



УДК 669.15:544.344.3:546.17:546.73

DOI 10.17073/0368-0797-2023-5-610-612



Краткое сообщение

Short report

ВАГНЕРОВСКИЙ ПАРАМЕТР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЗОТА С КОБАЛЬТОМ В ЖИДКОЙ СТАЛИ

Л. А. Большов, С. К. Корнейчук[✉], Э. Л. Большова

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

[✉ korn62@mail.ru](mailto:korn62@mail.ru)

Аннотация. Предложена простая теория термодинамических свойств жидких растворов азота в сплавах системы Fe–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 Fe–Co. Предполагается модельная решетка типа ГЦК. В узлах этой решетки располагаются атомы железа и кобальта. Атомы азота располагаются в октаэдрических междоузлиях. Атом азота взаимодействует с атомами металлов, находящимися в соседних с этим атомом узлах решетки. Это взаимодействие парное. Предполагается, что жидкие растворы системы Fe–Co являются совершенными. В качестве исходных для расчетов взяты значения констант закона Сиверса для растворимости азота в жидком железе и в жидком кобальте. Результатом расчета является значение вагнеровского параметра взаимодействия в жидких сплавах на основе железа при температуре 1873 К $\varepsilon_N^{Co} = 1,8$. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными Шенк, Фроберг, Граф в 1958 г. и Маекава, Накагава в 1960 г.

Ключевые слова: термодинамика, растворы, азот, железо, кобальт, вагнеровский параметр взаимодействия, лангенберговский параметр взаимодействия, закон Сиверса

Для цитирования: Большов Л.А., Корнейчук С.К., Большова Э.Л. Вагнеровский параметр взаимодействия азота с кобальтом в жидкой стали. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(5):610–612. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-5-610-612>

WAGNER INTERACTION COEFFICIENT BETWEEN NITROGEN AND COBALT IN LIQUID STEEL

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

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

[✉ korn62@mail.ru](mailto:korn62@mail.ru)

Abstract. A simple theory of thermodynamic properties of liquid nitrogen solutions in Fe–Co alloys is proposed. 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 Fe–Co solutions. The model assumes FCC lattice. In the sites of this lattice are the atoms of Fe and Co. 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 supposed that the liquid solutions of Fe–Co system are perfect. The initial values for the calculation are the Sieverts law constants for nitrogen solubility in liquid iron and in liquid cobalt. Result of the calculation is value of Wagner interaction coefficient in liquid iron-based alloys at 1873 K $\varepsilon_N^{Co} = 1.8$. This value is in good agreement with the experimental data obtained by Schenck, Froberg and Graf, 1958; Maekawa and Nakagawa, 1960.

Keywords: thermodynamics, solutions, nitrogen, iron, cobalt, 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 steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2023;66(5):610–612. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-5-610-612>

Для предсказания растворимости азота в жидкой стали необходимо знать значение растворимости азота в жидком железе и, как минимум, значения параметров взаимодействия первого порядка азота с легирующими элементами. Их величины определяются, как правило,

на основании экспериментального изучения растворимости азота в расплавах бинарных металлических систем Fe–j, где железо – растворитель, j – легирующий элемент. Однако найденные таким образом значения содержат экспериментальную неопределен-

ность, иногда весьма существенную. Это относится и к взаимодействию азота с кобальтом.

В настоящее время кобальт находит разнообразные технологические применения, в том числе используется для легирования специальных сталей (быстрорежущих, магнитных, жаропрочных). О значении вагнеровского параметра взаимодействия азота с кобальтом в жидкой стали единого мнения не существует. Поэтому представляет интерес теоретическое изучение соответствующего вопроса.

Рассмотрим термодинамику растворов азота в жидких сплавах системы Fe–Co. Концентрации компонентов этих растворов, выраженные в мольных долях, обозначим как c_{Fe} , c_{Co} и c_N . Если же эти концентрации выразить в процентах по массе, то имеем величины [% Fe], [% Co] и [% N]. Пусть a_N – термодинамическая активность азота в растворе, $\gamma_N = \frac{a_N}{c_N}$ – рациональный

коэффициент активности азота в растворе, $f_N = \frac{a_N}{[\% N]}$ –

массово-процентный коэффициент активности азота. Термодинамические параметры взаимодействия азота с кобальтом в жидких сплавах систем Fe–Co–N на основе железа определяются формулами

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

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

где ε_N^{Co} – вагнеровский параметр взаимодействия; e_N^{Co} – лангенберговский параметр взаимодействия. Соотношение между этими параметрами получено в работе [1]:

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

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

Растворимость азота в жидких сплавах системы Fe–Co, выраженную в процентах по массе, обозначим как [% N]*. При парциальном давлении азота в жидкой фазе P_{N_2} и условии $P_{N_2} \rightarrow 0$ имеет место закон квадратного корня (закон Сивертса):

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

где P_0 – стандартное давление ($P_0 = 1 \text{ атм} \approx 0,101 \text{ МПа}$); K' – константа закона Сивертса. Пусть $K' = K'(Fe)$ при $c_{Fe} = 1$ и $K' = K'(Co)$ при $c_{Co} = 1$.

Далее предлагается простая теория термодинамических свойств жидких растворов азота в сплавах систем Fe–Co. Эта теория полностью аналогична теории растворов азота в сплавах систем Fe–Cr и Ni–Cr [2].

Теоретическая модель сформулирована в аннотации к настоящей работе. Пользуясь результатами работы [2], для рассматриваемой модели имеем:

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

При температуре $T = 1873 \text{ К}$ $K'(Fe) = 0,044 \%$ (по массе) [3] и $K'(Co) = 0,0047 \%$ (по массе). [4]. Как известно, $A_{Fe} = 55,847$ и $A_{Co} = 58,9332$. По формуле (2) получаем теоретическое значения вагнеровского параметра взаимодействия азота с кобальтом в жидкой стали для $T = 1873 \text{ К}$: $\varepsilon_N^{Co} = 1,8$. Из уравнения (1) находим соответствующее значение лангенберговского параметра взаимодействия $e_N^{Co} = 0,0076$.

Рассмотрим экспериментальные значения параметра e_N^{Co} в жидкой стали при $T = 1873 \text{ К}$. В работе [5] растворимость азота в сплавах Fe–Co изучалась методом закалки образцов вплоть до концентрации [% Co] = 24 % (по массе). При этом получена оценка $e_N^{Co} = 0,0072$. В работе [6] это исследование было продолжено вплоть до [% Co] = 100 % (по массе). При этом получена оценка растворимости азота в жидком кобальте $K'(Co) = 0,0044 \%$ (по массе), что очень близко к использованному в настоящей работе значению $K'(Co) = 0,0047 \%$ (по массе).

В работе [7] получено экспериментальное значение $e_N^{Co} = 0,007$.

В работе [8] растворимость азота в расплавах системы Fe–Co исследовалась методом Сивертса. Экспериментальная оценка параметра взаимодействия для температуры 1873 К составила $e_N^{Co} = 0,011$.

Оценки лангенберговского параметра взаимодействия в жидкой стали при $T = 1873 \text{ К}$: $e_N^{Co} = 0,0072$ [5] и $e_N^{Co} = 0,007$ [7] ближе к теоретической оценке $e_N^{Co} = 0,0076$, чем экспериментальная оценка $e_N^{Co} = 0,011$ [8]. Поэтому с точки зрения теории, представленной в настоящей работе, оценки [5] и [7] кажутся более правдоподобными, чем оценка [8].

Выводы

Получены теоретические оценки термодинамических параметров взаимодействия первого порядка азота с кобальтом в жидкой стали при $T = 1873 \text{ К}$: $\varepsilon_N^{Co} = 1,8$; $e_N^{Co} = 0,0076$.

Экспериментальные оценки лангенберговского параметра взаимодействия $e_N^{Co} = 0,0072$ [5] и $e_N^{Co} = 0,007$ [7] представляются более правдоподобными, чем оценка $e_N^{Co} = 0,011$ [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Lupis C.H.P., Elliott J.F. The relation between interaction coefficients ε and e . *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1965;233(1):257–258.

2. 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>
3. 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.
4. Blossey K.G., Pehlke R.D. Solubility of nitrogen in liquid cobalt alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1966;236(1):28–32.
5. Schenck H., Froberg M.G., Graf H. Untersuchung über die Beeinflussung der Gleichgewichte von Stickstoff mit flüssigen Eisenlösungen durch den Zusatz weiterer Elemente (I). *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1958;29(11):673–676. (In Germ.). <https://doi.org/10.1002/srin.195803011>
6. Schenck H., Froberg M.G., Graf H. Untersuchung 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. (In Germ.).
<https://doi.org/10.1002/srin.195903074>
7. Maekawa S., Nakagawa Y. The solubility of nitrogen in liquid iron alloys. II. Effect of nickel, cobalt, molybdenum, chromium and vanadium on the solubility of nitrogen in liquid iron alloys. *Tetsu-to-Hagane*. 1960;46(9):972–976.
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.46.9_972
8. 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.

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 документации, переписка с редакцией.

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 – verification of the proposed method and results, formatting the paper and accompanying documents.

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

Поступила в редакцию 29.06.2023

После доработки 07.07.2023

Принята к публикации 27.08.2023

Received 29.06.2023

Revised 07.07.2023

Accepted 27.08.2023