

УДК 669.15:544.35:546.17:546.711

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРВОГО ПОРЯДКА АЗОТА С МАРГАНЦЕМ В ЖИДКОЙ СТАЛИ***Большов Л.А., д.ф.-м.н., профессор кафедры математики (labolshov@mail.ru)**Корнейчук С.К., к.ф.-м.н., доцент кафедры физики (korn62@mail.ru)**Большова Э.Л., доцент кафедры английского языка***Вологодский государственный университет**

(160000, Россия, Вологда, ул. Ленина, 15)

**Аннотация.** Предложена простая теория термодинамических свойств жидких растворов азота в сплавах системы Fe–Mn. Эта теория полностью аналогична теории для жидких растворов азота в сплавах системы Fe–Cr, предложенной авторами ранее (2019 г.). Теория основана на решеточной модели растворов Fe–Mn. Предполагается модельная решетка типа ГЦК. В узлах этой решетки располагаются атомы железа и марганца. Атомы азота располагаются в октаэдрических междоузлиях. Атом азота взаимодействует лишь с атомами металлов, находящимися в соседних с этим атомом узлах решетки. Это взаимодействие парное. Предполагается, что энергия этого взаимодействия не зависит ни от состава сплава, ни от температуры. Принимается, что жидкие растворы в системе Fe–Mn являются совершенными. В рамках предложенной теории получено соотношение, которое выражает значение константы закона Сиверта для растворимости азота в жидком марганце через значение аналогичной величины для растворимости азота в жидком железе и значение вагнеровского параметра взаимодействия N–Mn в растворах на основе железа. Значения констант закона Сиверта в этом соотношении взяты непосредственно из эксперимента по измерению растворимости азота в жидких железе и марганце. При этом записанное соотношение рассматривается как уравнение относительно вагнеровского параметра взаимодействия N–Mn. Решение этого уравнения дает значение вагнеровского параметра взаимодействия  $\varepsilon_N^{Mn} = -5,25$  в жидкой стали при температуре 1873 К. Вагнеровский параметр взаимодействия связан с лангенберговским параметром взаимодействия  $e_N^{Mn}$  соотношением, выведенным Люписом и Эллиотом в 1965 г. В это соотношение входят атомные массы железа и марганца. Подставляя в рассматриваемое соотношение найденное значение вагнеровского параметра взаимодействия и решая полученное уравнение относительно лангенберговского параметра взаимодействия, находим  $e_N^{Mn} = -0,0230$ . Это значение отвечает экспериментальным данным Бира (1961 г.). Оно представляется одним из наиболее правдоподобных экспериментальных значений для жидкой стали при температуре 1873 К. Другим таким значением представляется  $e_N^{Mn} = -0,0209$ , полученное Шином с сотрудниками в 2011 г.

**Ключевые слова:** термодинамика, растворы, азот, марганец, железо, коэффициенты активности, вагнеровский параметр взаимодействия, лангенберговский параметр взаимодействия, закон Сиверта.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-651-656

Марганец был открыт в 1774 г. [1] химиком Шееле. Этот элемент сыграл важную роль в развитии черной металлургии. Широкое применение марганцевых руд в производстве стали началось с изобретением в 1856 г. бессемеровского процесса [2]. В этом же году Мюшет предложил использование марганца при производстве стали в качестве раскислителя. В 1882 г. Гадфильдом была изобретена высокомарганцовистая сталь [3, 4].

В настоящее время на легирование, раскисление и десульфурацию стали расходуется 90 % добываемого марганца [1]. При этом марганец используется в основном в виде ферромарганца. Всего в мире в 2015 г. производство марганца составило 18 млн т [5]. В 2018 г. в мире выплавлено 1808,6 млн т стали [6]. По этим данным легко оценить среднее содержание марганца в стали. Оно равно 0,9 % (по массе). Это приблизительно согласуется с оценками [2, 7]. В углеродистых сталях содержание марганца составляет от 0,25 до 1,3 % [2]. Однако существуют стали, для которых эта величина на порядок больше. Эти стали называются высокомарганцовистыми. Примером такой стали является сталь 110Г13Л, содержащая 13 % Mn (сталь Гадфильда [8]).

Это сталь аустенитного класса. Она отличается высокой износостойкостью и сопротивляемостью ударным нагрузкам. Подобные стали применяются в транспортном и дорожном машиностроении, а также для производства деталей дробильно-размольного оборудования.

В последние два десятилетия большое внимание уделяется высокомарганцовистым аустенитным сталям, называемым ТВИП сталями [9]. Такие стали содержат более 20 % марганца и порядка 3 % алюминия или кремния [10]. Данные стали обладают исключительной пластичностью. Они находят применение в автомобилестроении.

Существует ряд других областей применения высокомарганцовистых сталей.

Основным промышленным методом производства высокомарганцовистых сталей в настоящее время является выплавка в дуговых сталеплавильных печах. При этом требуется контроль за содержанием азота в расплаве стали. Поэтому представляет интерес термодинамический анализ взаимодействия марганца в расплаве с азотом из газовой фазы.

Анализ основывается на понятии термодинамической активности компонента раствора, введенном Льюисом в 1907 г. [11, 12]. Рассмотрим жидкий раствор системы Fe–Mn–N. Концентрации компонентов раствора, выраженные в мольных долях, обозначим как  $c_{\text{Fe}}$ ,  $c_{\text{Mn}}$ ,  $c_{\text{N}}$  соответственно. Введем коэффициент активности азота в сплаве  $\gamma_{\text{N}} = \frac{a_{\text{N}}}{c_{\text{N}}}$ . Коэффициенты такого типа иногда называют рациональными коэффициентами активности. Рассмотрим термодинамический параметр взаимодействия первого порядка [13] азота с марганцем в малоконцентрированных сплавах на основе железа:

$$\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Mn}} = \frac{\partial \ln \gamma_{\text{N}}}{\partial c_{\text{Mn}}} \text{ при } c_{\text{Fe}} \rightarrow 1.$$

Параметры взаимодействия такого типа впервые были введены Вагнером [14] и часто называются вагнеровскими параметрами взаимодействия. Эти параметры широко применяются в теоретических работах по термодинамике малоконцентрированных сплавов.

Однако в практической металлургии принято измерять концентрации в процентах по массе. То же самое можно сказать об исследованиях прикладного характера. При таком способе выражения концентраций вместо концентраций  $c_{\text{Fe}}$ ,  $c_{\text{Mn}}$ ,  $c_{\text{N}}$  имеем величины [% Fe], [% Mn], [% N] соответственно. Вместо коэффициента активности  $\gamma_{\text{N}}$  имеем коэффициент активности  $f_{\text{N}} = \frac{a_{\text{N}}}{[\% \text{ N}]}$ . Вместо вагнеровского параметра взаимодействия  $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Mn}}$  имеем параметр взаимодействия  $e_{\text{N}}^{\text{Mn}}$ :

$$e_{\text{N}}^{\text{Mn}} = \frac{\partial \lg f_{\text{N}}}{\partial [\% \text{ N}]} \text{ при } [\% \text{ Fe}] \rightarrow 100.$$

Параметры взаимодействия такого типа впервые введены Лангенбергом в 50-х годах прошлого века. Поэтому их можно назвать лангенберговскими параметрами взаимодействия.

Связь между вагнеровским и лангенберговским параметрами взаимодействия легко установить, исходя из инвариантности дифференциала логарифма активности компонента раствора. Таким образом, в работе [15] установлено соотношение, которое для параметров взаимодействия  $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Mn}}$  и  $e_{\text{N}}^{\text{Mn}}$  запишется в виде:

$$\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Mn}} = 230,3 \frac{A_{\text{Mn}}}{A_{\text{Fe}}} e_{\text{N}}^{\text{Mn}} + \frac{A_{\text{Fe}} - A_{\text{Mn}}}{A_{\text{Fe}}}, \quad (1)$$

где  $A_{\text{Fe}}$  и  $A_{\text{Mn}}$  – атомные массы железа и марганца соответственно ( $A_{\text{Fe}} = 55,847$ ,  $A_{\text{Mn}} = 54,938$  [1]). Число  $230,3 \approx 100 \ln 10$ .

Чтобы рассчитать значение растворимости азота в стали, содержащей марганец, необходимо знать величину параметра взаимодействия  $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Mn}}$  или  $e_{\text{N}}^{\text{Mn}}$  [16 – 18] в жидких сплавах на основе железа. Эту величину

можно оценить по экспериментальной зависимости растворимости азота в расплавах системы Fe–Mn от концентрации марганца при постоянной температуре. Такую зависимость можно получить, измеряя растворимость азота в этих сплавах методом Сивертса [19], методом закалки образцов или методом левитационного плавления. Данные по значениям лангенберговского параметра взаимодействия  $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Mn}}$  в жидкой стали, полученные по данным измерений растворимости азота в жидких сплавах системы Fe–Mn, проведенных с 1949 по 2011 гг. включительно, собраны в работе [20] и представлены в таблице.

В таблице присутствуют данные, полученные методом Сивертса (например, [24]), методом закалки образцов (например, [20, 25]) и методом левитационного плавления, которые относятся к температуре 1873 К. Данные в таблице варьируются от значения  $e_{\text{N}}^{\text{Mn}} = -0,010$  до  $e_{\text{N}}^{\text{Mn}} = -0,040$ . Среднее арифметическое значение составляет  $-0,0218$ .

Следует также указать на значения параметра взаимодействия  $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Mn}}$  при температуре 1873 К, принятые в известных источниках:  $e_{\text{N}}^{\text{Mn}} = -0,036$  [13] и  $e_{\text{N}}^{\text{Mn}} = -0,020$  [35]. Можно сделать вывод, что цитируемые экспериментальные значения параметра  $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Mn}}$  весьма разноречивы. Целью настоящей работы является выбор наиболее правдоподобных значений этого параметра. Выбор среднего значения  $e_{\text{N}}^{\text{Mn}} = -0,0218$  в качестве наиболее правдоподобного сам по себе не представляется достаточно обоснованным, так как применение принципов математической статистики оправдано лишь для статистически устойчивых явлений.

#### Параметры взаимодействия $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Mn}}$ в жидкой стали при $T = 1873 \text{ K}$ [20]

##### Interaction coefficient $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Mn}}$ in liquid steel at a temperature of 1873 K [20]

Исследователи	Год	$e_{\text{N}}^{\text{Mn}}$
Вентруп, Райф [21]	1949	–0,0245
Саито [22]	1949	–0,0180
Маекава, Накагава [23]	1960	–0,0200
Пельке, Эллиот [24]	1960	–0,0200
Бир [25]	1961	–0,0230
Додд, Гоккен [26]	1961	–0,0130
Шенк и др. [27]	1962	–0,0100
Нарита, Макино [28]	1968	–0,0400
Косма [29]	1970	–0,0137
Григоренко и др. [30]	1974	–0,0170
Вада, Пельке [31]	1977	–0,0360
Ишии и др. [32]	1982	–0,0200
Вада и др. [33]	1986	–0,0121
Роверс, Гоккен [34]	1993	–0,0391
Шин и др. [20]	2011	–0,0209

В работе [36] предложена простая модель жидкого раствора системы Fe–Cr–N. Методом статистической механики для этой модели получено выражение, связывающее значения констант закона Сиверта для растворимости азота в жидком железе и в жидком хrome, а также значение вагнеровского параметра взаимодействия  $\varepsilon_N^{Cr}$  в сплавах на основе железа. Аналогичную модель применим к расплавам Fe–Mn–N. Закон Сиверта для этих расплавов запишем в виде [36]:

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

где  $[\% N]^*$  – растворимость азота в сплаве, выраженная в процентах по массе;  $P_{N_2}$  – парциальное давление азота в газовой фазе;  $P_0$  – стандартное давление,  $P_0 = 1 \text{ атм} \approx 0,101 \text{ МПа}$ ;  $K'$  – константа закона Сиверта. Значение константы закона Сиверта для растворимости азота в чистом железе обозначим как  $K'(Fe)$ , а для растворимости азота в чистом марганце – как  $K'(Mn)$ .

В рассматриваемой модели атомы железа и марганца занимают узлы модельной решетки. Структуру решетки примем ГЦК. Предположим, что энергия сплавов Fe–Mn не зависит от атомной конфигурации. Будем учитывать лишь конфигурационную составляющую энтропии сплава.

Пусть атомы азота в данной 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. Это взаимодействие парное. Энергии этого взаимодействия пусть равны  $U_{N-Fe}$  и  $U_{N-Mn}$  для атомов железа и марганца соответственно. Рассмотрим величину  $h = U_{N-Mn} - U_{N-Fe}$ . Пусть эта величина не зависит ни от состава сплава, ни от температуры. Будем считать, что вклад позиционной энтропии в парциальную энтропию азота также не зависит от переменных  $c_{Mn}$  и  $T$  ( $T$  – абсолютная температура).

Пользуясь результатами работы [36] для рассматриваемой модели, имеем:

$$K'(Mn) = K'(Fe) \frac{A_{Fe}}{A_{Mn}} \left( 1 - \frac{1}{6} \varepsilon_N^{Mn} \right)^6. \quad (2)$$

Современное экспериментальное значение константы закона Сиверта  $K'(Fe)$  для растворимости азота в жидком железе при температуре 1873 К составляет 0,044 % [16, 37]. Оно получено на основе измерений растворимости азота методом Сиверта. Труднее указать значение величины  $K'(Mn)$ .

Измерение растворимости азота в жидком марганце методом Сиверта невозможно из-за высокой упругости паров марганца [38]. Поэтому эту величину измеряют методом закалки образцов. В начальный период изучения исследователи не могли обнаружить отклоне-

ния от закона Сиверта для растворимости азота в жидком марганце вплоть до парциального давления азота  $P_{N_2} = P_0 = 1 \text{ атм}$ . Поэтому за константу Сиверта  $K'(Mn)$  принимали величину растворимости азота  $[\% N]^*$  при  $P_{N_2} = P_0$ . Температура плавления марганца составляет 1517 К [1]. Растворимость азота в жидком марганце обычно измеряют при температурах не выше 1823 К. Поэтому значение величины  $K'(Mn)$  при 1873 К получают путем экстраполяции. Экстраполяцию величины  $\ln K'(Mn)$  осуществляют с помощью линейной функции аргумента  $1/T$ . Так, из данных работы [38] следует, что при  $T = 1873 \text{ К}$   $K'(Mn) = 1,41 \%$  (по массе). Однако этот результат не заслуживает большого доверия, поскольку в рассматриваемой работе игнорируются отклонения от закона Сиверта.

В 70-х годах прошлого века появились экспериментальные работы по измерению растворимости азота в жидком марганце, в которых обнаружены отклонения от закона Сиверта при  $P_{N_2} < P_0$  [39]. Более современной работой в данном направлении является [40], где исследовался интервал температур от 1623 до 1823 К. Найдено стандартное изменение парциального термодинамического потенциала Гиббса  $\Delta G_N^\circ$  при растворении азота в марганце. Стандартное состояние для газа  $N_2$  – идеальный газ при  $P_{N_2} = P_0$ . Стандартное состояние для растворенного азота – бесконечно разбавленный раствор азота в марганце с концентрацией  $[\% N] = 1$ . По данным [40]

$$\Delta G_N^\circ = -67\,222 + 30,32T \text{ Дж/моль}.$$

При этом

$$\ln K'(Mn) = -\frac{\Delta G_N^\circ}{RT},$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная. Отсюда легко найти значение  $K'(Mn)$  при  $T = 1873 \text{ К}$ . Получается  $K'(Mn) = 1,95 \%$  (по массе).

Подставим в уравнение (2) значения  $K'(Fe) = 0,044 \%$  и  $K'(Mn) = 1,95 \%$ .

Решим полученное уравнение относительно вагнеровского параметра взаимодействия  $\varepsilon_N^{Mn}$  в стали. Найдим, что  $\varepsilon_N^{Mn} = -5,25$  в стали при  $T = 1873 \text{ К}$ . Затем подставим найденное значение  $\varepsilon_N^{Mn}$  в уравнение (1). Решим уравнение (1) относительно параметра  $e_N^{Mn}$ . Найдим значение лангенберговского параметра взаимодействия  $e_N^{Mn} = -0,023$  в жидкой стали при  $T = 1873 \text{ К}$ . Заметим, что в таблице ближайшими к среднему арифметическому значению  $e_N^{Mn} = -0,0218$  являются значения  $e_N^{Mn} = -0,0209$  [20] и  $e_N^{Mn} = -0,023$  [25].

В результате есть основание считать  $e_N^{Mn} = -0,023$  одним из наиболее правдоподобных значений параметра взаимодействия первого порядка между азотом и марганцем в жидкой стали при  $T = 1873 \text{ К}$ . Другим таким значением следует считать  $e_N^{Mn} = -0,0209$  [20]. Оба из

предлагаемых значений отличаются друг от друга на сравнительно небольшую величину с точки зрения точности термодинамического эксперимента. Поэтому представляется невозможным сделать выбор в пользу какого либо одного из них.

**Выводы.** Наиболее правдоподобными из всех экспериментальных значений лангенберговского параметра взаимодействия  $e_N^{Mn}$  в жидкой стали при  $T = 1873$  К представляются значения  $-0,023$  [25] и  $-0,0209$  [20].

# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. – М.: Химия, 1973. – 656 с.
2. Салихов Д.Н., Ковалев С.Г., Брусницын А.И. и др. Полезные ископаемые Республики Башкортостан (марганцевые руды). – Уфа: Экология, 2002. – 242 с.
3. Гудремон Э. Специальные стали. Т. 1. – М.: Металлургия, 1966. – 736 с.
4. Çakir O. Machinery of Hadfield steel: An overview // 2<sup>nd</sup> Int. Conference on Advances in Mechanical Engineering, Istanbul, Turkey (10 – 13 May, 2016). Proceeding book. P. 227 – 232.
5. Wikipedia. List of countries by manganese production. [Electronic resource]. Available at URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_countries\\_by\\_manganese\\_production](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_manganese_production) (Accessed 10.30.2019).
6. Wikipedia. List of countries by steel production. [Electronic resource]. Available at URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_countries\\_by\\_steel\\_production](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_steel_production) (Accessed 10.30.2019).
7. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И., Овсянникова Г.А. Марганцевые ферросплавы из отечественных руд // Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН – 80 лет. Сборник научных трудов. – М.: Интерконтакт Наука, 2018. С. 313 – 316.
8. Wikipedia. Mangalloy. [Electronic resource]. Available at URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Mangalloy> (Accessed 10.30.2019).
9. Wikipedia. TWIP steel. [Electronic resource]. Available at URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/TWIP\\_steel](https://en.wikipedia.org/wiki/TWIP_steel) (Accessed 10.30.2019).
10. Grässel O., Frommter G. Effect of martensitic phase transportation and deformation twinning on mechanical properties of Fe–Mn–Si–Al steels // Material Science and Technology. 1998. Vol. 14. No. 2. P. 2013 – 2016.
11. Thermodynamic activity. [Electronic resource]. Available at URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamic\\_activity](https://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamic_activity) (Accessed 10.30.2019).
12. Jensen W.B. Gilbert N. Lewis. American chemist (Encyclopaedia Britannica). [Electronic resource]. Available at URL: <https://www.britannica.com/biography/Gilbert-N-Lewis> (Accessed 10.30.2019).
13. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
14. Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Металлургиздат, 1957. – 179 с.
15. Lupis C.H.P., Elliott J.F. The relation between interaction coefficients  $\epsilon$  and  $e$  // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1965. Vol. 233. No. 1. P. 257 – 258.
16. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
17. Большов Л.А. О растворимости азота в жидких многокомпонентных сплавах железа с переходными металлами // Изв. вуз. Черная металлургия. 1982. № 1. С. 8 – 10.
18. Большов Л.А. Статистическая теория многокомпонентных и малокоцентрированных сплавов: Дисс ... докт. физ.-мат. наук. – М.: МГУ, 1991. – 496 с.
19. Sieverts A. Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen in Metalle // Zeitschrift für physikalische Chemie. 1907. Bd. 60. No. 2. S. 129 – 201.
20. Jachang Shin, Joonho Lee, Dong Joan Min, Joohin Park. Solubility of nitrogen in high manganese steel (HMnS) melts: interaction parameter between Mn and N // Metallurgical and Materials Transactions B. 2011. Vol. 42. No. 6. P. 1081 – 1085.
21. Wentrup H., Reif O. Über die Löslichkeit von Stickstoff in Eisen-schmelzen mit Chrom-, Mangan- und Nickelzusätzen // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1949. Bd. 20. No. 11 – 12. S. 359 – 362.
22. Saito T. Absorption of nitrogen by molten iron alloys. II. Study of Fe–Ni, Fe–Cr, and Fe–Mn alloys // Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University. 1949. Vol. 1-A. P. 419 – 425.
23. Maekawa S., Nakagawa Y. Solubility of nitrogen in liquid iron and effect of carbon, silicon and manganese on the solubility // Tetsu-to-Hagane. 1960. Vol. 26. No. 7. P. 748 – 753.
24. Pehlke R.D., Elliott J.F. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys // Trans. Met. Soc. AIME. 1960. Vol. 218. No. 6. P. 1088 – 1101.
25. Beer S.Z. Solubility of nitrogen in molten iron-manganese alloys // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1961. Vol. 221. No. 1. P. 2 – 8.
26. Dodd R.A., Gokcen N.A. Solubility of nitrogen in liquid iron-manganese alloys // Transaction of the Metallurgical Society of AIME. 1961. Vol. 221. P. 233 – 236.
27. Schenck H., Froberg M.G., Heinemann H. Untersuchungen zur Stickstoffaufnahme in flüssigen Eisenlegierungen in Druckbereich bis zu vier Atmosphären // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1962. Bd. 33. No. 9. S. 593 – 600.
28. Narita K., Makino T. Report of Central Research Labs. No. 2087, Kobe Steel Works, 1968.
29. Cosma D. Dissolution of nitrogen in melts of Cr-, Mn-, Ni-, and N-alloyed stainless steel // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1970. Bd. 41. No. 2. S. 195 – 205.
30. Григоренко Г.М., Помарин Ю.М., Лакомский В.И., Шереверова А.М. Влияние температуры на растворимость азота в расплавах железо-марганец // Известия АН СССР. Металлы. 1974. № 6. С. 11 – 15.
31. Wada H., Pehlke R.D. Solubility of nitrogen in liquid Fe–Cr–Ni alloys containing manganese and molybdenum // Metallurgical and Materials Transactions B. 1977. Vol. 8B. No. 4. P. 675 – 682.
32. Ishii F., Ban-ya S., Fuwa T. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys // Tetsu-to-Hagane. 1982. Vol. 68. P. 1551 – 1559.
33. Wada H., Lee S.W., Pehlke R.D. Nitrogen solubility in liquid Fe and Fe–Mn alloys // Metallurgical Transactions B. 1986. Vol. 17. No. 1. P. 238 – 239.
34. Rawers J.C., Gokcen N.A. Nitrogen concentration in liquid Fe–Mn alloys at high pressure // Phase Equilibria. 1993. Vol. 14. No. 2. P. 179 – 183.
35. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, Ю.И. Уточкин и др. – М.: МИСиС, 2007. – 318 с.
36. Большов Л.А., Корнейчук С.К. Термодинамика жидких растворов азота в хроме // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 5. С. 387 – 393.
37. Turnock H.H., Penlke 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.
38. Бараташвили И.Б., Федотов В.П., Самарин А.М., Бережани В.М. Растворимость азота в жидком марганце // Доклады Академии наук СССР. 1961. Т. 139. № 6. С. 1354 – 1355.
39. Kor C.J.W. The solubility of nitrogen in liquid manganese // Metallurgical Transactions B. 1978. Vol. 9. No. 2. P. 97 – 99.
40. Eui-Jun Kim, Jong-Jin Pak, Byng-Don You. Nitrogen solubility in liquid manganese and ferromanganese alloys // Metallurgical and Materials Transactions B. 2001. Vol. 32. No. 4. P. 659 – 668.

Поступила в редакцию 7 ноября 2019 г.  
После доработки 26 марта 2020 г.  
Принята к публикации 2 июня 2020 г.



## THERMODYNAMIC FIRST ORDER INTERACTION COEFFICIENT BETWEEN NITROGEN AND MANGANESE IN LIQUID STEEL

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

Vologda State University, Vologda, Russia

**Abstract.** A simple theory of thermodynamic properties of liquid nitrogen in Fe–Mn alloys is proposed. This theory is completely analogous to the theory for liquid nitrogen solution in alloys of the Fe–Cr system proposed previously by the authors in 2019. The theory is based on lattice model of the considered Fe–Mn solutions. The model assumes a FCC lattice. In the sites of this lattice are the atoms of Fe and Mn. Nitrogen atoms are located in octahedral interstices. The nitrogen atom interacts only with the metal atoms located in the lattice sites neighboring to it. This interaction is pairwise. 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–Mn system is perfect. Within the framework of the proposed theory, a relation was obtained that expresses the value of the Sieverts law constant for solubility of N in liquid Mn through the similar constant for the solubility of N in liquid Fe and the Wagner N–Mn interaction coefficient in liquid Fe. The values of the Sieverts law constants in this relation are taken directly from the experimental measurements of the solubility of N in liquid Fe and in liquid Mg. In this case, the obtained relation is considered as an equation with respect to the Wagner interaction coefficient  $\varepsilon_N^{\text{Mn}}$ . The solution of this equation gives the value of Wagner interaction coefficient  $\varepsilon_N^{\text{Mn}} = -5.25$  in liquid steel at a temperature of 1273 K. Wagner interaction coefficient  $\varepsilon_N^{\text{Mn}}$  is related with Langenberg interaction coefficient  $e_N^{\text{Mn}}$  by the relation deduced by Lupis and Elliott in 1965. The relation includes the atomic masses of Fe and Mn. Substituting to the relation under consideration the value  $\varepsilon_N^{\text{Mn}} = -5.25$  and solving the resulting equation with respect to  $e_N^{\text{Mn}}$  we obtain the value  $e_N^{\text{Mn}} = -0.0230$ . This value corresponds to the experimental data of Beer (1961). It seems to us that is one of the most probable of all experimental values of  $e_N^{\text{Mn}}$  for liquid steel at 1873 K. Another such value is  $e_N^{\text{Mn}} = 0.0209$  obtained by Shin with coworkers in 2011.

**Keywords:** thermodynamics, solutions, nitrogen, manganese, iron, activity coefficient, Wagner interaction coefficient, Langenberg interaction coefficient, Sieverts law.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-651-656

### REFERENCES

1. Nekrasov B.V. *Osnovy obshchei khimii. T. 1* [Fundamentals of general chemistry. Vol.1]. Moscow: Khimiya, 1973, 636 p. (In Russ.).
2. Salikhov D.N., Kovalev S.G., Brusnitsyn A.I., Belikova G.I., Berdnikov P.G., Sergeeva E.A., Semkova T.A. *Poleznye iskopaemye Respubliki Bashkortostan (margantsevyte rudy)* [Resources of the Bashkortostan Republic (manganese ores)]. Ufa: Ekologiya, 2002, 242 p. (In Russ.).
3. Houdremont E. *Especial steel*. Berlin: Springer-Verlag, 1956. (Russ. ed.: Houdremont E. *Spetsial'nye stali*. Vol. 1. Moscow: Metallurgiya, 1966, 344 p.).
4. Çakir O. Machinery of Hadfield steel: An overview. In: *2<sup>nd</sup> Int. Conference on Advances in Mechanical Engineering, Istanbul, Turkey (10-13 May, 2016)*. Proceeding book, pp. 227–232.
5. *Wikipedia. List of countries by manganese production*. Electronic resource. Available at URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_countries\\_by\\_manganese\\_production](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_manganese_production) (Accessed 10.30.2019).
6. *Wikipedia. List of countries by steel production*. Electronic resource. Available at URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_countries\\_by\\_steel\\_production](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_steel_production) (Accessed 10.30.2019).
7. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I., Ovchinnikova G.A. Manganese ferroalloys of home-produced ores. In: *Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Baikova RAN – 80 let. Sbornik nauchnykh trudov* [A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS – 80 years. Transactions. Moscow]. Moscow: Interkontakt Nauka, 2018, pp. 313–326. (In Russ.).
8. *Wikipedia. Mangalloy*. Electronic resource. Available at URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Mangalloy> (Accessed 10.30.2019).
9. *Wikipedia. TWIP steel*. Electronic resource. Available at URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/TWIP\\_steel](https://en.wikipedia.org/wiki/TWIP_steel) (Accessed 10.30.2019).
10. Grässel O., Frommenter G. Effect of martensitic phase transportation and deformation twinning on mechanical properties of Fe–Mn–Si–Al steels. *Material Science and Technology*. 1998, vol. 14, no. 2, pp. 2013–2016.
11. *Thermodynamic activity*. Electronic resource. Available at URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamic\\_activity](https://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamic_activity) (Accessed 10.30.2019).
12. Jensen W.B., Gilbert N., Lewis. *American chemist (Encyclopaedia Britannica)*. Electronic resource. Available at URL: <https://www.britannica.com/biography/Gilbert-N-Lewis> (Accessed 10.30.2019).
13. Lupis C.H.P. *Chemical Thermodynamics of Materials*. New York: North Holland, 1983, 581 p. (Russ. ed.: Lupis K. *Khimicheskaya termodinamika materialov*. Moscow, Metallurgiya, 1989, 503 p.).
14. Wagner Carl. *Thermodynamics of Alloys*. Cambridge, Addison-Wesley Press, 1952, 162 p. (Russ. ed.: Wagner K. *Termodinamika splavov*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
15. Lupis C.H.P., Elliott J.F. The relation between interaction coefficients  $\varepsilon$  and  $e$ . *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1965, vol. 233, no. 1, pp. 257–258.
16. 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.).
17. Bol'shov L.A. On solubility of nitrogen in liquid multicomponent alloys with transition metals. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1982, no. 1, pp. 8–10. (In Russ.).
18. Bol'shov L.A. *Statisticheskaya teoriya mnogokomponentnykh i malokontsentririrovannykh splavov: diss...doktora fiz.-mat. nauk* [Statistical theory of multicomponent and low-concentrated alloys. Dr. Phys.-Math. Sci. Diss.]. Moscow: 1991, 496 p. (In Russ.).
19. 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.).
20. Jachang Shin, Joonho Lee, Dong Joan Min, Joohin Park. Solubility of nitrogen in high manganese steel (HMnS) melts: Interaction parameter between Mn and N. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2011, vol. 42, no. 6, pp. 1081–1085.
21. Wentrup H., Reif O. Über die Löslichkeit von Stickstoff in Eisen-schmelzen mit Chrom-, Mangan- und Nickelzusätzen. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1949, vol. 20, no. 11-12, pp. 359–362. (In Germ.).
22. Saito T. Absorption of nitrogen by molten iron alloys. II Study of Fe–Ni, Fe–Cr, and Fe–Mn alloys. *Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University*. 1949, vol. 1-A, pp. 419–425.
23. Maekawa S., Nakagawa Y. Solubility of nitrogen in liquid iron and effect of carbon, silicon and manganese on the solubility. *Tetsu-to-Hagane*. 1960, vol. 26, no. 7, pp. 748–753.
24. Pehlke R.D., Elliott J.F. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys. I. Thermodynamics. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1960, vol. 218, no. 6, pp. 1088–1101.
25. Beer S.Z. Solubility of nitrogen in molten iron-manganese alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1961, vol. 221, no. 1, pp. 2–8.

26. Dodd R.A., Gokcen N.A. Solubility of nitrogen in liquid iron-manganese alloys. *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*. 1961, vol. 221, pp. 233–236.
27. Schenck H., Froberg M.G., Heinemann H. Untersuchungen zur Stickstoffaufnahme in flüssigen Eisenlegierungen in Druckbereich bis zu vier Atmosphären. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1962, vol. 33, no. 9, pp. 593–600. (In Germ.).
28. Narita K., Makino T. Report of Central Research Labs. No. 2087. *Technical Reports of Kobe Steel*. 1968.
29. Cosma D. Dissolution of nitrogen in melts of Cr-, Mn-, Ni-, and N-alloyed stainless steel. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1970, vol. 41, no. 2, pp. 195–205.
30. Grigorenko G.M., Pomarin Yu.M., Lakomskii V.I., Sherevera A.M. Effect of temperature on the solubility of nitrogen in Fe–Mn melts. *Izvestiya AN SSSR. Metally*. 1974, no. 6, pp. 11–15. (In Russ.).
31. Wada H., Pehlke R.D. Solubility of nitrogen in liquid Fe–Cr–Ni alloys containing manganese and molybdenum. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1977, vol. 8B, no. 4, pp. 675–682.
32. Ishii F., Ban-ya S., Fuwa T. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys. *Tetsu-to-Hagane*. 1982, vol. 68, pp. 1551–1559.
33. Wada H., Lee S.W., Pehlke R.D. Nitrogen solubility in liquid Fe and Fe–Mn alloys. *Metallurgical Transactions B*. 1986, vol. 17, no. 1, pp. 238–239.
34. Rawers J.C., Gokcen N.A. Nitrogen concentration in liquid Fe–Mn alloys at high pressure. *Phase Equilibria*. 1993, vol. 14, no. 2, pp. 179–183.
35. Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya., Utochkin Yu.I., Ponomarenko A.G., Belyanchikov L.N., Kotelnikov G.I., Ostrovskii O.I. *Fisiko-khimicheskie raschety elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Physico-chemical calculations of electric steelmaking processes]. Moscow: MISIS, 2007, 318 p. (In Russ.).
36. Bol'shov L.A., Korneichuk S.K. Thermodynamics of liquid nitrogen solutions in chromium. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 5, pp. 387–393 (In Russ.).
37. Turnock H.H., Penlke 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.
38. Baratashvili I.B., Fedotov V.P., Samarin A.M., Berezhiani V.M. Solubility of nitrogen in liquid manganese. *Doklady Akademii nauk SSSR*. 1961, vol. 139, no. 6, pp. 1354–1355. (In Russ.).
39. Kor C.J.W. The solubility of nitrogen in liquid manganese. *Metallurgical Transactions B*. 1978, vol. 9, no. 2, pp. 97–99.
40. Eui-Jun Kim, Jong-Jin Pak, Byng-Don You. Nitrogen solubility in liquid manganese and ferromanganese alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001, vol. 32, no. 4, pp. 659–668.

**Information about the authors:**

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

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

**E.L. Bol'shova**, Assist. Professor of the Chair of English

Received November 11, 2019

Revised March 26, 2020

Accepted June 2, 2020