

УДК 669: 544.35:546.17: 546.75

## ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКИХ РАСТВОРОВ АЗОТА В ХРОМЕ\*

*Большов Л.А., д.ф.-м.н., профессор кафедры высшей математики (labolshov@mail.ru)  
Корнейчук С.К., к.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой физики (korn62@mail.ru)*

Вологодский государственный университет  
(160000, Россия, Вологда, ул. Ленина, 15)

**Аннотация.** Предложена простая теория термодинамических свойств жидких растворов азота в сплавах системы Fe–Cr. Эта теория основана на решеточной модели рассматриваемых растворов. Предполагается модельная решетка типа ГЦК. В узлах этой решетки располагаются атомы железа и хрома. Атомы азота размещаются в октаэдрических междоузлиях. Атом азота взаимодействует лишь с атомами металлов, находящимися в соседних с этим атомом узлах решетки. Предполагается, что энергии этого взаимодействия не зависят ни от состава, ни от температуры. Принимается, что жидкие растворы в системе Fe–Cr являются совершенными. В рамках предложенной теории получено соотношение, которое выражает значение константы закона Сиверкса для растворимости азота в жидком хrome через значение аналогичной константы для растворимости азота в жидком железе и значение вагнеровского параметра взаимодействия N–Cr в жидких сплавах на основе железа. Также получено соотношение, выражающее значение парциальной энтальпии растворения азота в жидком хrome при образовании бесконечно разбавленного раствора через значение аналогичной величины для растворов азота в жидком железе и вагнеровский параметр взаимодействия N–Cr в жидких сплавах на основе железа. Выведено выражение, устанавливающее связь вагнеровского параметра взаимодействия N–Fe в жидких сплавах на основе Cr с аналогичным параметром N–Cr в жидких сплавах на основе железа. С помощью полученных формул рассчитаны значения константы закона Сиверкса для растворимости азота в жидком хrome, значение энтальпии растворения азота в жидком хrome при образовании бесконечно разбавленного раствора, значение вагнеровского параметра взаимодействия N–Fe в жидких сплавах на основе хрома, экстраполированные на температуру 1873 К. Проведено сравнение результатов расчета с результатами экспериментального изучения растворимости азота в жидком хrome и сплавах Cr–Fe, проведенного различными авторами по разным методикам. Наилучшим образом результаты теории согласуются с экспериментальными данными, полученными методом закалки образцов. Обсуждены значения вагнеровского параметра взаимодействия N–N в жидких сплавах на основе хрома и на основе железа.

**Ключевые слова:** термодинамика, статистическая механика, растворы, азот, хром, железо, коэффициент активности, энтальпия, вагнеровский параметр взаимодействия, закон Сиверкса.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-387-393

Явление растворимости газов в металлах открыто в 40-х годах XIX в. [1]. В начале прошлого века был предложен волюмометрический метод измерения растворимости газов в металлах, называемый методом Сиверкса [2]. Спустя три десятилетия этим методом получена экспериментальная оценка растворимости азота в жидком железе. После этого встал вопрос об экспериментальном изучении растворимости азота в жидких металлах, являющихся ближайшими соседями железа по периодической системе Менделеева, а именно, в хrome [3 – 6], марганце [7], кобальте [8] и никеле [3, 9]. Такие исследования продолжаются и в последние десятилетия [10, 11]. В результате появляется возможность сравнить термодинамические свойства растворов азота в перечисленных металлах с аналогичными свойствами растворов в жидком железе. Первые исследования были посвящены растворимости азота в жидком хrome, а первые публикации по этому вопросу относятся к 1940 г. Всего же в прошлом веке было опубликовано около полутора десятков экспериментальных работ по термодинамике жидких растворов системы Cr–N [6].

\* Авторы выражают глубокую благодарность А.Я. Стомахину и Е. Сивке за информационную поддержку.

Однако полученные в этих работах термодинамические данные оказываются довольно разноречивыми. Поэтому в настоящее время нельзя считать рассматриваемый вопрос окончательно исчерпанным. Очевидно, что требуется теоретический анализ полученных данных и методический анализ используемых экспериментальных методик. Настоящая работа посвящена теоретическому анализу термодинамических данных.

Установлено, что при парциальном давлении азота, равном величине  $P_0 = 1 \text{ атм} = 0,101 \text{ МПа}$  растворимость азота в жидком хrome на два порядка выше, чем в жидком железе [3]. Поэтому при  $P_{N_2} \approx P_0$  имеют место отклонения от закона пропорциональности растворимости азота корню квадратному  $\sqrt{P_{N_2}}$ , т. е. отклонения от закона Сиверкса. Исследование отклонений от закона Сиверкса представляет практический интерес для металлургии высокоазотистых сталей [12].

Для измерения растворимости азота в жидких металлах применяются три метода. Наряду с методом Сиверкса применяется метод закалки образцов, называемый также в определенном контексте методом отбора проб. В 60-х годах прошлого века был разработан и вошел в практику исследований метод, являющийся

вариантом метода закалки образцов. Он называется методом левитационного плавления или подвешенной капли [13, 14]. Все эти методы применялись и для измерения растворимости азота в жидком хrome. В работе [3] растворимость азота измерялась методом Сиверта, в работе [4] – методом закалки образцов, а в работах [5, 6] – методом левитационного плавления.

Рассмотрим термодинамическое равновесие жидкого раствора азота в сплаве Fe–Cr с газовой фазой, состоящей из единственного компонента – азота N<sub>2</sub>. Пусть  $L$  – равновесная концентрация азота в растворе, выраженная в мольных долях, при абсолютной температуре  $T$ . Тогда  $L$  есть функция  $P_{N_2}$  ( $L = f(P_{N_2})$ ). Асимптотика этой функции при  $P_{N_2} \rightarrow 0$  выражается законом Сиверта

$$L = K\sqrt{P_{N_2}},$$

где  $K = \text{const}$  при  $T = \text{const}$ , т. е.  $K = \text{const}(T)$ . Закон Сиверта вытекает из термодинамической теории бесконечно разбавленных растворов при учете диссоциации молекулы N<sub>2</sub> в растворе на два атома. Этот закон подтвержден многочисленными экспериментальными исследованиями, начиная с работ Сиверта.

В металлургии концентрации компонентов сплава принято выражать в процентах по массе. Обозначим растворимость азота в сплаве, выраженную в этих единицах, как [% N]. Давление принято выражать в атмосферах. Поэтому закон Сиверта можно переписать в виде

$$[\% N] = K' \sqrt{\frac{P_{N_2}}{P_0}},$$

где  $K'$  – константа закона Сиверта.

Константа закона Сиверта – важнейшая термодинамическая характеристика для бесконечно разбавленного раствора азота в сплаве. Значение этой константы для раствора азота в жидком железе обозначим как  $K'(\text{Fe})$ . Для раствора азота в жидком хrome аналогичную характеристику обозначим  $K'(\text{Cr})$ . Основная задача настоящей работы – связать величины  $K'(\text{Fe})$  и  $K'(\text{Cr})$  при одной и той же температуре в рамках простой физической модели.

Концентрации компонентов раствора системы Fe–Cr–N, выраженные в мольных долях, обозначим  $C_{\text{Fe}}$ ,  $C_{\text{Cr}}$ , и  $C_{\text{N}}$  для Fe, Cr и N соответственно. Термодинамическую активность азота в растворе обозначим как  $a_{\text{N}}$ . Коэффициент активности азота  $\gamma_{\text{N}} = \frac{a_{\text{N}}}{C_{\text{N}}}$ . Пусть при  $C_{\text{N}} \rightarrow 0$  имеем  $\gamma_{\text{N}} \rightarrow \gamma_{\text{N}}^0$ . Таким образом,  $\gamma_{\text{N}}^0$  – коэффициент активности азота в бесконечно разбавленном по азоту растворе. Условие нормировки для  $\gamma_{\text{N}}^0$  примем следующее:  $\gamma_{\text{N}}^0 \rightarrow 1$  при  $C_{\text{Fe}} \rightarrow 1$ . Тогда, очевидно, что  $K = \frac{K(\text{Fe})}{\gamma_{\text{N}}^0}$ . Отсюда следует, что

$$K' = \frac{A_{\text{Fe}}}{A_m} \frac{K'(\text{Fe})}{\gamma_{\text{N}}^0},$$

где

$$A_m = A_{\text{Fe}} C_{\text{Fe}} + A_{\text{Cr}} C_{\text{Cr}}.$$

В этих формулах  $A_{\text{Fe}}$  и  $A_{\text{Cr}}$  – атомные массы железа и хрома соответственно,  $A_m$  – масса моля сплава Fe–Cr в граммах.

Рассмотрим следующую простую модель жидкого раствора азота в сплавах Fe–Cr. Такие модели жидких растворов называются решеточными. В изучаемой модели атомы железа и хрома занимают узлы модельной решетки. Структуру этой решетки примем ГЦК. Предположим, что энергия сплавов Fe–Cr не зависит от их атомной конфигурации. Будем учитывать лишь конфигурационную составляющую энтропии сплава. Таким образом, растворы системы Fe–Cr будем рассматривать как совершенные.

Пусть атомы азота в изучаемой модели могут занимать лишь октаэдрические междоузлия ГЦК решетки. Таким образом, каждый атом азота оказывается окруженным  $\delta$  атомами металлов ( $\delta = 6$ ). Пусть атом азота взаимодействует лишь с атомами металлов, находящимися в его ближайшем окружении. Энергии этого взаимодействия пусть равны  $U_{\text{N-Fe}}$  и  $U_{\text{N-Cr}}$  для атомов железа и хрома соответственно. Тогда, если атом хрома попадает в ближайшее окружение атома азота, и при этом атом железа покидает это окружение, энергия сплава изменяется на величину  $h = U_{\text{N-Cr}} - U_{\text{N-Fe}}$ . Пусть величина  $h$  не зависит ни от состава сплава, ни от температуры. Будем считать, что вклад позиционной энтропии в парциальную энтропию азота так же не зависит от переменных  $C_{\text{Cr}}$  и  $T$ .

Математические результаты в рамках классической статистической механики для моделей типа описанной выше были получены ранее в работах [15, 16]. Эти результаты применительно к системе Fe–Cr–N сводятся к формуле

$$\gamma_{\text{N}}^0 = \left[ 1 - \frac{1}{\delta} \varepsilon_{\text{N}}^{\text{Cr}}(\text{Fe}) C_{\text{Cr}} \right]^{-\delta}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Cr}}(\text{Fe})$  – вагнеровский [17] параметр взаимодействия азота с хромом в жидких сплавах на основе железа:

$$\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Cr}}(\text{Fe}) = \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\text{N}}^0}{\partial C_{\text{Cr}}} \right) \text{ при } C_{\text{Fe}} \rightarrow 1,$$

где  $\gamma_{\text{N}}^0$  рассматривается как функция аргументов  $C_{\text{Cr}}$  и  $T$ . Отсюда следует, что [15, 16]

$$K' = K'(\text{Fe}) \frac{A_{\text{Fe}}}{A_m} \left[ 1 - \frac{1}{\delta} \varepsilon_{\text{N}}^{\text{Cr}}(\text{Fe}) C_{\text{Cr}} \right]^{\delta}.$$

Эта формула может быть использована для оценки величины растворимости азота в жидких сплавах системы Fe–Cr при не очень большой растворимости [18],

когда отклонения от закона Сивертса можно не учитывать. Подставляя в последнюю формулу значение  $C_{Cr} = 1$ , получим

$$K'(Cr) = K'(Fe) \frac{A_{Fe}}{A_{Cr}} \left[ 1 - \frac{1}{\delta} \varepsilon_N^{Cr}(Fe) \right]^\delta. \quad (2)$$

Таким образом, в рамках простой модели получено выражение, связывающее значение константы закона Сивертса для растворимости азота в жидком железе и жидком хrome.

Следующей задачей является получение выражения, связывающего значение парциальной энтальпии растворения азота в жидком железе и в жидком хrome при образовании бесконечно разбавленных по азоту растворов. Эти значения обозначим как  $\Delta H_N^0(Fe)$  и  $\Delta H_N^0(Cr)$  соответственно. Запишем уравнение Вант-Гоффа применительно к рассматриваемой системе:

$$\frac{\partial \ln K'}{\partial T} = \frac{\Delta H_N^0}{RT^2}, \quad (3)$$

где  $\Delta H_N^0$  – парциальная энтальпия растворения азота в сплаве при образовании бесконечно разбавленного по азоту раствора;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Рассмотрим энтальпийный параметр первого порядка [19] в жидких сплавах на основе железа  $\eta_N^{Cr}(Fe)$ :

$$\eta_N^{Cr}(Fe) = \left( \frac{\partial \Delta H_N^0(Fe)}{\partial C_{Cr}} \right) \text{ при } C_{Fe} \rightarrow 1.$$

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца вытекает дифференциальное соотношение:

$$\frac{\partial \varepsilon_N^{Cr}(Fe)}{\partial T} = \frac{\eta_N^{Cr}(Fe)}{RT^2}. \quad (4)$$

Из формул (2) – (4) следует:

$$\Delta H_N^0(Cr) = \Delta H_N^0(Fe) + \frac{RT^2 \delta \eta_N^{Cr}(Fe)}{\delta - \varepsilon_N^{Cr}(Fe)}. \quad (5)$$

Методы статистической механики приводят к выражению для вагнеровского параметра взаимодействия [15, 16], которое применительно к рассматриваемой системе запишется:

$$\varepsilon_N^{Cr}(Fe) = \delta \left[ 1 - \exp \left( -\frac{h}{k_B T} \right) \right], \quad (6)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана ( $R = k_B N_A$ , где  $N_A$  – число Авогадро). Из формул (4) – (6) вытекает [16, 18]:

$$\eta_N^{Cr}(Fe) = -\delta RT \left( 1 - \frac{\varepsilon_N^{Cr}(Fe)}{\delta} \right) \ln \left( 1 - \frac{\varepsilon_N^{Cr}(Fe)}{\delta} \right). \quad (7)$$

Подставляя формулу (7) в соотношение (5), окончательно получаем:

$$\Delta H_N^0(Cr) = \Delta H_N^0(Fe) - \delta RT \ln \left( 1 - \frac{\varepsilon_N^{Cr}(Fe)}{\delta} \right). \quad (8)$$

Формула (8) устанавливает связь между значениями  $\Delta H_N^0(Fe)$  и  $\Delta H_N^0(Cr)$ .

Переходим к следующей задаче. Рассмотрим вагнеровский параметр взаимодействия азота с железом в жидких сплавах на основе хрома:

$$\varepsilon_N^{Fe}(Cr) = \left( \frac{\partial \ln \gamma_N^0}{\partial C_{Fe}} \right) \text{ при } C_{Cr} \rightarrow 1,$$

где  $\gamma_N^0$  – функция аргументов  $C_{Fe}$  и  $T$ . Задача состоит в том, чтобы найти связь между  $\varepsilon_N^{Cr}(Fe)$  и  $\varepsilon_N^{Fe}(Cr)$ . Это можно сделать, исходя из формулы (1). Перепишем формулу (1) в виде:

$$\ln \gamma_N^0 = -\delta \ln \left[ 1 - \frac{1}{\delta} \varepsilon_N^{Cr}(Fe)(1 - C_{Fe}) \right].$$

Дифференцируя полученное равенство по переменной  $C_{Fe}$  и подставляя в результат дифференцирования значение  $C_{Fe} = 0$ , получаем соотношение:

$$\varepsilon_N^{Fe}(Cr) = \frac{-\delta \varepsilon_N^{Cr}(Fe)}{\delta - \varepsilon_N^{Cr}(Fe)}. \quad (9)$$

Таким образом, в настоящей работе получены формулы (2), (8) и (9), где  $\delta = 6$ . По ним, зная величины  $K'(Fe)$ ,  $\Delta H_N^0(Fe)$ ,  $\varepsilon_N^{Cr}(Fe)$ , можно вычислить  $K'(Cr)$ ,  $\Delta H_N^0(Cr)$ ,  $\varepsilon_N^{Fe}(Cr)$ .

Современные экспериментальные значения  $K'(Fe)$  и  $\varepsilon_N^{Cr}(Fe)$  были получены при изучении растворимости азота в жидком железе и в сплавах Fe–Cr для температуры 1873 К методом Сивертса. Значение  $K'(Fe)$  при 1873 К составляет 0,044 % (по массе) [18, 20]. В работе [20] изучалось влияние хрома на растворимость азота в железе. Результатам этого исследования отвечает значение параметра взаимодействия  $\varepsilon_N^{Cr}(Fe) = -10,0$  при 1873 К. Это вполне современное значение [21].

Экспериментальная величина  $\Delta H_N^0(Fe)$  в жидком железе оценивается, исходя из изучения температурной зависимости константы закона Сивертса  $K'(Fe)$  (см. уравнение (3)). При этом значения  $\Delta H_N^0(Fe)$ , полученные при изучении растворимости азота методом Сивертса и методом закалки образцов, существенно отличаются друг от друга [21]. В настоящей работе предпочтение отдано данным, полученным методом Сивертса [3]. Итак, примем значение  $\Delta H_N^0(Fe) = 5,0$  кДж/моль [3].

Труднее оценить экспериментальные величины, относящиеся к растворам азота в жидком хrome. Чтобы проверить выполнение соотношения (2), нужно

иметь значение константы закона Сивертса  $K'(Cr)$ , относящееся к температуре 1873 К. Однако температура плавления хрома существенно выше. Она составляет  $2151 \pm 22$  К [22]. Растворение азота в хrome заметно понижает температуру ликвидус сплава [22, 23]. Существование жидкой фазы в системе Cr–N возможно вплоть до температуры 1913 К, но при этой температуре концентрация азота в жидком сплаве Cr–N довольно высока ( $C_N = 0,13$ ). При температурах ниже 2013 К и концентрациях  $C_N > 0,13$  возможно выделение из расплава твердой фазы-нитрида на основе  $Cr_2N$ . При концентрациях азота  $C_N < 0,13$  возможно выделение из расплава твердого раствора азота в хrome [23]. Все это делает практически невозможным изучение равновесия жидкого раствора Cr–N с газовой фазой при  $T < 1973$  К. Поэтому экспериментальное значение  $K'(Cr)$  при 1873 К следует рассматривать как результат экстраполяции зависимости  $K'(Cr)$  от температуры для  $T \geq 1973$  К на температуру  $T = 1873$  К. Эта экстраполяция осуществляется на основании уравнения (3). Интегрирование уравнения (3) при  $\Delta H_N^0 = \text{const}$  приводит к выражению  $\ln K'$  как линейной функции обратной величины температуры. Эта функция определяется двумя постоянными коэффициентами. Такое представление позволяет оценить экспериментальные значения величин  $\Delta H_N^0(Cr)$  и  $K'(Cr)$  при 1873 К. Однако значение  $K'(Cr)$  при температурах ниже температуры плавления хрома само является результатом экстраполяции отношения  $\frac{[\% N]}{\sqrt{P_{N_2}/P_0}}$  на нулевую концентрацию азота. Из

всего сказанного вытекает, что величины  $K'(Cr)$  при 1873 К и  $\Delta H_N^0(Cr)$  достаточно трудно оценить с большой точностью.

По результатам измерений растворимости азота в хrome, выполненных методом Сивертса, в работе [3] оценены значение  $K'(Cr) = 29,2$  % (по массе) при 1873 К и значение  $\Delta H_N^0(Cr) = -108,9 \pm 16,7$  кДж/моль. По результатам исследования, выполненного методом закали образцов [4], имеем значения  $K'(Cr) = 15,2$  % (по массе) при 1873 К и  $\Delta H_N^0(Cr) = -105,6$  кДж/моль. По результатам работы [5] (метод левитационного плавления) находим величины  $K'(Cr) = 13,3$  % (по массе) при 1873 К и  $\Delta H_N^0(Cr) = -98,0 \pm 7,8$  кДж/моль. Все три значения  $\Delta H_N^0(Cr)$  хорошо согласуются между собой.

В работе [4] был также оценен вагнеровский параметр взаимодействия  $\varepsilon_N^{Cr}(Cr)$  в температурном интервале от 1923 до 2053 К. Получен результат  $\varepsilon_N^{Cr}(Cr) = 4,1$ .

Подставляя значения  $K'(Fe) = 0,044$  % (по массе),  $\varepsilon_N^{Cr}(Fe) = -10,0$ ;  $\Delta H_N^0(Fe) = 5,0$  кДж/моль в формулы (2), (8) и (9), легко получить теоретические оценки для температуры 1873 К:  $K'(Cr) = 17,0$  % (по массе);  $\Delta H_N^0(Cr) = -86,9$  кДж/моль;  $\varepsilon_N^{Cr}(Cr) = 3,7$ .

Сравнивая теоретическое значение  $K'(Cr)$  с экспериментальными, полученными в различных исследо-

ваниях, видим, что наилучшим образом это значение согласуется с результатом работы [4]. Теоретические оценки  $\Delta H_N^0(Cr)$  и  $\varepsilon_N^{Cr}(Fe)$  также неплохо согласуются с данными, полученными в этой работе. Поэтому с позиций предложенной теории можно предположить, что результаты работы [4] наиболее правдоподобны из всех рассмотренных экспериментальных данных.

Рассмотрим вагнеровский параметр взаимодействия азот–азот в жидких сплавах на основе хрома:

$$\varepsilon_N^N(Cr) = \left( \frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial C_N} \right) \text{ при } C_{Cr} \rightarrow 1.$$

Этот параметр характеризует отклонения от закона Сивертса для растворимости азота в жидком хrome. Согласно работе [4] значение этого параметра, экстраполированное на температуру 1873 К, составляет  $\varepsilon_N^N(Cr) = 3,7$ . В силу сказанного выше, это значение представляется наиболее правдоподобным.

По результатам работы [3]  $\varepsilon_N^N(Cr) = 6,5$ ; по результатам работы [5]  $\varepsilon_N^N(Cr) = 1,85$  при 1873 К. Завышение и занижение параметра взаимодействия  $\varepsilon_N^N(Cr)$  может быть связано с завышением и занижением константы закона Сивертса  $K'(Cr)$  соответственно.

Сравним значение параметра взаимодействия  $\varepsilon_N^N(Cr)$  с аналогичным параметром  $\varepsilon_N^N(Fe)$  для сплавов на основе железа:

$$\varepsilon_N^N(Fe) = \left( \frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial C_N} \right) \text{ при } C_{Fe} \rightarrow 1.$$

Трудности измерения параметра  $\varepsilon_N^N(Fe)$  связаны с малой величиной растворимости азота в жидком железе. В работе [24] измерялась растворимость азота в жидких сплавах системы Fe–Cr. Добавки хрома сильно увеличивают растворимость азота в сплаве. По этим данным оценивался параметр  $\varepsilon_N^N(Fe)$  и параметры взаимодействия азота с хромом при температуре 1873 К. Эксперименты проводились при повышенных парциальных давлениях азота ( $P_{N_2} = 3,6$  МПа). При этом обнаружены отклонения от закона Сивертса. Определено значение параметра  $\varepsilon_N^N(Fe) = 7,1$ . Поскольку по экспериментальным данным о растворимости азота оценивались сразу несколько параметров, то точность оценки может быть не очень велика. Найденное значение параметра  $\varepsilon_N^N(Fe)$  одного порядка со значением параметра  $\varepsilon_N^N(Cr)$  из работы [3].

В работе [25] значение параметра  $\varepsilon_N^N(Fe)$  при 1873 К оценено теоретически путем экстраполяции теоретической зависимости этого параметра в аустените  $\varepsilon_N^N(\gamma - Fe)$  на жидкую фазу. При этом параметр  $\varepsilon_N^N(\gamma - Fe)$  выражается формулой

$$\varepsilon_N^N(Fe) = 2 + 12\varepsilon_1 + 6\varepsilon_2, \quad (10)$$

где

$$\varepsilon_i = 1 - \exp\left(-\frac{h_i}{k_B T}\right). \quad (11)$$

Здесь  $h_i$  – значение потенциала взаимодействия между атомами азота для  $i$ -й координационной сферы пространственной ГЦК решетки, образованной междуузлиями ( $i = 1, 2$ ); 12 и 6 – координационные числа для первой (ближайшей) и второй координационных сфер ГЦК решетки соответственно. Используются значения потенциала  $h_i$  из работы [26], полученные по данным об интенсивностях лоренцевых компонент мессбауэровских спектров железа в аустените системы Fe–N. В работе [27] было оценено значение параметра взаимодействия  $\varepsilon_N^N(\gamma - \text{Fe})$  в аустените по данным работы [28], в которой растворимость азота в аустените измерена при высоких парциальных давлениях азота вплоть до  $P_{N_2} = 348$  МПа и температуре 1273 К. Получена оценка  $\varepsilon_N^N(\gamma - \text{Fe}) = 6,3 \pm 1,0$ . Это оказывается ниже, чем оценка по формуле (10). Поэтому формула (10) была исправлена путем добавления подгоночного члена [27]:

$$\varepsilon_N^N(\text{Fe}) = 2 + 12\varepsilon_1 + 6\varepsilon_2 + \frac{A}{RT}, \quad (12)$$

где подгоночный коэффициент  $A$  можно интерпретировать как результат очень слабого взаимодействия между атомами азота во многих отдаленных координационных сферах ( $i > 2$ ).

$$A = \sum_{i=3}^{\infty} z_i h_i,$$

где  $z_i$  – координационное число для  $i$ -й координационной сферы ГЦК решетки;  $h_i$  – значение потенциала взаимодействия N–N в  $i$ -й координационной сфере.

В настоящей работе предлагается применить формулы (11) и (12) для теоретической оценки значения параметра взаимодействия  $\varepsilon_N^N(\text{Fe})$  в жидких сплавах Fe–N при 1873 К. При этом величины  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $A$  возьмем такими же, как и для аустенита.

По данным работы [26] в аустените  $N_A h_1 = 8,2 \pm 0,7$  кДж/моль,  $N_A h_2 = 1,0 \pm 0,2$  кДж/моль. Согласно работе [27],  $A = -28,7$  кДж/моль. Подставляя в формулы (11) и (12) эти значения и  $T = 1873$  К, для  $\varepsilon_N^N(\text{Fe})$  получаем оценку  $\varepsilon_N^N(\text{Fe}) = 5,4$ .

Сравнивая экспериментальную оценку  $\varepsilon_N^N(\text{Cr}) = 3,7$  с теоретической  $\varepsilon_N^N(\text{Fe}) = 5,4$ , видно, что они довольно близки друг к другу.

**Выводы.** Подводя итоги, можно утверждать, что термодинамические характеристики жидких растворов азота в хроме, полученные на основании экспериментальных результатов [4]:  $K'(\text{Cr}) = 15,2$  % (по массе);  $\Delta H_N^0(\text{Cr}) = -105,6$  кДж/моль;  $\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Cr}) = 4,1$ , согласуются с теоретическими значениями, представ-

ленными в настоящей работе:  $K'(\text{Cr}) = 17,0$  % (по массе);  $\Delta H_N^0(\text{Cr}) = -86,7$  кДж/моль;  $\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Cr}) = 3,7$ . Значение  $\varepsilon_N^N(\text{Cr}) = 3,7$  близко к теоретической оценке  $\varepsilon_N^N(\text{Fe}) = 5,4$ .

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Dumas M. Recherchessur la composition de l'eau(1) // Annales de chemie et de physique. 3 s erie. 1843. Vol. 8. P. 189 – 207.
- Sieverts A. Zur kenntis der okklusion und diffusion von gasen in metalle // Zeitschrift f ur physikalische Chemie. 1907. Bd. 60. No. 2. S. 129 – 201.
- Humbert J.C., Elliott J.F. The solubility of nitrogen in liquid Fe-Cr-Ni alloys // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1960. Vol. 218. No. 10. P. 1076 – 1088.
- Ishii F., Iguchi Ya., Ban-ya Sh. Solubility of nitrogen in liquid chromium and chromium-iron alloy // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. 1986. Vol. 26. No. 2. P. 128 – 132.
- Помарин Ю.М., Григоренко Г.М., Шереверя А.В. Абсорбция азота высокохромистыми расплавами и жидким хромом при повышенном давлении // Известия АН СССР. Металлы. 1990. № 5. С. 40 – 45.
- Siwka J. Solubility of nitrogen in liquid chromium // Archives of Metallurgy. 1998. Vol. 43. No. 1. P. 67 – 82.
- Kor C.J.W. The solubility of nitrogen in liquid manganese // Metallurgical Transactions. B. 1978. Vol. 9. No. 2. P. 97 – 99.
- Blossey R.G., Pehlke R.D. Solubility of nitrogen in liquid Co alloys // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1966. Vol. 236. No. 1. P. 28 – 32.
- Стомахин А.Я., Байер П., Поляков А.Ю. Растворимость азота в жидком никеле и в сплавах никеля с хромом, молибденом и вольфрамом // Известия АН СССР. Металлы. 1965. № 4. С. 37 – 45.
- Abdulrahman R.F., Hendry A. The solubility of nitrogen in liquid pure nickel // Metallurgical and Materials Transactions. B. 2001. Vol. 32. No. 6. P. 1095 – 1101.
- Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and binary Ni- $X_i$  alloys ( $X_i = \text{Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co}$ ) under elevated pressure // Scripta Materialia. 2003. Vol. 48. No. 8. P. 1073 – 1078.
- Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. – София: Изд-во Болгарской АН «М. Дринов», 1995. – 268 с.
- Явоянский В.И., Свяжин А.Г., Чурсин Г.М., Вишкарев А.Ф. Термодинамика и кинетика взаимодействия азота с расплавами железа // Сб. «Доклады советских ученых на III советско-японском симпозиуме по физико-химическим основам металлургических процессов». – М.: Институт металлургии им. А.А. Байкова, 1971.
- Лакомский В.И., Григоренко Г.М., Торхов Г.Ф., Помарин Ю.М. Влияние хрома и никеля на растворимость азота в сплавах железа при высоких температурах // Сб. «Доклады советских ученых на III советско-японском симпозиуме по физико-химическим основам металлургических процессов». – М.: Институт металлургии им. А.А. Байкова, 1971.
- Большов Л.А. О растворимости азота в жидких многокомпонентных сплавах железа с переходными металлами // Изв. вуз. Черная металлургия. 1982. № 1. С. 8 – 10.
- Большов Л.А. Статистическая теория многокомпонентных и малоконцентрированных сплавов: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – М.: МГУ, 1991. – 496 с.
- Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Металлургия, 1957. – 179 с.
- Григорян В.А., Беляничков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавиельных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
- Люпис К. Химическая термодинамика материалов. – М.: Металлургия, 1989. – 504 с.
- Turnock N.H., Pehlke R.D. The solubility of nitrogen in multi-component liquid iron alloys // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1966. Vol. 236. No. 11. P. 1540 – 1547.

21. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, Ю.И. Уточкин и др. – М.: МИСиС, 2007. – 318с.
22. Салли А., Брэндз Э. Хром. – М.: Металлургия, 1971. – 360 с.
23. Marchenko L.G., Guglya A.G. Computer simulations of transient layer chemical composition in Cr-N films obtained by ion beam assisted deposition. // Вопросы атомной науки и техники. 2001. № 4. С. 137 – 139.
24. Рашев Ц., Иванов Р., Саръиванов Л., Андреев Ч. Изследоване разтворимостта на азота в течни железо-хромови сплави под налягане // Металлургия (София). 1976. Т. 31. № 6. С. 8 – 10.
25. Bolshov L.A., Bogdanov V.I., Gorbunov V.A. Wagner's nitrogen-nitrogen interaction coefficient in iron-based liquid alloys // Journal of Physics: Conference Series. 2008. Vol. 98. 032019.
26. Oda K., Fujimura H., Ino H. Local interaction in carbon-carbon and carbon-M (M: Al, Mn, Ni) atomic pairs in FCC  $\gamma$ -iron // Journal of Physics: Condensed Matter. 1994. Vol. 6. No. 3. P. 679 – 692.
27. Большов Л.А., Богданов В.И., Горбунов В.А. Термодинамический анализ данных по растворимости азота в гамма-железе под высоким давлением // Физика металлов и металловедение. 2009. Т. 107. № 6. С. 591 – 598.
28. Нечаев Ю.С., Омельченко А.В. Растворимость молекулярного азота в аустените // Журнал физической химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1556 – 1561.

Поступила в редакцию 4 июля 2018 г.  
После доработки 24 сентября 2018 г.  
Принята к публикации 3 апреля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. NO. 5, pp. 387–393.

## THERMODYNAMICS OF LIQUID NITROGEN SOLUTIONS IN CHROMIUM

L.A. Bol'shov, S.K. Korneichuk

Vologda State University, Vologda, Russia

**Abstract.** A simple theory of thermodynamic properties of liquid nitrogen solutions in Fe–Cr alloys is proposed based on lattice model of the considered solutions. The model assumes a FCC lattice. In the sites of this lattice are the atoms of Fe and Cr. Nitrogen atoms are located in octahedral interstices. The nitrogen atom interacts only with the metal atoms located in the lattice sites neighboring to it. It is assumed that the energy of this interaction depends neither on the composition nor on the temperature. It is supposed that the solution in the Fe–Cr system is perfect. Within the framework of the proposed theory, a relation is obtained that expresses the value of the Sieverts law constant for solubility of N in liquid Cr through the similar constant for the solubility of N in liquid Fe and the Wagner N–Cr interaction coefficient in liquid Fe. A relation is also obtained to express the partial enthalpy of nitrogen dissolution in liquid Cr through the similar quantity for N in liquid Fe and Wagner N–Cr interaction coefficient in liquid Fe. A formula is deduced that establishes a connection between the Wagner N–Fe interaction coefficient in liquid Cr and N–Cr interaction coefficient in liquid Fe. Using the formulas obtained, value of the Sieverts law constant for the solubility of nitrogen in liquid Cr, the enthalpy of dissolution of N in liquid Cr and value of the Wagner N–Fe interaction coefficient in liquid Cr extrapolated to a temperature of 1873 K are calculated. The calculation results are compared with results of the experimental study of nitrogen solubility in liquid Cr carried out by different researchers using different methods. The theory results are in the best agreement with experimental data obtained by the sampling method. Values of the Wagner N–N interaction coefficient in liquid Cr and liquid Fe are discussed.

**Keywords:** thermodynamics, statistical mechanics, solutions, nitrogen, chromium, iron, activity coefficient, enthalpy, Wagner interaction coefficient, Sieverts law.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-387-393

### REFERENCES

1. Dumas M. Recherches sur la composition de l'eau(1). *Annales de chimie et de physique*. 3 série, 1843, vol. 8, pp. 189–207. (In Fr.).
2. Sieverts A. Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen in Metalle. *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 1907, vol. 60, no. 2, pp. 129–201. (In Germ.).
3. Humbert J.C., Elliott J.F. The solubility of nitrogen in liquid Fe–Cr–Ni alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1960, vol. 218, no. 10, pp. 1076–1088.
4. Ishii F., Iguchi Ya., Ban-ya Sh. Solubility of nitrogen in liquid chromium and chromium-iron alloys. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1986, vol. 26, no 2, pp. 128–132.
5. Pomarin Yu. M., Grigorenko G.M., Sherevera A.V. Absorption of nitrogen by high-chromium melts and liquid chromium at elevated pressure. *Izvestia AN SSSR. Metall.* 1990, no. 5, pp. 40–45. (In Russ.).
6. Siwka J. Solubility of nitrogen in liquid chromium. *Archives of Metallurgy*. 1998, vol. 43, no. 1, pp. 67–82.
7. Kor G.J.W. The solubility of nitrogen in liquid manganese. *Metallurgical and Materials Transactions. B*. 1978, vol. 9, no. 2, pp. 97–99.
8. Blosssey R.G., Pehlke R.D. Solubility of nitrogen in liquid Co alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1966, vol. 136, no. 1, pp. 28–32.
9. Stomakhin A.Ya., Baier P., Polyakov A.Yu. Solubility of nitrogen in liquid nickel and nickel alloys with chromium, molybdenum and tungsten. *Izvestiya AN SSSR. Metall.* 1965, no. 4, pp. 37–45. (In Russ.).
10. Abdulrahman R.F., Hendry A. The solubility of nitrogen in liquid pure nickel. *Metallurgical and Materials Transactions. B*. 2001, vol. 32, no. 6, pp. 1095–1101.
11. Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and binary Ni– $X_i$  alloys ( $X_i = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co$ ) under elevated pressure. *Scripta Materialia*. 2003, vol. 48, no. 8, pp. 1073–1078.
12. Rashev Ts. *Vysokoazotistye stali. Metallurgiya pod davleniem* [High nitrogen steels. Metallurgy under pressure]. Sofia: Izdatel'stvo Bulgarskoi Akademii Nauk "M. Drinov", 1995, 268 p. (In Russ.).
13. Yavoiskii V.I., Svyazhin A.G., Chursin G.M., Vishkarev A.F. Thermodynamics and kinetics of the interaction of nitrogen with iron melts. In: *Doklady sovetskikh uchenykh na tret'em sovetsko-yaponskom simpoziume po fiziko-khimicheskim osnovam metallurgicheskikh protsessov 27-29 sentyabrya 1971 g. Moskva* [Reports of Soviet scientists in the third Soviet-Japanese Symposium on Physico-Chemical Fundamentals of Metallurgical Processes, September 27–29, 1971. Moscow]. Moscow: Institut metallurgii im. A.A. Baikova, 1971. (In Russ.).
14. Lakomskii V.I., Crigorenko G.M., Torkhov G.F., Pomarin Yu.M. Effect of chromium and nickel on solubility of nitrogen in iron alloys at high temperatures. In: *Doklady sovetskikh uchenykh na tret'em sovetsko-yaponskom simpoziume po fiziko-khimicheskim osnovam metallurgicheskikh protsessov 27-29 sentyabrya 1971 g. Moskva* [Reports of Soviet scientists in the third Soviet-Japanese Symposium on Physico-Chemical Fundamentals of Metallurgical Processes, September 27–29, 1971. Moscow]. Moscow: Institut metallurgii im. A.A. Baikova, 1971. (In Russ.).

15. Bol'shov L. A. On solubility of nitrogen in liquid multicomponent iron alloys with transition metals. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1982, no. 1, pp. 8–10. (In Russ.).
16. Bol'shov L.A. *Statisticheskaya teoriya mnogokomponentnykh i malokontsentrirrovannykh splavov: dis. ... doktora fiz.-mat. nauk* [Statistical theory of multicomponent and low-concentration alloys: Dr. Phys.-Math. Sci. Diss.]. Moscow: 1991, 496 p. (In Russ.).
17. Wagner Carl. *Thermodynamics of alloys*. Cambridge, Addison-Wesley Press., 1952, 162 p. (Russ.ed.: Wagner C. *Termodinamika splavov*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
18. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrometallurgicheskikh protsessov* [Theoretical fundamentals of electric steelmaking processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
19. Lupis C.H.P. *Chemical thermodynamics of Materials*. New York: North Holland, 1983, 581 p. (Russ.ed.: Lupis C. *Khimicheskaya termodinamika materialov*. Moscow: Metallurgiya, 1989, 503 p.).
20. Turnock P.H., Pehlke R.D. The solubility of nitrogen in multicomponent liquid iron alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1966, vol. 236, no. 11, pp. 1540–1547.
21. Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya., Utochkin Yu.I., Ponomarenko A.G., Belyanchikov L.N., Kotel'nikov G.I., Ostrovskii O.I. *Fiziko-khimicheskie raschety electrostaleplavil'nykh protsessov* [Physico-chemical calculations of electric steelmaking processes.]. Moscow: MISiS, 2007, 318 p. (In Russ.).
22. Sully A.H., Brandes E.A. *Chromium*. London: Butterworths, 1967, 373 p. (Russ. ed.: Salli A., Brendz E. *Khrom*. Moscow: Metallurgiya, 1971, 360 p.).
23. Marchenko L.G., Guglya A.G. Computer simulation of transient layer chemical composition in Cr-N films obtained by ion beam assisted deposition. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki*. 2001, no. 4, pp. 137–139. (In English.).
24. Rashev Ts., Ivanov R., Sar'ivanov L., Andreev Ch. Investigation of the nitrogen solubility in iron-chromium alloys under pressure. *Metallurgiya (Sofia)*. 1976, vol. 31, no. 6, pp. 8–10. (In Bulg.).
25. Bol'shov L.A., Bogdanov V.I., Gorbunov V.A. Wagner's nitrogen-nitrogen interaction coefficient in iron based liquid alloys. *Journal of Physics: Conference Series*. 2008, vol. 98, 032019.
26. Oda K., Fujimura H., Ino H., Local interactions in carbon-carbon and carbon-M (M: Al, Mn, Ni) atomic pairs in FCC  $\gamma$ -iron. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1994, vol. 6, no. 3, pp. 679–692.
27. Bol'shov L.A., Bogdanov V.I., Gorbunov V.A. Thermodynamic analysis of the data on the solubility of nitrogen in gamma iron at a high pressure. *Physics of Metals and Metallography*. 2009, vol. 107, no. 6, pp. 550–556.
28. Nechaev Yu.S., Omel'chenko A.V. Solubility of molecular nitrogen in austenite. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1995, vol. 69, no. 9, pp. 1556–1561. (In Russ.).

**Information about the authors:**

**L.A. Bol'shov**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of the Chair of Advanced Mathematics (labolshov@mail.ru)

**S.K. Korneichuk**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assist. Professor, Head of the Chair of Physics (korn62@mail.ru)

Received July 4, 2018

Revised September 24, 2018

Accepted April 3, 2019