



УДК 669.15:546.17:(546.11+546.77):546.74

DOI 10.17073/0368-0797-2023-3-330-336



Оригинальная статья

Original article

## ВАГНЕРОВСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЗОТА С ХРОМОМ И МОЛИБДЕНОМ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Л. А. Большов, С. К. Корнейчук<sup>✉</sup>, Э. Л. Большова

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

✉ korn62@mail.ru

**Аннотация.** Предложена простая теория термодинамических свойств жидких растворов азота в сплавах систем Fe–Ni–Cr и Fe–Ni–Mo, которая аналогична теории для жидких растворов азота в бинарных сплавах систем Fe–Cr и Fe–Ni, представленной авторами ранее (2019 – 2021). Теория основана на решеточной модели трехкомпонентных жидких растворов Fe–Ni–Cr и Fe–Ni–Mo. Предполагается модельная решетка типа ГЦК. В узлах этой решетки располагаются атомы железа, хрома, никеля и молибдена. 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 сплавов, ни от температуры, и что жидкие растворы систем Fe–Ni–Cr и Fe–Ni–Mo являются совершенными. В рамках предложенной теории представлено выражение для вагнеровского параметра взаимодействия азота с хромом в жидких сплавах на основе никеля  $\epsilon_N^{Cr}(Ni)$ . Правая часть соответствующей формулы является функцией вагнеровских параметров взаимодействия азота с хромом  $\epsilon_N^{Cr}(Fe)$  и азота с никелем  $\epsilon_N^{Ni}(Fe)$  в жидких сплавах на основе железа. Аналогичное выражение получено для вагнеровского параметра взаимодействия азота с молибденом в жидких сплавах на основе никеля  $\epsilon_N^{Mo}(Ni)$ . По первой из этих формул рассчитано значение  $\epsilon_N^{Cr}(Ni) = -21,9$  при температуре 1873 К. Этому соответствует значение лангенберговского параметра взаимодействия  $e_N^{Cr}(Ni) = -0,108$ , что совпадает с экспериментальной оценкой. По второй из формул рассчитано значение  $\epsilon_N^{Mo}(Ni) = -14,3$  при температуре 1873 К. Этому соответствует значение лангенберговского параметра взаимодействия  $e_N^{Mo}(Ni) = -0,036$ , что удовлетворительно согласуется с экспериментальной оценкой  $\epsilon_N^{Mo}(Ni) = -15,1$ ;  $e_N^{Cr}(Ni) = -0,038$ .

**Ключевые слова:** термодинамика, растворы, азот, железо, никель, хром, молибден, коэффициент активности, вагнеровские параметры взаимодействия, лангенберговские параметры взаимодействия

**Для цитирования:** Большов Л.А., Корнейчук С.К., Большова Э.Л. Вагнеровские параметры взаимодействия азота с хромом и молибденом в жидких сплавах на основе никеля. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(3):330–336.  
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-3-330-336>

## WAGNER INTERACTION COEFFICIENTS OF NITROGEN WITH CHROMIUM AND MOLIBDENUM IN LIQUID NICKEL-BASED ALLOYS

Л. А. Bol'shov, S. K. Korneichuk<sup>✉</sup>, E. L. Bol'shova

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

✉ korn62@mail.ru

**Abstract.** The authors propose a simple theory of thermodynamic properties of liquid nitrogen solutions in alloys of the Fe–Ni–Cr and Fe–Ni–Mo systems. This theory is analogous to the theory for liquid nitrogen solutions in binary alloys of the Fe–Cr and Fe–Ni systems proposed previously by the authors in 2019 and 2021. The theory is based on lattice model of ternary liquid solutions of the Fe–Ni–Cr and Fe–Ni–Mo systems. The model assumes a FCC lattice. Atoms of Fe, Ni, Cr and Mo are deposited in the sites of the lattice. 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 composition nor on temperature. It is supposed that the liquid solutions in the Fe–Ni–Cr and Fe–Ni–Mo systems are perfect. Within the framework of the proposed theory, the relation is obtained that expresses the Wagner interaction coefficient between nitrogen and chromium in liquid nickel-based alloys  $\epsilon_N^{Cr}(Ni)$ . The right-hand part of the appropriate formula is a function of the Wagner interaction coefficients between nitrogen and chromium  $\epsilon_N^{Cr}(Fe)$  and between nitrogen and nickel  $\epsilon_N^{Ni}(Fe)$  in liquid iron-based alloys. A similar relation is obtained for the Wagner interaction coefficient between nitrogen and molybdenum in liquid nickel-based alloys  $\epsilon_N^{Mo}(Ni)$ . According to the

first of these formulas, the value  $\varepsilon_N^{Cr}(Ni) = -21,9$  at a temperature of 1873 K is calculated. This corresponds to the value of the Langenberg interaction coefficient  $e_N^{Cr}(Ni) = -0,108$ , which coincides with experimental estimate. According to the second formula, the value  $\varepsilon_N^{Mo}(Ni) = -14,3$  is calculated at a temperature 1873 K. This corresponds to the value of the Langenberg interaction coefficient  $e_N^{Cr}(Ni) = -0,036$ , which is in satisfactory agreement with the experimental estimate  $\varepsilon_N^{Mo}(Ni) = -15,1$ ;  $e_N^{Cr}(Ni) = -0,038$ .

**Keywords:** thermodynamics, solutions, nitrogen, iron, nickel, chromium, molybdenum, activity coefficient, Wagner interaction coefficient, Langenberg interaction coefficient

**For citation:** Bol'shov L.A., Korneichuk S.K., Bol'shova E.L. Wagner interaction coefficients of nitrogen with chromium and molybdenum in liquid nickel-based alloys. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(3):330–336. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-3-330-336>

В начале прошлого века были изобретены жаропрочный сплав нихром и хромистая нержавеющая сталь. Эти изобретения показали, что хром как легирующий элемент, добавленный в достаточно больших концентрациях к железу и никелю, может обеспечить пассивирование поверхности образующихся сплавов при обычных и высоких температурах. В середине прошлого века началось промышленное производство жаропрочных сплавов на основе никеля. Эти сплавы содержат несколько легирующих элементов, но основным из них является хром. Содержание молибдена в этих сплавах составляет несколько процентов.

Молибден играет очень важную роль в металлургии коррозионноустойчивых сплавов на основе никеля. Приблизительно сто лет назад были изобретены коррозионноустойчивые сплавы хастеллой А (Ni – 20 % Мо) и хастеллой В (Ni – 30 % Мо). Современные сорта сплавов хастеллой содержат до 30 % Мо. Установлено, что на эксплуатационные характеристики жаростойких, жаропрочных и коррозионноустойчивых сплавов на основе никеля большое влияние оказывает содержание в них азота.

Экспериментальное изучение растворимости азота в жидком никеле и его сплавах началось шестьдесят с небольшим лет назад [1; 2]. Подобные исследования продолжают и в настоящее время [3]. Полученные результаты нуждаются в теоретическом осмыслении с точки зрения термодинамической теории. Это необходимо для теоретического предсказания величины растворимости азота в жидких сплавах на основе никеля и оценки возможности нитридообразования в этих сплавах. В настоящей статье ограничимся рассмотрением термодинамики растворов азота в жидких сплавах систем Fe–Ni–Cr и Fe–Ni–Mo. Это дает возможность оценить вагнеровские параметры взаимодействия азота с хромом и молибденом в жидких сплавах на основе никеля, исходя из значений соответствующих параметров в жидких сплавах на основе железа.

Одним из первых в СССР экспериментально изучать растворимость азота в жидком никеле и сплавах на основе никеля начал А.Я. Стомахин. Памяти этого человека, исследователя и педагога, посвящается настоящая статья.

Для конкретности начнем с системы Fe–Ni–Cr. Обозначим концентрации компонентов раствора системы Fe–Ni–Cr–N, выраженные в мольных долях, как  $c_{Fe}$ ,  $c_{Ni}$ ,  $c_{Cr}$ ,  $c_N$  соответственно. Исходным понятием

в настоящей работе является термодинамическая активность азота в растворе. Обозначим эту величину как  $a_N$ . Первоначально понятие активности компонента раствора было введено Льюисом в 1907 г. Применительно к растворам азота из определения Льюиса следует

$$a_N = \exp\left(\frac{\mu_N - \mu_N^\circ}{RT}\right),$$

где  $T$  – абсолютная температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\mu_N$  – химический потенциал азота в растворе,  $\mu_N^\circ$  – химический потенциал азота в стандартном состоянии при температуре  $T$ . Стандартное состояние выбирается в соответствии со способом выражения концентрации азота в растворе. Для целей данного исследования предпочтительно зафиксировать величину  $\mu_N^\circ$ . Проще всего положить  $\mu_N^\circ = 0$ . Тогда имеем определение

$$a_N = \exp\left(\frac{\mu_N}{RT}\right). \quad (1)$$

Такое определение ввел Гуггенгейм в 30-х годах прошлого века [4]. Активность, согласно определению (1), называется абсолютной активностью. Абсолютная активность при  $T = \text{const}$  есть безразмерная функция состава раствора, определенная с точностью до произвольного постоянного множителя. Она инвариантна относительно способа выражения концентраций компонентов раствора и выбора стандартного состояния. В настоящей работе будем пользоваться активностью азота, представленной в уравнении (1).

Коэффициент активности азота определяется обычной формулой  $\gamma_N = \frac{a_N}{c_N}$ . Подобные коэффициенты иногда [5] называют рациональными коэффициентами активности. Пусть  $\gamma_N \rightarrow \gamma_N^\circ$  при  $c_N \rightarrow 0$ . Таким образом,  $\gamma_N^\circ$  – рациональный коэффициент активности азота в бесконечно разбавленном по азоту растворе. В сплавах системы Fe–Ni–Cr–N при  $c_{Fe} \rightarrow 1$  и  $T = \text{const}$  удобно рассматривать коэффициент  $\gamma_N$  как функцию концентраций  $c_{Ni}$  и  $c_{Cr}$ :  $\gamma_N = \gamma_N(c_{Ni}, c_{Cr})$ . Определим вагнеровские [6] параметры взаимодействия азота с легирующими элементами в жидких сплавах на основе железа:

$$\varepsilon_N^{Ni}(Fe) = \frac{\partial \ln \gamma_N^\circ(c_{Ni}; c_{Cr})}{\partial c_{Ni}} \text{ при } c_{Fe} \rightarrow 1;$$

$$\varepsilon_N^{Cr}(Fe) = \frac{\partial \ln \gamma_N^\circ(c_{Ni}; c_{Cr})}{\partial c_{Cr}} \text{ при } c_{Fe} \rightarrow 1.$$

В сплавах системы Fe–Ni–Cr–N при  $c_{Ni} \rightarrow 1$  и  $T = \text{const}$  удобно считать коэффициент  $\gamma_N^\circ$  функцией аргументов  $c_{Fe}$  и  $c_{Cr}$ :  $\gamma_N^\circ = \widetilde{\gamma}_N^\circ(c_{Fe}, c_{Cr})$ . Тогда вагнеровский параметр взаимодействия азота с хромом в жидких сплавах на основе никеля можно определить формулой

$$\varepsilon_N^{Cr}(Ni) = \frac{\partial \ln \widetilde{\gamma}_N^\circ(c_{Fe}; c_{Cr})}{\partial c_{Cr}} \text{ при } c_{Ni} \rightarrow 1$$

или

$$\varepsilon_N^{Ni}(Fe) = \frac{\partial \ln \widetilde{\gamma}_N^\circ(1 - c_{Fe} - c_{Cr}; c_{Cr})}{\partial c_{Cr}} \text{ при } c_{Ni} \rightarrow 1. \quad (2)$$

В практической металлургии принято выражать концентрации компонентов раствора в процентах по массе. Тогда концентрации компонентов раствора системы Fe–Ni–Cr–N обозначим как [% Fe], [% Ni], [% Cr] и [% N] соответственно. Назовем коэффициент активности азота в жидком растворе  $f_N = \frac{a_N}{[\% N]}$  массово-процентным коэффициентом активности. Пусть  $\gamma_N \rightarrow f_N^\circ$  при [% N]  $\rightarrow 0$ . Итак,  $f_N^\circ$  – массово-процентный коэффициент активности азота в бесконечно разбавленном по азоту растворе. Определим лангенберговские параметры взаимодействия азота с легирующими элементами в жидких сплавах на основе железа [7]:

$$e_N^{Ni}(Fe) = \frac{\partial \lg f_N^\circ([\% Ni]; [\% Cr])}{\partial [\% Ni]} \text{ при } [\% Fe] \rightarrow 100;$$

$$e_N^{Cr}(Fe) = \frac{\partial \lg f_N^\circ([\% Ni]; [\% Cr])}{\partial [\% Cr]} \text{ при } [\% Fe] \rightarrow 100.$$

В сплавах системы Fe–Ni–Cr–N при [% N]  $\rightarrow 100$  и  $T = \text{const}$  удобно считать коэффициент  $f_N^\circ$  функцией аргументов [% Fe] и [% Cr]:  $f_N^\circ = \widetilde{f}_N^\circ([\% Fe], [\% Cr])$ . Лангенберговский параметр взаимодействия азота с хромом в жидких сплавах на основе никеля определяется формулой

$$e_N^{Cr}(Ni) = \frac{\partial \lg \widetilde{f}_N^\circ([\% Fe]; [\% Cr])}{\partial [\% Cr]} \text{ при } [\% Ni] \rightarrow 100.$$

Рассмотрим соотношение между вагнеровским  $\varepsilon_i^j(k)$  и лангенберговским  $e_i^j(k)$  параметрами взаимодействия в сплавах на основе компонента  $k$ . Здесь  $i, j$  – растворенные компоненты. Точное соотношение получено в работе [8]. Вывод основан на инвариантности дифференциала логарифма активности компонента раствора относительно различных способов выражения концентраций. Соотношение имеет вид:

$$\varepsilon_i^j(k) = 230,3 \frac{A_j}{A_k} e_i^j(k) + \frac{A_k - A_j}{A_k}, \quad (3)$$

где  $A_j$  – атомная масса легирующего компонента  $j$ ;  $A_k$  – атомная масса основы сплава.

В настоящей работе роль компонента  $i$  играет азот, роль компонента  $j$  – хром и молибден, а роль компонента  $k$  – железо и никель. Соотношение, обратное соотношению (3), запишется в виде [9]:

$$e_i^j(k) = \frac{1}{230,3} \frac{A_k}{A_j} \left[ \varepsilon_i^j(k) + \frac{A_k - A_j}{A_k} \right]. \quad (4)$$

Целью настоящей работы является получение теоретических соотношений, связывающих параметр взаимодействия  $\varepsilon_N^{Cr}(Ni)$  с параметрами  $\varepsilon_N^{Cr}(Fe)$  и  $\varepsilon_N^{Ni}(Fe)$ , а параметр взаимодействия  $\varepsilon_N^{Mo}(Ni)$  с параметрами взаимодействия  $\varepsilon_N^{Mo}(Fe)$  и  $\varepsilon_N^{Ni}(Fe)$ . Авторами предлагается простая модель растворов азота в жидких сплавах систем Fe–Ni–Cr и Fe–Ni–Mo, являющаяся обобщением модели растворов азота в бинарных сплавах системы Fe–Cr, предложенной в работе [10]. Теория основана на решеточной модели растворов Fe–Ni–Cr и Fe–Ni–Mo. Предполагается модельная решетка типа ГЦК. В узлах этой решетки располагаются атомы железа, никеля, хрома и молибдена. Атомы азота располагаются в октаэдрических междоузлиях. Атом азота взаимодействует лишь с атомами металлов, находящимися в соседних с этим атомом узлами решетки. Это взаимодействие парное. Предполагается, что энергия этого взаимодействия не зависит ни от состава сплава, ни от температуры. Принимается, что жидкие растворы в системах Fe–Ni–Cr и Fe–Ni–Mo являются совершенными трехкомпонентными растворами. Будем считать, что вклад позиционной энтропии в парциальную энтропию раствора не зависит от состава сплава и температуры.

Математические результаты в рамках классической статистической механики для модели типа описанной выше получены ранее в работах [11; 12]. Эти результаты применительно к системе Fe–Cr–Ni–N сводятся к формуле

$$\gamma_N^\circ = \left\{ 1 - \frac{1}{\delta} \left[ \varepsilon_N^{Ni}(Fe) c_{Ni} + \varepsilon_N^{Cr}(Fe) c_{Cr} \right] \right\}^{-\delta},$$

где  $\delta$  – число узлов ГЦК решетки, окружающих октаэдрическое междоузлие ( $\delta = 6$ );  $\gamma_N^\circ$  – коэффициент активности азота в бесконечно разбавленном по азоту растворе, нормированный, исходя из условия:  $\gamma_N^\circ = 1$  при  $c_{Fe} \rightarrow 1$ . Отсюда

$$\begin{aligned} & \ln \gamma_N^\circ(1 - c_{Fe} - c_{Cr}, c_{Cr}) = \\ & = -\delta \ln \left\{ 1 - \frac{1}{\delta} \left[ \varepsilon_N^{Ni}(Fe) (1 - c_{Fe} - c_{Cr}) + \varepsilon_N^{Cr}(Fe) c_{Cr} \right] \right\}. \quad (5) \end{aligned}$$

Из формул (2) и (5) следует:

$$\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = \delta \frac{\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Fe}) - \varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe})}{\delta - \varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe})}.$$

В итоге получаем расчетную формулу:

$$\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = 6 \frac{\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Fe}) - \varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe})}{6 - \varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe})}. \quad (6)$$

Для системы Fe–Ni–Mo–N имеем аналогичные рассмотренной выше определения и модель. Поэтому в итоге получаем формулу, подобную (6):

$$\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = 6 \frac{\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Fe}) - \varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe})}{6 - \varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe})}. \quad (7)$$

Чтобы воспользоваться формулой (6), необходимо знать значения вагнеровских параметров взаимодействия  $\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Fe})$  и  $\varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe})$  в сплавах на основе железа. Ограничимся самыми убедительными результатами экспериментальных исследований растворимости азота в жидких сплавах системы Fe–Cr, в которых получены оценки лангенберговского параметра взаимодействия при  $T = 1873$  К:  $e_N^{\text{Cr}}(\text{Fe}) = -0,045$  [13] и  $e_N^{\text{Cr}}(\text{Fe}) = -0,047$  [14]. В монографии [15] рекомендовано  $e_N^{\text{Cr}}(\text{Fe}) = -0,046$ . Согласно формуле (3), этому соответствует значение вагнеровского параметра взаимодействия  $\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Fe}) = -9,8$ .

В работах [14; 16] получено значение лангенберговского параметра взаимодействия  $\varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe}) = 0,011$ . Согласно формуле (3), этой величине отвечает  $\varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe}) = 2,6$ .

Подставляя в правую часть формулы (6)  $\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Fe}) = -9,8$  и  $\varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe}) = 2,6$ , получим теоретическое значение вагнеровского параметра взаимодействия азота с хромом в жидких сплавах на основе никеля  $\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = -21,9$  при  $T = 1873$  К. Согласно формуле (4), этой величине соответствует значение лангенберговского параметра взаимодействия  $e_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = -0,108$ . Полученный результат совпадает с экспериментальным [16].

Оценка истинного значения параметра взаимодействия  $e_N^{\text{Cr}}(\text{Ni})$  представляет значительные трудности. Приведем некоторые экспериментальные данные этого параметра для температуры  $T = 1873$  К, полученные путем измерения растворимости азота в расплавах системы Ni–Cr:  $-0,13$  [2];  $-0,11$  (при  $T = 1823$  К) [17];  $-0,098$  [18];  $-0,108$  [16];  $-0,093$  [19];  $-0,0766$  [20];  $-0,0952$  (при  $T = 1823$  К) [21]. Среднее арифметическое значение этих величин составляет  $e_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = -0,102$ . В монографиях [15; 22] рекомендуется  $e_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = -0,1$  при  $T = 1873$  К.

Ранее авторами настоящей работы была представлена другая теория [9] для вычисления значения вагнеровского параметра взаимодействия  $\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Ni})$ . Запишем закон Сивертса [23] для растворимости азота в жидких сплавах системы Fe–Cr в виде:

$$[\% \text{N}]^* = K'_N \sqrt{\frac{P_{\text{N}_2}}{P_0}},$$

где  $P_{\text{N}_2}$  – парциальное давление азота в газовой фазе;  $P_0$  – стандартное давление ( $P_0 = 1 \text{ атм} \approx 0,101 \text{ МПа}$ );  $K'_N$  – константа закона Сивертса для растворимости азота в жидких сплавах Ni–Cr. Пусть  $K'_N(\text{Ni})$  при  $c_{\text{Ni}} = 1$  и  $K'_N = K'_N(\text{Cr})$  при  $c_{\text{Cr}} = 1$ . Согласно теории [9]

$$\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = 6 \left( 1 - \sqrt{\frac{A_{\text{Cr}} K'_N(\text{Cr})}{A_{\text{Ni}} K'_N(\text{Ni})}} \right). \quad (8)$$

Расчет по формулам (8) и (4) в работе [9] приводит к значению лангенберговского параметра взаимодействия азота с хромом в жидких сплавах никеля  $e_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = -0,105$  при  $T = 1873$  К.

Таким образом, согласно теории [9] оценка параметра взаимодействия  $e_N^{\text{Cr}}(\text{Ni})$  при  $T = 1873$  К составляет  $-0,105$ , а по теории, предложенной в настоящей работе,  $e_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = -0,108$ . Все это очень близкие друг к другу значения с точки зрения экспериментальной неопределенности. К аналогичному выводу приходим, сравнивая последний результат с усредненным экспериментальным  $e_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = -0,102$ .

Заметим, что теория [9] и формула (8) не могут быть применимы для оценки вагнеровского параметра взаимодействия азота с молибденом в жидких сплавах на основе никеля, так как температура плавления молибдена очень высока (примерно  $2888$  К [24]).

Чтобы воспользоваться формулой (7) для оценки параметра  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Ni})$ , необходимо знать величину вагнеровского параметра взаимодействия  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Fe})$  в сплавах на основе железа. Приведем показатели соответствующего лангенберговского параметра взаимодействия при  $T = 1873$  К, полученные на основе наиболее авторитетных исследований растворимости азота в жидких сплавах системы Fe–Mo:  $e_N^{\text{Mo}}(\text{Fe}) = -0,011$  [13] и  $e_N^{\text{Mo}}(\text{Fe}) = -0,013$  [25]. Среднее арифметическое этих значений составляет  $e_N^{\text{Mo}}(\text{Fe}) = -0,012$ . Согласно формуле (3) этой величине соответствует показатель вагнеровского параметра взаимодействия  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Fe}) = -5,5$ .

Подставим в формулу (7)  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Fe}) = -5,5$  и  $\varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe}) = 2,6$ . В итоге получим теоретическую величину параметра взаимодействия азота с молибденом в жидких сплавах на основе никеля при  $T = 1873$  К:  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = -14,3$ . Отсюда с помощью формулы (4) определяется теоретическая величина лангенберговского параметра взаимодействия  $e_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = -0,036$ .

Рассмотрим значения параметров взаимодействия  $e_N^{\text{Mo}}(\text{Ni})$  и  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Ni})$  при  $T = 1873$  К. В работе [17] методом Сивертса [23] исследовалась растворимость азота в жидких сплавах системы Ni–Mo при  $T = 1823$  К. По результатам этого исследования установлено экспериментальное значение лангенберговского параметра взаимодействия  $e_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = -0,04$ . При этом, согласно формуле (3), вагнеровский параметр взаимодействия  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = -15,9$  при  $T = 1823$  К.

В работе [9] предложена теоретическая формула для пересчета величины вагнеровского параметра взаимо-

действия азота с легирующим металлом с температуры  $T_0$  на температуру  $T$ . Эта формула применительно к параметру взаимодействия  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}$  и значению  $\delta = 6$  может быть записана в виде

$$\varepsilon_N^{\text{Mo}}(T) = 6 \left\{ 1 - \left[ 1 - \frac{1}{6} \varepsilon_N^{\text{Mo}}(T_0) \right]^{\frac{T_0}{T}} \right\}. \quad (9)$$

Подставим в формулу (9) значения  $T_0 = 1823$  К,  $T = 1873$  К,  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(1823) = -15,9$ . Получим оценку  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = -15,1$  при  $T = 1873$  К. Этому отвечает значение лангенберговского параметра взаимодействия азота с молибденом в жидких сплавах на основе никеля  $e_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = -0,038$  (формула (4)). Сравнивая эту величину с теоретической  $e_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = -0,036$ , можно констатировать удовлетворительное соответствие теории (формула (7)) и эксперимента [17].

Результаты теоретических расчетов позволяют сделать предположения о правдоподобности экспериментальных результатов. Наиболее правдоподобным значением параметра взаимодействия азота с хромом в жидких сплавах на основе никеля представляется  $e_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = -0,108$  при  $T = 1873$  К, полученное путем измерения растворимости азота методом Сивертса в работе [16]. Это совпадает с выводом, сделанным в работе [9].

Наиболее правдоподобным значением параметра взаимодействия азота с молибденом в жидких сплавах на основе никеля представляется  $e_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = 0,04$  при  $T = 1823$  К, полученное путем измерения растворимости азота методом Сивертса в работе [17]. Пересчет этой величины по формуле (9) на температуру  $T = 1873$  К приводит к результату  $e_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = -0,038$ .

Наиболее правдоподобными экспериментальными значениями вагнеровских параметров взаимодействия азота в жидком никеле при  $T = 1873$  К представляются  $\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = -21,9$ ;  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = -15,1$ . Теоретические значения этих параметров  $\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = -21,9$ ;  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = -14,3$ .

Заметим, что оба элемента, хром и молибден, принадлежат одной группе таблицы Менделеева (группа VI, подгруппа хрома). Молибден является ближайшим химическим аналогом хрома. Возможно, с этим связана применимость теоретической модели для обеих систем, Fe–Ni–Cr–N и Fe–Ni–Mo–N.

В заключение отметим, что интерес к термодинамике растворов азота в чистых металлах Cr, Mn, Fe, Ni и в сплавах на их основе в последние десятилетия не ослабевает. Примером являются работы [3; 20; 21; 26 – 30].

## Выводы

Предложена модельная теория структуры и межатомного взаимодействия для растворов азота в жидких сплавах систем Fe–Ni–Cr и Fe–Ni–Mo. Полу-

чены формулы (6) и (7), выражающие вагнеровские параметры взаимодействия азота в жидких сплавах на основе никеля  $\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Ni})$  и  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Ni})$  через аналогичные параметры в жидких сплавах на основе железа  $\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Fe})$  и  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Fe})$ .

Получены теоретические значения параметров взаимодействия азота в жидких сплавах на основе никеля при  $T = 1873$  К:  $\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = -21,9$ ;  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = -14,3$ ;  $e_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = -0,108$ ;  $e_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = -0,036$ .

Наиболее правдоподобны экспериментальные значения параметров взаимодействия азота в жидких сплавах на основе никеля при  $T = 1873$  К:  $e_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = -0,108$ ;  $e_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = -0,038$ ;  $\varepsilon_N^{\text{Cr}}(\text{Ni}) = -21,9$ ;  $\varepsilon_N^{\text{Mo}}(\text{Ni}) = -15,1$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Schenck H., Froberg M.G., Graf H. Untersuchungen über die Beeinflussung der Gleichgewichte von Stickstoff mit flüssigen Eisenlösungen durch den Zusatz weiterer Elemente (II). *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1959;30(9):533–537.
- Humbert J.C., Elliott J.F. The solubility of nitrogen in liquid Fe–Cr–Ni alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1960;218(10):1076–1088.
- Qian K., Chen B., Zhao P., Zhang M., Liu K. Solubility of nitrogen in liquid Ni, Ni–Nb, Ni–Cr–Nb, Ni–Fe–Nb and Ni–Cr–Fe–Nb systems. *ISIJ International*. 2019;59(12): 2220–2227. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-187>
- Фаулер Р., Гуггенгейм Э. *Статистическая термодинамика*. Москва: Издательство иностранной литературы; 1949:612. Fowler R.H., Guggenheim E.A. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge: Addison-Wesley Press; 1939:693.
- Робинсон Р., Стокс Р. *Растворы электролитов*. Москва: Издательство иностранной литературы; 1963:647. Robinson R.A., Stokes R.H. *Electrolyte Solutions*. London: Butterworths Scientific Publications; 1959:559.
- Вагнер К. *Термодинамика сплавов*. Москва: Metallurgizdat; 1957:179. Wagner C. *Thermodynamics of Alloys*. Cambridge: Addison-Wesley Press; 1952:162.
- Langenberg F.C. Predicting solubility of nitrogen in molten steel. *JOM*. 1956;8(8):1099–1101. <https://doi.org/10.1007/BF03377828>
- Lupis C.H.P., Elliott J.F. The relation between interaction coefficients  $\varepsilon$  and  $e$ . *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1965;233(1):257–258.
- Большов Л.А., Корнейчук С.К., Большова Э.Л. Вагнеровский параметр взаимодействия азота с хромом в жидких сплавах на основе никеля. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021;64(9):693–697. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-9-693-697>
- Bol'shov L.A., Korneichuk S.K., Bol'shova E.L. Wagner interaction coefficient between nitrogen and chromium in liquid nickel-based alloys. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021;64(9):693–697. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-9-693-697>
- Большов Л.А., Корнейчук С.К. Термодинамика жидких растворов азота в хrome. *Известия вузов. Черная метал-*

- лургия. 2019;62(5):387–393.  
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-387-393>
- Bol'shov L.A., Korneichuk S.K. Thermodynamics of liquid nitrogen solutions in chromium. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019;62(5):387–393. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-387-393>
11. Большов Л.А. О растворимости азота в жидких многокомпонентных сплавах железа с переходными металлами. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1982;25(1):8–10.  
 Bol'shov L.A. On solubility of nitrogen in liquid multicomponent iron alloys with transition metals. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1982;25(1):8–10. (In Russ.)
  12. Большов Л.А. *Статистическая теория многокомпонентных и малоцентрированных сплавов. Дисс... докт. физ.-мат. наук*. Москва: МГУ; 1991:496.
  13. Pehlke R.D., Elliott J.F. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys. I. Thermodynamics. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1960;218(6):1088–1101.
  14. Turnock R.H., Pehlke R.D. The solubility of nitrogen in multicomponent liquid iron alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1966;236(11):1540–1547.
  15. Линчевский Б.В. *Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами*. Москва: Металлургия; 1986:224.
  16. Суровой Ю.Н., Окорочков Г.Н., Нефедова С.А. Растворимость азота в расплавах железа и никеля с хромом: Сборник «Доклады советских ученых на III советско-японском симпозиуме по физико-химическим основам металлургических процессов», 27–29 сентября 1971 г. Москва: Институт металлургии им. А.А. Байкова; 1971.
  17. 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):37–45.  
 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. Metallurgy*. 1965;(4):37–45. (In Russ.).
  18. Федорченко В.И., Аверин В.В., Самарин А.М. Растворимость азота в жидком никеле и расплавах Ni–Cr, Ni–Mo и Ni–W. *Доклады Академии наук СССР*. 1968;183(4):894–896.  
 Fedorchenko V.I., Averin V.V., Samarin A.M. Solubility of nitrogen in liquid nickel and Ni–Cr, Ni–Mo and Ni–W melts. *Doklady Akademii nauk SSSR*. 1968;183(4):894–896. (In Russ.).
  19. Буцкий Е.В., Григорян В.А., Филиппов А.Ф., Топилин В.В., Краснова И.А. Растворимость азота в многокомпонентных сплавах на основе никеля. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1975;18(1):47–51.  
 Butskii E.V., Grigoryan V.A., Filippov A.F., Topilin V.V., Krasnova I.A. Solubility of nitrogen in multicomponent nickel-based alloys. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1975;18(1):47–51. (In Russ.).
  20. Abdulrahman R.F., Hendry A. Solubility of nitrogen in liquid nickel-based alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001;32(6):1103–1112.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-001-0098-3>
  21. Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and binary Ni–X<sub>i</sub> alloys (X<sub>i</sub> = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure. *Scripta Materialia*. 2003;48(8):1073–1078. [http://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00628-0](http://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00628-0)
  22. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. *Теоретические основы электросталеплавильных процессов*. Москва: Металлургия; 1987:272.
  23. Sieverts A. Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen durch Metallen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 1907;60(2):129–201.  
<https://doi.org/10.1515/zpch-1907-6009>
  24. Некрасов Б.В. *Основы общей химии. Том 1*. Москва: Химия; 1973:656.
  25. Maekawa S., Nakagawa Y. Effect of nickel, cobalt, molybdenum, chromium and vanadium on the solubility in liquid iron: Solubility of nitrogen in liquid iron and iron alloys – II. *Tetsu-to-Hagane*. 1960;46(9):972–976.  
[https://doi.org/10.2355/tetsuohagane1955.46.9\\_972](https://doi.org/10.2355/tetsuohagane1955.46.9_972)
  26. Siwka J. Solubility of nitrogen in liquid chromium. *Archives of Metallurgy*. 1998;43(1):67–82.
  27. Kim E.-J., Pak J.-J., You B.-D. Nitrogen solubility in liquid manganese and ferromanganese alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001;32(4):659–668.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-001-0120-9>
  28. Shin J., Lee J., Min D.J., Park J. Solubility of nitrogen in high manganese steel (HMnS) melts. Interaction parameter between Mn and N. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2011;42(6):1081–1085.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-011-9582-6>
  29. Григорян В.А., Стомахин А.Я., Уточкин Ю.И., Пономаренко А.Г., Белянчиков Л.Н., Котельников Г.И., Островский О.И. *Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов*. Москва: МИСиС; 2007:318.
  30. Лысенкова Е.В. *Повышение точности расчетов растворимости азота и нитрида титана в сплавах на основе железа. Применение к сталям, легированным азотом и титаном: Дисс.... канд. техн. наук*. Москва: МИСиС; 2015:75.

## 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 University

**E-mail:** labolshov@mail.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

**Л. А. Большов** – идея и текст статьи.

**С. К. Корнейчук** – анализ метода и результатов, оформление текста и сопровождающих документов.

**Э. Л. Большова** – перевод на русский язык англоязычных статей, перевод на английский язык аннотации и библиографического списка.

**L. A. Bol'shov** – formation of the article idea, writing the text.

**S. K. Korneichuk** – analysis of the method and results, preparation of the text and accompanying documents.

**E. L. Bol'shova** – translation of English articles, translation into English of the abstract and references.

Поступила в редакцию 30.12.2022

После доработки 05.03.2023

Принята к публикации 11.03.2023

Received 30.12.2022

Revised 05.03.2023

Accepted 11.03.2023