

## ФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КИСЛОРОДА В МЕТАЛЛАХ – ОСОБЕННОСТИ И ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА

К.В.Григорович

Институт Metallургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН  
17334, Москва, Ленинский пр., 49  
grigorov@ultra.imet.ac.ru

Поступила в редакцию 18 февраля 2002 г.

Рассмотрены основные физико-химические закономерности метода фракционного разделения кислорода. Применение развитой идеологии метода и программного обеспечения для обработки результатов позволяют определять количественно содержание кислорода связанного с поверхностью образца, оценить содержание кислорода связанного в различные типы неметаллических включений. На примерах анализа образцов модельных сплавов, различных сталей, стандартных образцов и порошков показана возможность применения метода при определении содержания кислорода связанного во включения и адсорбированного на поверхности.

Содержание кислорода и характер распределения оксидных неметаллических включений (НВ) в значительной степени определяет качество металлов и сплавов. В то время как содержание газовых примесей в объеме компактного вещества оказывает опре-

деляющее влияние на полезные свойства материалов, для порошков могут иметь решающее значение поверхностно сорбированные газы и окисные пленки. Содержание кислорода в порошках может изменяться в широких пределах и зависит от множества факторов таких как химическое сродство материала к кислороду, величины удельной поверхности порошка, его гранулометрического состава, технологии получения и способов хранения.

Универсальность, сравнительная простота, надежная и высокопроизводительная аппаратура обеспечили методам восстановительного плавления в несущем газе широкое распространение в промышленности и научных исследованиях [1]. Методы газового анализа позволяют с высокой точностью определять содержание любой из га-

**Григорович Константин Всеволодович - доктор технических наук, заведующий лабораторией диагностики материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, руководитель Центра исследований материалов ИМЕТ-ЛЕКО. Область научных интересов: фракционный газовый анализ и физико-химические исследования металлических расплавов. Автор 60 печатных работ.**

зовых примесей, в том числе и кислорода, однако полученные интегральные значения указывают только на общее содержание кислорода в образце. Принимая во внимание чрезвычайно малую растворимость кислорода в твердом ме-

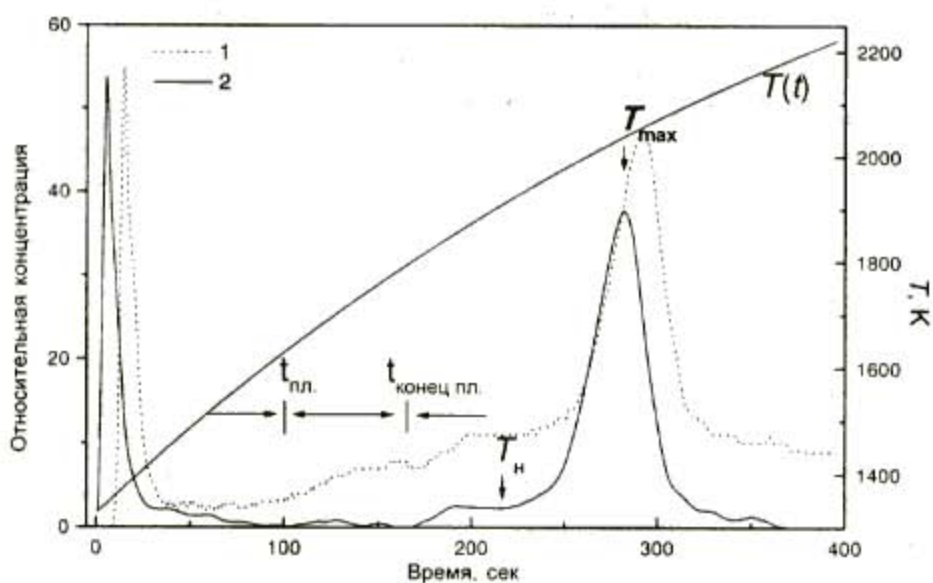
талле можно, в принципе, оценить интегральное содержание оксидных включений, однако эта величина не дает необходимой информации, учитывая различное влияние включений различных типов на свойства металла.

Восстановление оксидов в углеродистом расплаве при заданной скорости повышения температуры в сочетании с методами быстрой регистрации кинетики экстракции анализируемого газа, так называемое фракционирование, обеспечивает возможности разделения и идентификации форм присутствия оксидов в металле. Эти новые возможности, предоставляемые методами газового анализа, дали толчок к проведению детальных исследований [2-7]. Было показано, что последовательность восстановления различных

оксидов в насыщенном углеродом расплаве при нагреве определяется величинами их стандартных свободных энергий образования. В ряде работ [3-7] на газоанализаторе RO-316 Лесо, методом фракционирования исследованы образцы сталей, раскисленных алюминием: образцы чистых оксидов и шлаков проведено сравнение с результатами, полученными другими методиками. Однако значительная часть проведенных исследований была посвящена изучению методики фракционного разделения оксидов и попыткам их эмпирической идентификации. Весьма упрощенно были изложены физико-химические закономерности метода, без детального рассмотрения протекающих в условиях анализа процессов. Термодинамика процесса рассматривалась без учета образования в процессе анализа насыщенного углеродом металлического расплава, вероятности выделения карбидов. Было показано, что эмпирические методы идентификации оксидов по кривым газовой выделения не основывающиеся на количественных физико-химических расчетах не способны обеспечить достоверность получаемых результатов. В работах [8-10] была исследована методика фракционного неизоотермического анализа и рассмотрены принципы обработки кривых газовой выделения: получены значения характеристических температур начала восстановления оксидов в сплавах на основе железа. Разработаны численные методы разделения исходных кривых газовой выделения на спектр исходных пиков и оригинальное программное обеспечение фракционного газового анализа (ФГА) [9]. На основе физико-

химического анализа процесса неизоотермического восстановления оксидных включений углеродом в насыщенных углеродом расплавах было разработано программное обеспечение для идентификации оксидных включений по результатам результатов ФГА [10]. Развитие метода фракционного газового анализа дало возможность определять не только общее содержание кислорода в компактных образцах и порошках, но, также его содержание в различных формах присутствия в материалах. В настоящее время, важнейшими направлениями развития метода фракционного газового анализа являются: развитие физико-химических основ и совершенствование расчетных алгоритмов метода, а также создание систематических баз данных по фракционному анализу различных классов материалов.

Метод фракционного газового анализа (ФГА) основан на различии температурных зависимостей термодинамической прочности оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле кислорода. ФГА представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа при заданной скорости нагрева образца. Процесс фракционного разделения оксидов можно условно разделить на три периода, различающихся условиями протекания реакций восстановления [9]. На рис. 1 представлена эволюграмма фракционного газового анализа образца стали на газоанализаторе ТС-436 фирмы ЛЕКО. Пунктиром показана исходная кривая, сплошной линией – кривая после процедуры коррекции базовой линии.



**Рис.1.** Кривая газовой выделения из образца в процессе фракционного газового анализа на газоанализаторе ТС-436-ЛЕКО. 1- исходная кривая, 2- после коррекции базовой линии.  $T_{пл}$  и  $T_{max}$  – температуры начала восстановления оксида и максимума пика газовой выделения

Процесс анализа начинается с момента сброса образца в предварительно дегазированный и нагретый до заданной температуры графитовый тигель анализатора. Первый период начинается с момента сброса образца в графитовый тигель и заканчивается с началом плавления образца. При нагреве до температуры плавления из образца может быть экстрагирован только кислород, адсорбированный на поверхности, что объясняется малой диффузионной подвижностью кислорода в твердом металле. Процесс протекает в диффузионном режиме восстановления и существенно зависит от формы, поверхности и состава образца.

Второй период охватывает временной интервал плавления образца от температуры плавления образца ( $t_{пл}$ ) с образованием насыщенного углеродом расплава. Контроль процесса восстановления оксидов в данном интервале носит смешанный характер из-за взаимного наложения процессов диффузии углерода и плавления образца. Процесс восстановления оксидов данной области характеризуется наличием значительных градиентов температур и концентраций углерода в расплаве.

Момент формирования капли расплава в графитовом тигле служит началом третьего периода, в течение которого, создаются предпосылки для фракционного разделения оксидов - отсутствие градиентов концентраций и температур. Процессы восстановления включений протекают с небольшой скоростью вблизи состояния равновесия. В данной области, можно оценить реальные температуры восстановления оксидов углеродом в расплаве.

С аналитической точки зрения целевая функция метода фракционного газового анализа может быть представлена в виде двух основных компонентов:

- представление аналитического сигнала в виде суммы выделенных пиков, отвечающих экстракции различных форм кислорода (кислорода адсорбированного на поверхности образца, растворенного в матрице и восстановлению углеродом оксидов, присутствующих в образце);

- представление экспериментальных результатов получаемых в виде суммы пиков с их характеристическими параметрами соответствующим набором форм присутствия кислорода (адсорбированного, растворенного, различных оксидных фаз).

Правильность представления аналитического сигнала в виде суммы выделенных пиков при фракционном анализе может быть достигнута на

основе использования современного программного обеспечения для обработки результатов включающего:

- учет влияния газодинамики системы - размывание и запаздывания сигнала при движении аналитического газа от графитового тигля печи к ИР ячейке анализатора (процедура восстановления исходной кривой газовой выделенной из образца по результатам анализа);

- коррекцию базовой линии - холостой поправки неизотермического анализа, что связано с учетом влияния различных факторов таких, как температурно-зависимых функций газовой выделенной из пустого графитового тигля в процессе нагрева, влияния активных возгонов в печи анализатора и газовых примесей в несущем газе;

- применение основанных на корректной физико-химической модели алгоритмов представления исходной кривой набором пиков;

Расчетный алгоритм должен обладать устойчивостью при решении задачи представления аналитического сигнала суммой выделенных пиков с учетом влияния шума аналитической схемы прибора и обеспечивать удовлетворительную сходимость результатов параллельных определений. Данная расчетные алгоритмы реализованы в оригинальном программном обеспечении «OxSeP» [8] встроенном в анализатор TC-600 фирмы LECO.

Другой, не менее важной задачей фракционного газового анализа, является проблема идентификация результатов анализа, представляемых в виде суммы пиков с их характеристическими параметрами. Основой такой идентификации должна стать корректная физико-химическая модель неизотермического восстановления. Весьма значительный диапазон температур, при которых происходит экстракция адсорбированного на поверхности образца и растворенного в объеме материала кислорода, а также широкий интервал температур карботермического восстановления различных оксидов, предполагает различие кинетики и механизмов процессов. Процессы экстракции могут протекать в режиме твердофазного или жидкофазного восстановления. Продуктами реакций восстановления, в зависимости от состава анализируемого материала и вида диаграмм Me-C, могут быть расплавы и пары чистых металлов (Ca, Cu, Ag, Au...), эвтектические расплавы насыщенные углеродом (Fe-C, Ni-C, Co-C и т.д.) и растворы в них третьих компонентов, карбиды устойчивые при высоких температурах (TiC, NbC, HfC). В каждом отдельном случае механизм и кинетика процессов восстановления будут раз-

личными, что значительно усложняет решение проблемы идентификации типа оксидов по результатам ФГА.

В общем случае, основными кинетическими стадиями сложного гетерогенного процесса восстановления являются:

- внутренний массоперенос, описывающий диффузию углерода в объеме материала к поверхности оксида;
- химико-адсорбционное звено, связанное с массообменными процессами на поверхности оксидных частиц;
- акт химической реакции;
- процессы зарождения, роста и удаление пузырьков окиси углерода;
- внешний массоперенос окиси углерода от поверхности образца.

Проведение неизотермического фракционного анализа в широком диапазоне температур предопределяет возможную смену лимитирующих стадий восстановления и, следовательно, различие физико-химических моделей описания различных стадий процесса. В условиях фракционного газового анализа в насыщенном углеродом расплаве, при высоких температурах и скорости удаления продуктов реакции несущим газом процесс восстановления не должен контролироваться актом химической реакции, процессами диффузии углерода, и внешним массопереносом окиси углерода. Можно сделать предположение о смешанном характере контроля восстановления химико-адсорбционным звеном на поверхности оксидов и процессами образования пузырьков окиси углерода или одной из этих стадий. Отсюда следует, что размер и форма оксидных частиц будет оказывать влияние на кинетику процесса. Степень адекватности физико-химических моделей для описания процесса карботермического восстановления при ФГА будет определяться минимальным числом пиков, необходимых для аппроксимации исходной кривой.

Основным параметром идентификации, определяющим соответствие полученного пика тому или иному оксиду, является температура начала карботермического восстановления оксида в условиях анализа.

Конструкция современных газоанализаторов предусматривает использование аналитической печи импульсного нагрева, в которой нагревателем является графитовый тигель. Для фракционного газового анализа необходимо использовать двойные графитовые тигли внешний - нагреватель (Leco 775-433 Heater crucible) и внутренний (Leco 775-431 Inner crucible), что обеспечивает

равномерность температурного поля во всей области анализа. Для определения температуры образца используют калибровку температуры тигля по мощности печи заложенную в программное обеспечение производителя. Точность измерения температуры в данном методе определяется правильностью калибровки, применением двойных графитовых тиглей, учетом необходимой скорости нагрева. Использование графитовых тиглей различных производителей, отличающихся геометрией и удельным сопротивлением, требует проведения дополнительной температурной калибровки.

Как было показано ранее, при небольших скоростях нагрева, порядок восстановления оксидов при фракционном анализе а, следовательно, и порядок расположения пиков на кривой газовой деления определяется термодинамикой процесса.

В настоящее время исследована термодинамика процесса фракционного газового анализа сплавов на основе железа и никеля [9, 11-12]. При повышении температуры расплава, оксидные неметаллические включения  $R_xO_y$ , содержащиеся в объеме расплава, в соответствии с их термодинамической прочностью, восстанавливаются углеродом, и кислород экстрагируется из углеродистого расплава в виде окиси углерода CO по одной из возможных реакций - с образованием расплава металла, раствора или карбида образующего оксид компонента.

В случае карботермического восстановления оксида  $R_xO_y$  из расплава с переходом в насыщенный углеродом раствор образующего оксид компонента протекает реакция:

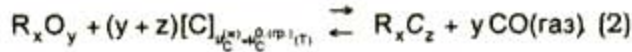


Анализ константы равновесия реакции

$$K_p = \frac{a_R^x \cdot p_{CO}^y}{a_{R_xO_y} \cdot a_C^y}$$

показывает, что значения активности углерода  $a_C$  и активности оксида  $a_{R_xO_y}$  равны единице для насыщенного углеродом расплава, взаимодействующего с чистым оксидом  $R_xO_y$ . Значение константы равновесия  $K_p$  при данной температуре будет определяться произведением парциального давления окиси углерода  $p_{CO}$  на активность металла  $a_R$  в насыщенном углеродом расплаве. При постоянном парциальном давлении окиси углерода  $p_{CO}$  в печи анализатора, температура восстановления оксида зависит от активности образующего оксид элемента R в аналитическом расплаве а, следовательно, его составом.

В случае карботермического восстановления оксидов сильных карбидообразующих элементов, начиная с некоторой концентрации данного элемента, в расплаве могут образовываться соответствующие карбиды по реакции:



Константа равновесия данной реакции -

$$K_{p2} = \frac{a_{RxCz} \cdot p_{CO}^y}{a_{R_xO_y} \cdot a_C^{(y+z)}}$$

показывает, что в данном случае величина константы равновесия  $K_p$  при заданной температуре определяется только парциальным давлением окиси углерода  $p_{CO}$  над расплавом и не зависит от концентрации образующего карбид металла. Процесс образования карбидов возможен в аналитическом расплаве данного состава только при достижении определенной концентрации карбидообразующего элемента.

При высоких температурах анализа и скорости нагрева графитового тигля с образцом стремящейся к нулю, процессы тепло и массообмена протекают весьма быстро. Как показали эксперименты [9], концентрация углерода в расплаве соответствует насыщенной. Можно предположить, что в условиях ФГА в расплаве нет градиентов концентраций и температур. Реакции карботермического восстановления оксидных включений протекают квазистатически. Следовательно при заданном парциальном давлении окиси углерода в камере анализатора, для каждого восстанавливаемого углеродом оксида в расплаве заданного состава, может быть определена термодинамическая температура начала восстановления  $T_n$ ; ниже которой данный оксид не может быть восстановлен углеродом [9]. Область температур восстановления в условиях ФГА, для каждого из оксидов зависит от состава расплава, парциального давления окиси углерода в реакционном пространстве, скорости нагрева аналитического расплава.

На рис.2 приведена диаграмма фазовых равновесий в системе Me-R-C-O [11]. В каждой из областей возможно сосуществование трех фаз, линии соответствуют четырехфазным равновесиям и сходятся в точке неинвариантного равновесия. Линия  $ab$  разбивает плоскость  $T-x_R$  на две области. В области I стабильна моноокись углерода - CO, в области II стабилен оксид  $R_xO_y$ , в области III карбид  $R_xC_z$ . При заданном давлении температура восстановления оксида однозначно определяется концентрацией элемента R в расплаве:  $T = T(x_R, p_{CO})$  в соответствии с линией  $ab$ .

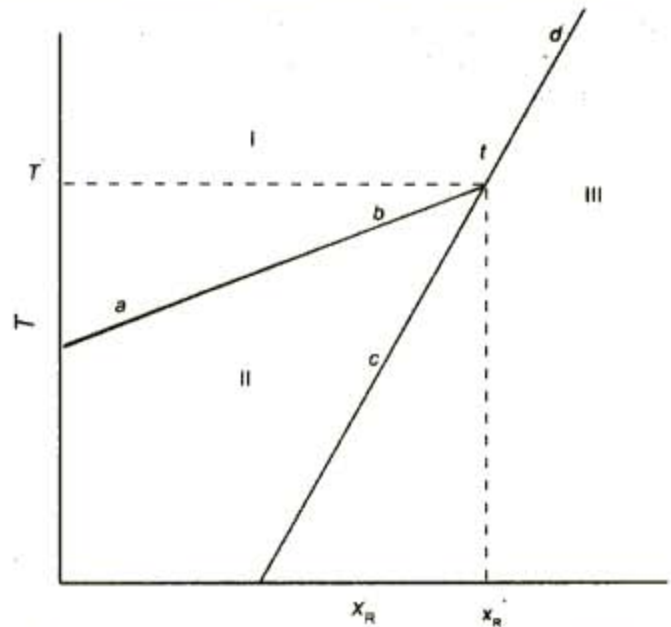
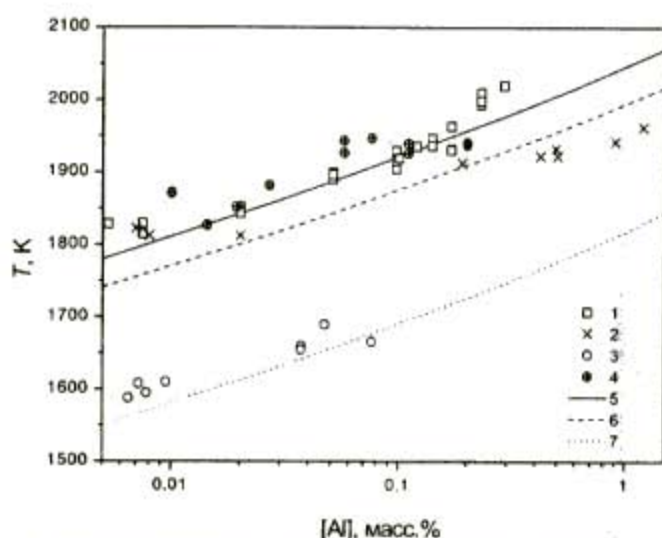


Рис.2. Схема фазовых равновесий в системе Me-R-C-O (Me - основа сплава). Области существования фаз: I - графит-расплав-газ, II - графит-расплав-оксид, III - карбид-расплав-газ

В расплавах, содержащих сильный карбидообразующий элемент R в количестве большем, чем  $x_R^*$ , оксид  $R_xO_y$  будет восстанавливаться углеродом при температурах не выше  $T^*$ . В этом случае, концентрация элемента R в расплаве будет изменяться с температурой по линии  $cd$ , равновесной с областью существования карбида  $R_xC_z$ . Избыток элемента R будет связываться в карбид.

На рис.3 приведено сопоставление результатов термодинамических расчетов и экспериментов по изучению влияния концентрации образующего оксид элемента в аналитическом расплаве, влияния состава металла расплава и давления в реакционной камере анализатора. Эксперименты проводили на газоанализаторе ТС-436 Лесо и модельной установке [5, 11]. Проводили анализ образцов сплавов железа с алюминием, а также образцов никеля и нержавеющей стали состава Fe-18Cr-9Ni. Результаты показывают хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных. Наблюдается зависимость температуры начала восстановления оксида алюминия  $T_n$  от концентрации алюминия в сплаве. Показано, что температуры начала восстановления оксида алюминия из сплавов на основе никеля значительно ниже, чем из сплавов на основе железа, что связано с усилением межчастичного взаимодействия в растворах Ni-Al [12]. В отличие от прибора ТС-436, в газовой системе которого в ходе анализа поддерживается избыточное давление порядка 0,85 ат. в модельной установке неизотермическое восстановление проводилось

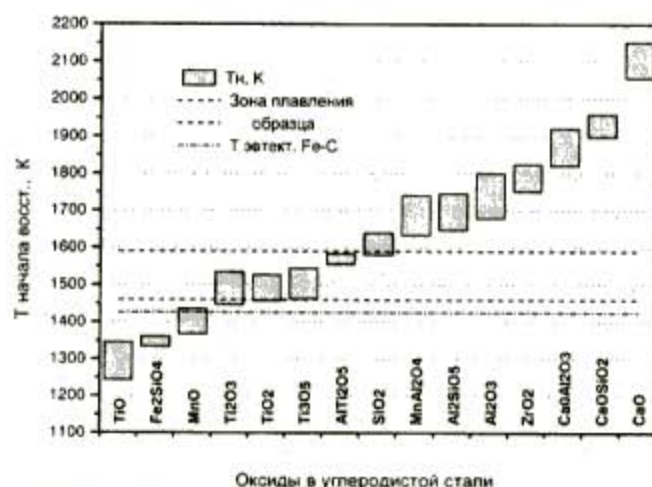
при атмосферном давлении, что приводило к снижению температур  $T_{\text{н}}$  восстановления включений глинозема.



**Рис.3.** Температуры начала восстановления оксидов алюминия из расплава на основе железа и никеля в условиях ФГА: 1 – сплавы Fe-Al (TC-436), 2 - сплавы Fe-Al (модельная установка), 3 – сплавы Ni-Al (TC-436), 4 - сплавы Fe-18Cr-9Ni (TC-436), 5 – расчет для Fe-Al (TC-436), 6 – расчет для Fe-Al,  $p_{\text{CO}} = 1$  ат, 7 – расчет для Ni-Al, (TC-436)

Термодинамический анализ и результаты экспериментов (рис. 2, 3) показывают, что характеристическая температура  $T_{\text{н}}$  зависит от концентрации образующего оксид элемента в аналитическом расплаве. Проведение анализа промышленных сталей требует расчета температур начала восстановления с учетом изменений концентраций элементов в пределах марочного состава. На рис. 4 приведены рассчитанные области температур восстановления оксидов для образцов состава низколегированной углеродистой стали, с учетом изменения концентраций легирующих компонентов в пределах марочного состава. Пунктирными линиями показан экспериментально полученный интервал начало – конец плавления образца в графитовом тигле анализатора при фракционировании со скоростью нагрева 2-5 К/с с учетом перегрева расплава над эвтектической температурой. Приведенная схема показывает, что в данном концентрационном интервале идентификация оксидов железа, марганца и титана не представляется возможным в силу наложения процессов плавления и насыщения расплава углеродом на процессы восстановления. Остальные оксиды, начиная с двуокиси кремния, могут быть выделены фракционированием в процессе анализа и идентифицированы. Анализ рис. 4 показывает, что возможны затруднения при идентификации различных оксидов из-за взаимного наложения интервалов темпе-

ратур начала восстановления в процессе фракционирования. Очевидно, необходимым условием получения корректных результатов при фракционном газовом анализе является точность определения реальных температур в процессе фракционного разделения.

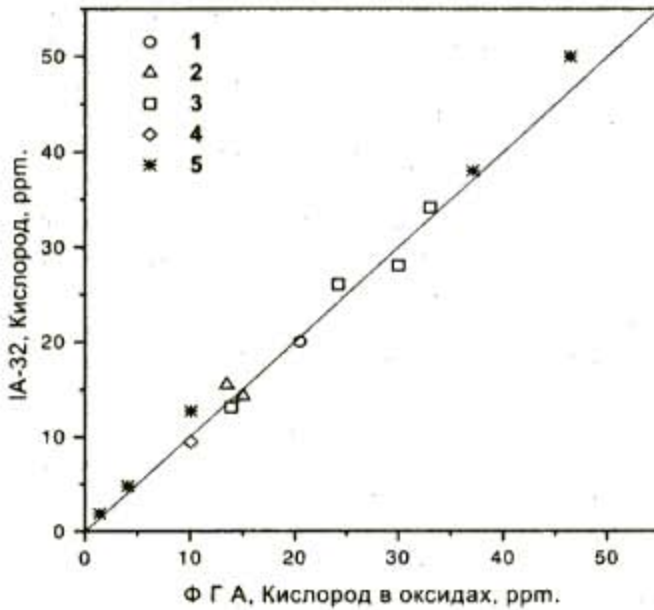


**Рис 4.** Области температур восстановления оксидов при ФГА для образцов состава низколегированной углеродистой стали. Расчет с учетом изменения концентраций легирующих компонентов в пределах марочного состава

Методами фракционного газового анализа и количественной металлографии проведены исследования образцов модельных сплавов, стандартных образцов и рельсовых сталей разных производителей. Проведен анализ соответствия полученных результатов при изучении различных типов оксидных включений в стальной матрице. Совместным применением различных методик идентифицированы основные типы присутствующих оксидных включений и определено распределение кислорода между ними. На рис.5 показано сравнение результатов ФГА выполненного на приборе TC-436 Леко и количественной металлографии на Анализаторе изображения IA-32 Леко по определению количества кислорода, связанного в различные оксидные включения. Показано удовлетворительное соответствие результатов.

Метод фракционного анализа предоставляет возможности разделения адсорбированного на поверхности кислорода и собственно кислорода в металлической матрице. Это особенно важно для анализа тонких пленок и порошковой металлургии, где важнейшим фактором качества является чистота исходного порошка по газовым примесям. В то время как содержание газовых примесей в объеме компактного вещества оказывает определяющее влияние на полезные свойства материалов, для порошков могут иметь ре-

шающее значение поверхностно сорбированные газы и окисные пленки.



**Рис.5.** Сравнение результатов ФГА на приборе ТС-436 ЛЕКО и количественной металлографии на анализаторе изображения IA-32 ЛЕКО определения количеств кислорода, связанного в окисные включения в образцах: 1,2,3 – модельных сплавов Fe-Ti-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-Si-SiO<sub>2</sub>, соотв. 4 – ГСО СГ-1 (включения глинозема), 5 – рельсовых сталей (включения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, алюминатов кальция)

Количество газов содержащихся в поверхности порошкообразного образца может быть боль-

ше, чем в объеме частиц. Особое место среди примесей занимает кислород, который практически всегда присутствует в порошках металлов и сплавов. Содержание кислорода в порошках может изменяться в широких пределах и зависит от множества факторов, таких как химическое сродство материала к кислороду, величины удельной поверхности порошка, гранулометрического состава, технологии получения и способов хранения порошка и т.д. Анализ кислорода в порошках обладает особенностями по сравнению с анализом компактных материалов, что связано со специфическими свойствами порошковых образцов такими, как зависимость газосодержания от гранулометрического состава порошков, необходимость использования контейнеров и т.д.

На рис.6 приведены результаты фракционного анализа порошков никеля различного гранулометрического состава на газоанализаторе ТС-436 ЛЕКО [14]. Получена зависимость соотношения количеств кислорода адсорбированного на поверхности частиц и находящегося в матрице от величины удельной поверхности, характеризующей средний размер частиц. Уменьшение размеров частиц ведет к увеличению удельной поверхности, увеличению общего содержания кислорода и содержанию кислорода, адсорбированного на поверхности частиц.



**Рис.6.** Результаты фракционного анализа порошков никеля различного гранулометрического состава на приборе ТС-436 ЛЕКО. Зависимость 1 – общего содержания кислорода в порошке, 2 – кислорода адсорбированного на поверхности частиц, 3 – находящегося в частицах порошка от величины удельной поверхности порошка м<sup>2</sup>/г

Результаты экспериментов показывают, что методом фракционного газового анализа с точностью, более высокой чем в случае химического анализа возможно проводить определение содержания кислорода связанного в оксиды и адсор-

бированного на поверхности образца. Результаты применения метода фракционного газового анализа показали хорошую сходимость с результатами полученными другими методами и возможность контроля качества металла.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вассерман А.М., Кунин Л.Л., Суrowой Ю.Н. Определение газов в металлах. М: Наука, 1976. С.344.
2. Шмелев Б.А. // Заводская лаборатория. XVII. 1951. Т.17, №6. С.671-678.
3. Prumbaum V.R., Orths K. Verfahren und einrichtung zur schnellbestimmung von gasen, insbesondere des sauerstoffes, und der vorliegenden bindungsformen in metallen // Giess.-Forsch. 31. 1979. №2/3. S.71/82.
4. Sommer D., Ohls K. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1982. V.313, №1. S.28.
5. Борек П., Чижек З., Кунин Л.Л. Идентификация форм нахождения кислорода в стали и неорганических материалах // Ж.аналит. химии, 1987. Т.42, №1. С.114-121.
6. Физико-химический анализ и математическое моделирование процесса неизотермического разложения оксидных неметаллических включений / К.В.Григорович, А.М.Кацнельсон, А.С.Крылов, Л.Н.Панкратьева // Сб. трудов 10 Всесоюзной конференции "Физико-химические основы металлургических процессов. М.: Черметинформация, 1991. Ч.1. С.186.
7. Hocquaux H., Mieland R. Analyse des oxydes et des nitrides par decomposition thermique fractionnee // Revue de metallurgie – CIT. February 1992. P.193-199.
8. New Approach to the Fractional Gas Analysis Application in Metallurgy and Material Control Using Oxide Separation Software Developed / K.V.Grigorovitch, A.M.Katsnelson, A.S.Krylov A.V.Vvedenskii // Proceedings of The 4 International Conference Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries, Luxembourg 1994. P.527-532.
9. Григорович К.В. Фракционный газовый анализ – новое направление в контроле качества материалов // Аналитика и контроль. 2000. Т.4, №3. С.244-251.
10. Grigorovitch K.V., Krasovskii P.V., Krylov A.S. Fractional Gas Analysis – The Basic Principles and Application in Steel Quality Control // Proceedings of the 50<sup>th</sup> Chemists Conference, British Steel, U.K. Steel Association 1999.
11. Красовский П.В., Григорович К.В. Термодинамика тройных железоуглеродистых расплавов с кремнием и алюминием // Металлы. 2001. №4. С.7-15.
12. Красовский П.В., Григорович К.В. Термодинамические свойства расплавов никеля с углеродом // Металлы. 2002. №4. С.7-10.
13. Grigorovitch K.V., Krylov A.S. Thermodynamics of liquid Al-Ni alloys // Thermochemica Acta. 1998. V.314. P.255-263.
14. Григорович К.В., Благовещенский Ю.В. Применение метода фракционного газового анализа для аттестации ультрадисперсных порошков // Труды Международной конференции "Новейшие процессы и материалы в порошковой металлургии". Киев. 1997. С.392.

\* \* \* \* \*

*FRACTION ANALYSIS OF OXYGEN IN METALS - FEATURES AND CAPABILITIES OF THE METHOD*  
*K.V.Grigorovitch*

*The article considers the basic physic-chemical patterns of method of oxygen fraction division. The use of developed ideology of the method and software for result processing allow to quantative determine oxygen content connected with a sample surface, evaluate the content of oxygen combined with different types of non-metallic inclusions. The analyses of samples of model alloys, defferent steels, standard samples and powders given as examples illustrate the possibility of the method usage in determination of oxygen content combined with inclusions and adsorbed on the surface.*