



Краткое сообщение

УДК 669:544.35:546.17:546.73

DOI 10.17073/0368-0797-2021-5-363-365



ВАГНЕРОВСКИЙ ПАРАМЕТР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЗОТА С КОБАЛЬТОМ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Л. А. Большов, С. К. Корнейчук, Э. Л. Большова

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

Аннотация. Предложена простая теория термодинамических свойств жидких растворов азота в сплавах системы Ni–Co. Эта теория полностью аналогична теории для жидких растворов азота в сплавах системы Fe–Cr, предложенной авторами в 2019 г. Теория основана на решеточной модели растворов Ni–Co. Предполагается модельная решетка типа ГЦК. В узлах этой решетки располагаются атомы никеля и кобальта. Атомы азота располагаются в октаэдрических междоузлиях. Атом азота взаимодействует лишь с атомами металлов, находящимися в соседних с этим атомом узлах решетки. Это взаимодействие парное. Исходными для расчета являются значения констант закона Сиверта для растворимости азота в жидком никеле и в жидком кобальте. Результатом расчета является значение вагнеровского параметра взаимодействия в жидких сплавах на основе никеля при температуре 1873 К $\varepsilon_N^{Co} = -1,35$. Это значение хорошо согласуется с экспериментальными данными (Кованда и Шпайдель, 2003 г.).

Ключевые слова: термодинамика, растворы, азот, никель, кобальт, коэффициенты активности, вагнеровский параметр взаимодействия, лангенберговский параметр взаимодействия, закон Сиверта

Для цитирования: Большов Л.А., Корнейчук С.К., Большова Э.Л. Вагнеровский параметр взаимодействия азота с кобальтом в жидких сплавах на основе никеля // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 5. С. 363–365. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-5-363-365>

Short report

WAGNER INTERACTION COEFFICIENT BETWEEN NITROGEN AND COBALT IN LIQUID NICKEL-BASED ALLOYS

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

Vologda State University (15 Lenina Str., Vologda 16000, Russian Federation)

Abstract. The report describes a simple theory of thermodynamic properties of nitrogen solutions in liquid Ni–Co alloys. This theory is completely analogous to the theory for liquid nitrogen solutions in alloys of the Fe–Cr system proposed previously by the authors in 2019. The theory is based on lattice model of the Ni–Co solutions. The model assumes FCC lattice. In the sites of this lattice are the atoms of Ni and Co. Nitrogen atoms are located in octahedral interstices. The nitrogen atom interacts only with the metal atoms located in the lattice sites neighbouring to it. This interaction is pairwise. The initial values for the calculation are the Sieverts law constants for nitrogen solubility of in liquid nickel and in liquid cobalt. The result of the calculation is the value of the Wagner interaction coefficient in liquid nickel-based alloys at 1873 K $\varepsilon_N^{Co} = -1,35$. This value is in good agreement with the experimental data (Kowanda and Speidel, 2003).

Keywords: thermodynamics, solutions, nitrogen, nickel, cobalt, activity coefficient, Wagner interaction coefficient, Langenberg interaction coefficient, Sieverts law

For citation: Bol'shov L.A., Korneichuk S.K., Bol'shova E.L. Wagner interaction coefficient between nitrogen and cobalt in liquid nickel-based alloys. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 5, pp. 363–365. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-5-363-365>

Никель – основа важнейших жаропрочных сплавов, содержащих большое число легирующих элементов. Концентрация хрома и кобальта в этих сплавах больше концентрации других легирующих. Содержание азота в жаропрочных сплавах существенно влияет на их эксплуатационные характеристики. Поэтому растворимость азота в расплавах на основе никеля имеет практическое значение. Для расчета величины этой растворимости необходимо знать, как минимум, величину константы

закона Сиверта для растворимости азота в жидком никеле и вагнеровские параметры взаимодействия азота с легирующими металлами в жидких сплавах на основе никеля. Экспериментальных работ, в которых измерен вагнеровский параметр взаимодействия азота с кобальтом в этих сплавах, немного. Поэтому целесообразно рассмотреть соответствующий вопрос теоретически.

Рассмотрим растворы азота в жидких сплавах системы Ni–Co. Концентрации компонентов Ni, Co и N в

этих сплавах, выраженные в мольных долях, обозначим как c_{Ni} , c_{Co} и c_N соответственно. Концентрации этих компонентов, выраженные в процентах по массе, обозначим как [% Ni], [% Co] и [% N]. Пусть a_N – термодинамическая активность азота в сплаве. Тогда $\gamma_N = \frac{a_N}{c_N}$ называется рациональным коэффициентом активности азота. Отношение $f_N = \frac{a_N}{[\% N]}$ назовем массово-процентным коэффициентом активности азота.

Введем термодинамические параметры взаимодействия первого порядка азота с кобальтом в жидких сплавах на основе никеля:

$$\varepsilon_N^{Co} = \frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial c_{Co}} \text{ при } c_{Ni} \rightarrow 1;$$

$$e_N^{Co} = \frac{\partial \lg f_N}{\partial [\% Co]} \text{ при } [\% Ni] \rightarrow 100.$$

Параметры типа ε_N^{Co} часто называют вагнеровскими [1] параметрами взаимодействия. Аналогично, параметры типа e_N^{Co} можно назвать лангенберговскими параметрами взаимодействия. Между вагнеровскими и лангенберговскими параметрами взаимодействия установлено соотношение [2] типа:

$$\varepsilon_N^{Co} = 230,3 \frac{A_{Co}}{A_{Ni}} e_N^{Co} + \frac{A_{Ni} - A_{Co}}{A_{Ni}}, \quad (1)$$

где A_{Ni} и A_{Co} – атомные массы соответствующих элементов.

Растворимость азота в сплаве в процентах по массе обозначим как [% N]*. Для жидких сплавов Ni–Co при $P_{N_2} \leq P_0$ имеет место закон Сиверса [3]:

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

где 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 Сиверса. Для растворимости азота в чистом никеле введем обозначение $K' = K'(Ni)$. Аналогично, для растворимости азота в жидком кобальте пусть $K' = K'(Co)$.

Пользуясь результатами работы [4], для рассматриваемой модели сплавов Ni–Co имеем:

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

В работе [5] приведен ряд экспериментальных значений величины $K'(Ni)$ при температуре 1873 К, установленных с 1959 по 2001 г. Среднее арифметическое этих значений составляет 0,0014 % (по массе). В работе [6] установлено экспериментальное значение величины $K'(Co)$ при той же температуре: $K'(Co) = 0,0047 \pm 0,0007$ % (по массе). В расчетах, проведенных в данной работе, использовано значение $K'(Co) = 0,0047$ % (по массе). Подставим значения $K'(Ni) = 0,0014$ % (по массе) и $K'(Co) = 0,0047$ % (по массе) в уравнение (2). Решим полученное уравнение относительно ε_N^{Co} . Решением будет значение $\varepsilon_N^{Co} = -1,35$. Подставим это значение в уравнение (1). Решением уравнения (1) будет $e_N^{Co} = -0,0058$. Это очень хорошо согласуется с экспериментальным результатом $e_N^{Co} = -0,0059$ [7], полученным для температуры 1823 К.

Выводы

Простейшая теория для растворов азота в жидких сплавах системы Ni–Co приводит к теоретическому значению вагнеровского параметра взаимодействия ε_N^{Co} в жидких сплавах на основе никеля $\varepsilon_N^{Co} = -1,35$ при температуре 1873 К, что соответствует значению лангенберговского параметра взаимодействия $e_N^{Co} = -0,005$. Это очень хорошо согласуется с экспериментальным результатом $e_N^{Co} = -0,0059$ [7], полученным для температуры 1823 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Вагнер К. Термодинамика сплавов. М.: Металлургиздат, 1957. 179 с.
2. Lupis C.H.P., Elliott J.F. The relation between interaction coefficients ε and e // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1965. Vol. 233. No. 1. P. 257–258.
3. Sieverts A. Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen durch Metalle // Zeitschrift für physikalische Chemie. 1907. Vol. 60. No. 2. P. 129–201. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-6009>
4. Большов Л.А., Корнейчук С.К. Термодинамика жидких растворов азота в хроме // Известия вузов. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 5. С. 387–393. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-387-393>
5. 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. <http://doi.org/10.1007/s11663-001-0097-4>

1. Wagner Carl. *Thermodynamics of Alloys*. Cambridge, Addison-Wesley Press, 1952, 162 p. (Russ. ed.: Wagner C. *Termodinamika spлавov*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
2. Lupis C.H.P., Elliott J.F. The relation between interaction coefficients ε and e . *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1965, vol. 233, no. 1, pp. 257–258.
3. 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.). <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-6009>
4. 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.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-387-393>
5. 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. <http://doi.org/10.1007/s11663-001-0097-4>

- | | |
|--|--|
| <p>6. Blossey K.G., Pehlke R.D. Solubility of nitrogen in liquid cobalt alloys // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1966. Vol. 236. No. 1. P. 28–32.</p> <p>7. Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and binary Ni–Xi alloys (Xi = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure // Scripta Materialia. 2003. Vol. 48. No. 8. P. 1073–1078. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00628-0</p> | <p>6. Blossey K.G., Pehlke R.D. Solubility of nitrogen in liquid cobalt alloys. <i>Transactions of the Metallurgical Society of AIME</i>. 1966, vol. 236, no. 1, pp. 28–32.</p> <p>7. Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and binary Ni–Xi alloys (Xi = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure. <i>Scripta Materialia</i>. 2003, vol. 48, no. 8, pp. 1073–1078. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00628-0</p> |
|--|--|

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Леонид Абрамович Большов, д.ф.-м.н., профессор кафедры математики и информатики, Вологодский государственный университет

E-mail: labolshov@mail.ru

Светлана Константиновна Корнейчук, к.ф.-м.н., доцент кафедры физики, Вологодский государственный университет

E-mail: korn62@mail.ru

Элина Леонидовна Большова, доцент кафедры английского языка, Вологодский государственный университет

E-mail: labolshov@mail.ru

Leonid A. Bol'shov, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof. of the Chair of Mathematics and Informatics, Vologda State University

E-mail: labolshov@mail.ru

Svetlana K. Korneichuk, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assist. Prof. of the Chair of Physics, Vologda State University

E-mail: korn62@mail.ru

Elina L. Bol'shova, Assist. Prof. of the Chair of English, Vologda State

E-mail: labolshov@mail.ru

Поступила в редакцию 03.01.2021

После доработки 03.01.2021

Принята к публикации 16.04.2021

Received 03.01.2021

Revised 03.01.2021

Accepted 16.04.2021