле систем Fe-La-O, Fe-Cr-La-O, Fe-Al-La-O, Fe-Ca-La-O, Fe-Mg-La-O. Пример такого построения приведен на рис. 5. В области I заданы составы металла, равновесного с расплавом оксидов, в области II – с твердым La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Известно, что максимальные модифицирующие и рафинирующие возможности РЗМ без снижения ударной вязкости реализуются при остаточном их содержании 0,05–0,07 мас. %, это означает, что

такие концентрации лантана в металле могут снизить концентрацию кислорода в жидком металле до следов. Аналогичные расчеты можно провести для других РЗМ – церия, неодима, празеодима, иттрия, и установить области содержания РЗМ комплексного действия или альтернативного. В свою очередь, это позволит подойти осознанно к набору компонентов в сплавах РЗМ.

## Выводы

С целью создания базы термодинамических данных изучены оксидные системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MeO}_x$  ( $\text{Me} - \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ca}$ ). Построены соответствующие диаграммы состояний. Подобраны энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов. Также были подобраны константы для плавления и рассчитаны константы образования алюминатов и хромита лантана.

Термодинамические сведения о диаграммах состояния двойных систем использованы при моделировании тройных оксидных систем, что позволило впервые получить информацию о строении диаграмм плавокости  $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO-CaO-L}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO-MgO-L}_2\text{O}_3$ . Полученные данные о диаграммах состояния сопряженных с жидким металлом оксидных систем позволяют моделировать вид поверхности растворимости компонентов в сложных по составу жидких сплавах на основе железа и состав сплавов для комплексного рафинирования и модифицирования неметаллических включений.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-08-12167.

## Литература

1. Происхождение неметаллических включений и пути снижения загрязненности ими металла / В.А. Голубцов, А.А. Воронин, Т.В. Тетюева и др. // *Металлург.* – 2005. – № 4. – С. 73–77.
2. Рациональная технология модифицирования стали / В.А. Голубцов, Л.Л. Тихонов, В.И. Та-  
зетдинов и др. // *Национальная металлургия.* – 2003. – № 3. – С. 96–02.
3. Таура, Г. Разработка труб для эксплуатации в сероводородной среде / Г. Таура, К. Кобояши // *Стали для газопроводных труб и фитингов: сб. ст.* – М.: Металлургия, 1985. – С. 226–240.
4. Мовенко, Д.А. Совершенствование режимов обработки трубной стали церием / Д.А. Мовенко, Г.И. Котельников, А.Е. Семин // *Электрометаллургия.* – 2012. – № 8. – С. 7–12.
5. Рябчиков, И.В. Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов. – М.: ЭКОМЕТ, 2008. – 400 с.
6. Диаграммы состояния силикатных систем: справ. вып. первый: Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. – Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1969. – 822 с.
7. Лопато, Л.М. Фазовые отношения в системах окись магния – окислы РЗЭ цериевой группы / Л.М. Лопато, Л.И. Лугин, А.В. Шевченко // *Журнал неорганической химии.* – 1971, Т. 16, № 1 – С. 254–257.
8. Саркисов, Ю.С. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем: метод. указания / Ю.С. Саркисов, И. А. Курзина – Томск: Изд-во Томск. архитектур.-строит. ун-та, 2001– 38 с.
9. Шевчик, А.П. Резистивные материалы и изделия на основе хромита лантана: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / А.П. Шевчик. – СПб., 2011 – 40 с.
10. Арсеньев, П.А. Новые материалы в полупроводниковой электронике / П.А. Арсеньев, А.И Попов, В.А. Филиков – М.: Высш. шк., 1988 – 80 с.

**Михайлов Геннадий Георгиевич**, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); [mikhailovgg@susu.ac.ru](mailto:mikhailovgg@susu.ac.ru).

**Макровец Лариса Александровна**, инженер кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); [makrovetcla@susu.ac.ru](mailto:makrovetcla@susu.ac.ru).

*Поступила в редакцию 9 октября 2014 г.*

**THERMODYNAMIC SIMULATION OF PHASE EQUILIBRIA  
WITH OXIDE SYSTEMS CONTAINING RARE-EARTH METALS.  
REPORT 1. PHASE DIAGRAMS OF OXIDE SYSTEMS WITH La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**G.G. Mikhailov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,  
mikhailovgg@susu.ac.ru,  
**L.A. Makrovets**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,  
makrovetcla@susu.ac.ru

State diagrams of a number of oxide systems with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an independent component were defined on the basis of the literature and the theory of subregular solution. Binary and ternary oxide diagrams conjugated with the domain of existence of metal dis-melts were considered: FeO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–CaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Energy parameters of the theory of subregular solutions applied to the oxide melts of the described above systems were defined. Heats and entropy of fusion for the aluminates and lanthanum chromites were calculated. The constants for the power-equilibrium processes for the formation of compounds of the components of the oxide melt were estimated. The coordinates of the lines and the liquidus surface for the phase diagrams of FeO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–CaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were defined. Data for these diagrams were obtained for the first time.

On the data obtained the solubility surface (SSCM) of lanthanum in liquid oxygen-containing iron was constructed. The SSCM shows that lanthanum deoxidizing ability is somewhat higher than an aluminum one.

The thermodynamic data obtained can be used to get information about the SSCM structure for the conditions of complex deoxidation of steel by highly active elements in combination with lanthanum.

*Keywords:* phase diagrams, phase equilibria, lanthanum oxide, thermodynamics.

**References**

1. Golubtsov V.A., Voronin A.A., Tetyueva T.V., Roshchin V.E., Usmanov R.G. Origin of Nonmetallic Inclusions and Ways of Alleviating Their Contamination of Steel. *Metallurgist*, 2005, vol. 49, no. 3–4, pp. 73–77. doi: 10.1007/s11015-005-0068-0.
2. Golubtsov V.A., Tikhonov L.L., Tazetdinov V.I., Voronin A.A., Romantsov I.A. [Rational Technology for Modification of the Steel]. *Natsional'naya metallurgiya*, 2003, no. 3, pp. 96–102. (in Russ.)
3. Taira G., Koboyashi K. [Development of Pipes for Use in Hydrogen Sulfide Environment]. *Stali dlya gazoprovodnykh trub i fittingov* [Steels for Gas Pipeline Pipes and Fittings]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985, pp. 226–240. (in Russ.)
4. Movenko D.A., Kotel'nikov G.I., Semin A.E. [Improvement of Tube Steel Processing with Cerium]. *Elektrometallurgiya*, 2012, no. 8, pp. 7–12. (in Russ.)
5. Ryabchikov I.V. *Modifikatory i tekhnologii vnepechnoy obrabotki zhelezouglerodistykh splavov* [Modifiers and Ladle Treatment of Iron-Carbon Alloys]. Moscow, EKOMET Publ., 2008. 400 p.
6. Toropov N.A., Barzakovskiy V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem. Vypusk 1. Dvoynye sistemy* [Phase Diagrams of Silicate Systems. Vol. 1. Binary Systems]. Leningrad, Nauka Publ., 1969. 822 p.
7. Lopato L.M., Lugin L.I., Shevchenko A.V. [Phase Relationships in the Systems of Magnesium Oxide with Cerium Subgroup Rare Earth Metal Oxides]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 1971, vol. 16, no. 1, pp. 131–133. (in Russ.)
8. Sarkisov Yu.S., Kurzina I.A. *Diagrammy sostoyaniya dvukhkomponentnykh sistem* [Phase Diagrams of Two-Component Systems]. Tomsk, Tomsk Architectural and Construction University Publ., 2001. 38 p.
9. Shevchik A.P. *Rezistivnye materialy i izdeliya na osnove khromita lantana*. Avtoref. dokt. diss. [Resistive Materials and Products on the Basis of Lanthanum Chromite. Abstract of Doct. Diss.]. St. Petersburg, 2011. 40 p.
10. Arsen'ev P.A., Popov A.I., Filikov V.A. *Novye materialy v poluprovodnikovoy elektronike* [New Materials in the Semiconductor Electronics]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1988. 80 p.

Received 9 October 2014