

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВPHYSICO-CHEMICAL BASICS
OF METALLURGICAL PROCESSES

УДК 669.15:544.353:517.26:(546.74+546.76)

DOI 10.17073/0368-0797-2025-2-158-162



Оригинальная статья

Original article

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ВТОРОГО ПОРЯДКА АЗОТА С НИКЕЛЕМ И ХРОМОМ В ЖИДКОЙ СТАЛИЛ. А. Большов, С. К. Корнейчук[✉], 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 бинарных сплавах систем Fe–Ni и Fe–Cr, которая аналогична теории, предложенной авторами ранее (2019–2021). Данная теория основана на решеточной модели растворов Fe–Ni и Fe–Cr. Предполагается модельная решетка типа ГЦК, в узлах которой располагаются атомы железа, никеля и хрома. Атомы азота располагаются в октаэдрических междоузлиях. Атом азота взаимодействует лишь с атомами металлов, находящимися в соседних с этим атомом узлах решетки, и это взаимодействие парное. Предполагается, что энергия этого взаимодействия не зависит ни от состава сплава, ни от температуры, и жидкие растворы систем Fe–Ni и Fe–Cr являются совершенными. Для бесконечно разбавленного по азоту раствора этого элемента в сплаве Fe–*j* (*j* = Ni, Cr) рассматривается рациональный коэффициент активности азота γ_N^0 . Далее анализируется разложение функции $\ln \gamma_N^0$ при постоянной температуре в ряд по степеням аргумента c_j , где c_j – концентрация компонента *j*, выраженная в мольных долях. Коэффициент J_n в члене *n*-й степени этого разложения называется термодинамическим параметром взаимодействия *n*-го порядка азота с элементом *j* в жидкой стали. При этом $J_1 = \varepsilon_N^j$ называется вагнеровским параметром взаимодействия, а $J_2 = \rho_N^j$ – параметром взаимодействия второго порядка. В рамках представленной теории найдена простая связь между параметрами взаимодействия ρ_N^j и ε_N^j . Формула имеет вид $\rho_N^j = \frac{1}{12} (\varepsilon_N^j)^2$, для ее проверки были использованы экспериментальные данные по растворимости азота в жидких сплавах систем Fe–Ni и Fe–Cr при температуре 1873 К, полученные в работе Затир-Колорц и Файхтингера (1991 г.). Из этих данных следует: $\varepsilon_N^{Ni} = 2,6$; $\varepsilon_N^{Cr} = -10,2$; $\rho_N^{Ni} = 0,8$; $\rho_N^{Cr} = 6,3$. Теоретические значения, рассчитанные по приведенной формуле, получились следующими: $\rho_N^{Ni} = 0,56$; $\rho_N^{Cr} = 8,67$. Имея ввиду значительную экспериментальную неопределенность для параметров взаимодействия ρ_N^{Ni} и ρ_N^{Cr} , согласие теоретических результатов с экспериментальными следует признать удовлетворительным.

Ключевые слова: термодинамика, раствор, азот, железо, никель, хром, коэффициент активности, параметр взаимодействия *n*-го порядка, вагнеровский параметр взаимодействия, лангенберговский параметр взаимодействия

Для цитирования: Большов Л.А., Корнейчук С.К., Большова Э.Л. Термодинамические параметры взаимодействия второго порядка азота с никелем и хромом в жидкой стали. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2025;68(2):158–162.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-2-158-162>

THERMODYNAMIC SECOND-ORDER INTERACTION COEFFICIENTS
OF NITROGEN WITH NICKEL AND CHROMIUM IN LIQUID STEELL. A. Bol'shov, S. K. Korneichuk[✉], 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 and Fe–Cr systems. The theory is analogous to the theory of these systems proposed previously by the authors in 2019 and 2021. It is based on lattice model of the Fe–Ni and Fe–Cr solutions. The model assumes a FCC lattice. At the sites of this lattice are the atoms of iron, nickel and chromium. Nitrogen atoms are located in octahedral interstices. 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 and the liquid solutions of Fe–Ni and Fe–Cr systems are perfect. For an infinitely nitrogen-diluted solution of this element in the Fe–*j* alloy (*j* = Ni, Cr), a rational nitrogen activity coefficient γ_N^0 is determined. Next, we considered the expansion of the function $\ln \gamma_N^0$ at a constant temperature in a series in powers of the argument c_j , where c_j is the concentration of the *j* component, expressed in mole fractions. The coefficient J_n in the term of the *n*th degree of this expansion is called the thermodynamic *n*th order interaction coefficient of nitrogen with *j* element in liquid steel. In this case, $J_1 = \varepsilon_N^j$ is called Wagner interaction coefficient, $J_2 = \rho_N^j$ – the second order interaction coefficient. Within the framework of the presented theory the simplest relationship between

the interaction coefficients ρ_N^j and ε_N^j was found. The formula looks like: $\rho_N^j = \frac{1}{12} (\varepsilon_N^j)^2$. To verify this formula, experimental data on the solubility of nitrogen in liquid alloys of the Fe–Ni and Fe–Cr systems at a temperature of 1873 K, obtained by Satir-Kolorz and Feichtinger (1991) were used. From these data follows: $\varepsilon_N^{\text{Ni}} = 2.6$; $\varepsilon_N^{\text{Cr}} = -10.2$; $\rho_N^{\text{Ni}} = 0.8$; $\rho_N^{\text{Cr}} = 6.3$. The theoretical values calculated using the above formula are as follows: $\rho_N^{\text{Ni}} = 0.56$; $\rho_N^{\text{Cr}} = 8.67$. Bearing in mind the significant uncertainty in the experimental determination of the second order interaction coefficient of nitrogen with alloying elements in iron-based binary alloys, the correspondence between the theoretical and experimental results should be considered satisfactory.

Keywords: thermodynamics, solution, nitrogen, iron, nickel, chromium, activity coefficient, n^{th} order interaction coefficient, Wagner interaction coefficient, Langenberg interaction coefficient

For citation: Bol'shov L.A., Korneichuk S.K., Bol'shova E.L. Thermodynamic second-order interaction coefficients of nitrogen with nickel and chromium in liquid steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(2):158–162. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-2-158-162>

Азот – элемент, играющий большую роль в производстве стали [1]. В последние десятилетия особая роль отводится производству и применению высокоазотистых сталей [2; 3] и значительное внимание уделяется поведению азота в отдельных производственных процессах [4–6]. Первостепенное значение имеет растворимость азота в жидкой стали [7–10]. Целью исследований в этом направлении является повышение точности предсказаний растворимости и возможности нитридообразования.

Рассмотрим термодинамику растворов азота в жидких бинарных сплавах на основе железа Fe– j , где под j понимаются никель и хром. Концентрации элементов в растворе Fe– j –N, выраженные в мольных долях, обозначим как c_{Fe} , c_j и c_N соответственно. В практической металлургии эти концентрации обычно выражаются в процентах по массе и обозначаются как [% Fe], [% j] и [% N].

Будем исходить из понятия абсолютной [11] активности азота в растворе a_N . Рациональный коэффициент активности обозначим как γ_N ($\gamma_N = a_N/c_N$). Массово-процентный коэффициент активности азота обозначим как f_N ($f_N = a_N/[\% \text{N}]$). Коэффициенты активности в бесконечно разбавленном по азоту растворе ($c_N \rightarrow 0$; [% N] $\rightarrow 0$) пусть будут γ_N^0 и f_N^0 соответственно. Эти коэффициенты нормируем, исходя из условия: $\gamma_N^0 \rightarrow 1$ при $c_{\text{Fe}} \rightarrow 1$; $f_N^0 \rightarrow 1$ при [% Fe] $\rightarrow 100$.

Основная идея феноменологической термодинамики многокомпонентных малоconцентрированных сплавов была заложена Вагнером [12]. Идею Вагнера к расчету растворимости азота в стали применил Лангенберг [13]. Существенное развитие идея Вагнера получила в работе [14]. Согласно этому исследованию, на определенном интервале сходимости справедливо разложение

$$\ln \gamma_N^0 = \sum_{n=1}^{\infty} J_n c_j^n, \quad (1)$$

где J_n – рациональный параметр взаимодействия n -го порядка.

Можно записать аналогичное разложение

$$\lg f_N^0 = \sum_{n=1}^{\infty} \widetilde{J}_n [\% j]^n, \quad (2)$$

где $\widetilde{J}_n$ – массово-процентный параметр взаимодействия n -го порядка.

Для параметров взаимодействия первого и второго порядков существуют и более конкретные обозначения [12–14]: $J_1 = \varepsilon_N^j$; $J_2 = \rho_N^j$; $\widetilde{J}_1 = e_N^j$; $\widetilde{J}_2 = r_N^j$, где ε_N^j и e_N^j – вагнеровский и лангенберговский параметры взаимодействия соответственно.

Далее ограничимся условием постоянной температуры $T = \text{const}$.

При этом из инвариантности дифференциала логарифма коэффициента активности получено соотношение [15]

$$\varepsilon_N^j = 230,3 \frac{A_j}{A_{\text{Fe}}} e_N^j + \frac{A_{\text{Fe}} - A_j}{A_{\text{Fe}}}, \quad (3)$$

где A_{Fe} – атомная масса железа; A_j – атомная масса легирующего элемента j . Аналогичным образом получено соотношение [14]

$$\rho_N^j = \frac{230,3}{A_{\text{Fe}}^2} [100 A_j^2 r_N^j + A_j (A_{\text{Fe}} - A_j) e_N^j] + \frac{1}{2} \left(\frac{A_{\text{Fe}} - A_j}{A_{\text{Fe}}} \right)^2. \quad (4)$$

Для измерения термодинамических параметров взаимодействия азота с элементом j в жидкой стали, в принципе, достаточно экспериментально изучить зависимость растворимости азота в бинарном сплаве на основе железа от концентрации элемента j . Растворимость азота в жидком железе была измерена в 1938 г. [16]. Вскоре после этого началось изучение растворимости азота в жидких бинарных сплавах железа [17]. Термодинамические параметры взаимодействия первого порядка азота с легирующими элементами были тщательно изучены в работах [18–21]. Итоги основного этапа экспериментального изучения этих параметров отражены в обзорной статье [22]. Такое изучение продолжается и в настоящее время [23].

Усечение степенных рядов (1) и (2) с сохранением только линейных членов разложения не позволяет адекватно описать концентрационную зависимость растворимости азота в жидких бинарных сплавах

железа для ряда систем. Поэтому необходим учет, по крайней мере, еще и квадратичных членов. Технические возможности эксперимента позволяют надежно определить значение термодинамических параметров взаимодействия второго порядка азота с легирующим металлом только в отдельных случаях. Поэтому теория, позволяющая предсказать эти значения, была бы полезна для оценки надежности полученных экспериментальных результатов.

В настоящей работе предложена простейшая модель растворов азота в жидких сплавах системы Fe–*j* (*j* = Ni, Cr), позволяющая выразить термодинамический параметр взаимодействия второго порядка ρ_N^j через вагнеровский параметр взаимодействия ε_N^j . Теория основана на решеточной модели растворов Fe–*j*. Предполагается модельная решетка типа ГЦК. В узлах этой решетки находятся атомы железа и атомы элемента *j*. Атомы азота располагаются в октаэдрических междоузлиях. Атом азота взаимодействует лишь с атомами металлов, находящимися в соседних с этим атомом узлах решетки, и это взаимодействие парное. Предполагается, что энергия этого взаимодействия не зависит ни от состава сплава, ни от температуры. Принимается, что жидкие растворы в системе Fe–*j* являются совершенными. В рамках предложенной теории запишем выражение для логарифма коэффициента активности $\ln \gamma_N^0$ в бесконечно разбавленном по азоту растворе как функцию концентрации c_j . При этом используем результат, полученный в работах [24; 25]:

$$\ln \gamma_N^0 = -\delta \ln \left(1 - \frac{1}{\delta} \varepsilon_N^j c_j \right), \quad (5)$$

где δ – число узлов ГЦК решетки, окружающих октаэдрическое междоузлие ($\delta = 6$).

Далее используем логарифмическое разложение

$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n}.$$

Отсюда следует

$$\ln(1-x) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n}. \quad (6)$$

Радиус сходимости этих разложений равен 1.

Из выражений (5) и (6) следует

$$\ln \gamma_N = \delta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{\varepsilon_N^j c_j}{\delta} \right)^n. \quad (7)$$

Таким образом, для параметра взаимодействия *n*-го порядка азота с элементом *j* имеем

$$J_n = \frac{1}{n} \frac{(\varepsilon_N^j)^n}{\delta^{n-1}}$$

или

$$J_n = \frac{6^{1-n}}{n} (\varepsilon_N^j)^n.$$

Радиус сходимости разложения (7) равен $\frac{6}{|\varepsilon_N^j|}$.

Для параметра взаимодействия второго порядка $\rho_N^j = J_2$ имеем

$$\rho_N^j = \frac{1}{12} (\varepsilon_N^j)^2. \quad (8)$$

В качестве экспериментальной проверки формулы (8) в настоящей работе использованы результаты измерения растворимости азота в жидких бинарных сплавах систем Fe–Ni и Fe–Cr при температуре 1873 К и парциальных давлениях азота P_{N_2} до 100 бар [26]. Сопоставление теории с экспериментом показано в таблице. Показатели, полученные в работе [26], представляются более убедительными, чем данные работ [7–10].

Из таблицы следует, что результаты теоретического расчета по формуле (8) удовлетворительно согласуются с данными эксперимента [26].

Выводы

Использована модельная теория структуры и межатомного взаимодействия для растворов азота в жидких сплавах системы Fe–Ni и Fe–Cr.

Получена формула (8), выражающая термодинамические параметры взаимодействия второго порядка ρ_N^{Ni} и ρ_N^{Cr} в жидкой стали через вагнеровские параметры взаимодействия ε_N^{Ni} и ε_N^{Cr} соответственно в жидких сплавах на основе железа. Формула имеет вид $\rho_N^j = \frac{1}{12} (\varepsilon_N^j)^2$, где *j* = Ni, Cr.

Получены теоретические значения параметров взаимодействия второго порядка в жидкой стали при

Термодинамические параметры взаимодействия азота с никелем и хромом в жидкой стали

Thermodynamic interaction coefficients of nitrogen with nickel and chromium in liquid steel

<i>j</i>	Эксперимент [26]			Теория	
	e_N^j	ε_N^j , формула (3)	$r_N^j \cdot 10^5$	ρ_N^j , формула (4)	ρ_N^j , формула (8)
Ni	0,110	2,6	3,5	0,8	0,56
Cr	–0,048	–10,2	35,0	6,3	8,67

$T = 1873$ K: $\rho_N^{\text{Ni}} = 0,56$ и $\rho_N^{\text{Cr}} = 8,67$, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными оценками: $\rho_N^{\text{Ni}} = 0,8$ и $\rho_N^{\text{Cr}} = 6,3$ [26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Костина М.В., Ригина Л.Г. Азотосодержащие стали и способы их производства. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020;63(8):606–622.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-606-622>
Kostina M.B., Rigina L.G. Nitrogen-containing steels and methods of their production. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020;63(8):606–622. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-606-622>
2. Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. София: Издательство Болгарской АН «Професор Марин Дринов»; 1998:268.
3. Gavriljuk V.G., Berns H. High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag; 1999:379.
4. Riipi J., Fabritius T., Heikinen E.-P., Kupari P., Kärnä A. Behavior of nitrogen during AOD process. *ISIJ International*. 2009;49(10):1468–1473.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1468>
5. Sun L.-Y., Li J.-S., Zhang L.-F., Yang S.-F., Chen Y.-F. Production of nitrogen bearing stainless steel by injecting nitrogen gas. *Journal of Iron and Steel Research, International*. 2011;18(11):7–11.
[https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(11\)60109-X](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(11)60109-X)
6. Gobinat T.R., Vertvel Murugan R. Denitrogenation model for vacuum tank degasser. *IOP Conference Proceedings: Materials Science and Engineering*. 208;314:012006.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/314/1/012006>
7. Anson D., Pomfret R., Hendry A. Predicting of the solubility of nitrogen in molten duplex stainless steel. *ISIJ International*. 1966;36(7):750–758.
8. Siwka J. Equilibrium constants and nitrogen activity in liquid metals and iron alloys. *ISIJ International*. 2008;48(4):385–394.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.48.385>
9. Лысенкова Е.В. Повышение точности расчетов растворимости азота и нитрида титана в сплавах на основе железа. Применение к сталям, легированным азотом и титаном: Диссертация ... кандидата технических наук. Москва: МИСиС; 2015:75.
10. Pitkälä J., Hollapa L., Jokilockast A. A study of the effect of alloying elements and temperature on nitrogen solubility in industrial stainless steelmaking. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2022;53(4):2364–2376.
<https://doi.org/10.1007/s11663-022-02534-1>
11. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика. Москва: Издательство иностранной литературы; 1949:612.
12. Вагнер К. Термодинамика сплавов. Москва: Металлургиздат; 1957:179.
13. Langenberg F.C. Predicting solubility of nitrogen in molten steel. *JOM*. 1956;8(8):1099–1101.
<https://doi.org/10.1007/BF03377828>
14. Lupis C.H.P., Elliott J.F. Generalized interaction coefficients. Part I. Definitions. *Acta Metallurgica*. 1966;14(4):529–538.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(66\)90320-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(66)90320-8)
15. 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.
16. Sieverts A., Zapf G., Moritz H. Die Löslichkeit von Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff in Eisen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 1938;183(1):19–37. (In Germ.).
<https://doi.org/10.1515/zpch-1939-18304>
17. Brick R.M., Creevy J.A. Solubility of nitrogen in liquid Fe-Cr and Fe-V alloys. *Metals Technology*. 1940;1165:1–10.
18. Schenck H., Froberg M.G., Graf H. Untersuchungen 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>
19. 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. (In Germ.). <https://doi.org/10.1002/srin.195903074>
20. Maekawa S., Nakagawa Y. Effect of nickel, cobalt, molybdenum, chromium and vanadium on the solubility of nitrogen in liquid iron. (Solubility of nitrogen in liquid iron and liquid alloys. – II.). *Tetsu-to-Hagane*. 1960;46(9):972–976. (In Japan.).
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.46.9_972
21. 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.
22. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. *Metal Science*. 1974;8(1):298–310.
<https://doi.org/10.1179/msc.1974.8.1.298>
23. 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>
24. 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.).
25. Большов Л.А. Статистическая теория многокомпонентных и малокоцентрированных сплавов. Диссертация ... доктора физико-математических наук. Москва, МГУ; 1991:496.
26. Satir-Kolorz A.H., Feichtinger H.K. On the solubility of nitrogen in liquid iron and steel alloys using elevated pressure. *Zeitschrift für Metallkunde*. 1991;82(9):689–697.

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 – формулировка идеи работы, написание статьи.

С. К. Корнейчук – анализ метода и результатов, оформление текста и сопровождающих документов, переписка с редакцией.

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

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 05.06.2024

После доработки 26.07.2024

Принята к публикации 12.11.2024

Received 05.06.2024

Revised 26.07.2024

Accepted 12.11.2024