



О ВЛИЯНИИ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСПЛАВАХ НА РАСТВОРИМОСТЬ В НИХ ГАЗОВ И УГЛЕРОДА.

Часть 1. Методология исследования. Растворимость углерода и азота.

Э. В. Приходько, В. Ф. Мороз

С применением модели металлических расплавов с ОЦК-подобной структурой изучена растворимость углерода, водорода, азота, кислорода и других газов в металлических и солевых растворах. Установлены тесные корреляционные связи растворимости с интегральными параметрами межатомного взаимодействия, которые позволяют на численном уровне проводить прогнозную оценку растворимости газов и углерода в металлических и солевых расплавах различного состава.

Using models of metal melts with BCC-like structure, the solubility of carbon, hydrogen, oxygen and other gases in metal and salt solutions was studied. Close correlation relations of solubility with integral parameters of interatomic interaction were established which allow numerical prediction of solubility of gases and carbon in metal and salt melts of different composition.

Ключевые слова: сольватация; растворимость; химический эквивалент состава; эффективные заряды; физико-химическое моделирование

Совокупность процессов, сопровождающих растворение газов в металлических и солевых расплавах, в фундаментальной теории растворов принято объединять под общим термином «сольватация». На современном этапе развития представлений о природе сложных явлений, имеющих место при образовании растворов, наиболее общим, отражающим суть процесса, является определение сольватации, предложенное Г. А. Крестовым [1]: под сольватацией следует понимать всю сумму энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в процессе перехода газообразных молекул, ионов, радикалов или атомов в жидкую фазу с образованием раствора определенного состава, включая все изменения, которые сопровождаются разрывом химических связей в атомно-молекулярных объектах и молекулах растворителя.

Для корректного обсуждения такого комплекса вопросов необходимо, как подчеркивал В. И. Явойский [2], прежде всего выбрать наиболее правдоподобную гипотезу о структуре расплава-растворителя, решить вопрос о формах существования компонентов газовой фазы в различных средах, учесть условия формирования состава и свойств образуемых ими соединений. Необходимо не только выяс-

нить, в каком состоянии находятся атомы газообразных и примесных фаз после растворения, но и уточнить, что представляла собой структура растворителя до такого растворения и что в ней изменилось после него.

Сотни, а может быть и тысячи последующих публикаций о поведении газов в расплавах не сняли с повестки дня поиск ответа на ключевой вопрос — на базе какой модели межатомного взаимодействия в расплавах следует искать ответ на сформулированные В. И. Явойским концептуальные вопросы.

Традиционная термодинамическая схема рассмотрения процесса растворения газов в металлических и солевых расплавах предполагает наличие, как минимум, экспериментальной информации о термодинамических функциях смешения для системы «расплав-газ» и коэффициентов активности газа (его молекул, ионов или атомов) в образовавшихся растворах [3–6]. Естественно, эта схема качественно усложняется при анализе многокомпонентных растворов и, тем более, при параллельном взаимодействии металлических расплавов с газами и шлаками.

Из определения сольватации, предложенного Г. А. Крестовым, следует, что речь идет о ряде последовательных либо одновременно протекающих сложных процессах, в основе которых лежит химическое взаимодействие компонентов матричной и газовой фазы. Для описания на численном уровне характера и результатов такого взаимодействия на-



ми использована методика физико-химического моделирования, базирующаяся на представлениях и математическом аппарате концепции направленной химической связи [7, 8].

На основе развитой в работе [8] трактовки элементарного акта парного взаимодействия разработана физико-химическая модель электронной структуры металлических расплавов [9–12] и гетерофазных многокомпонентных сталей и сплавов [13, 14]. Эта модель позволяет по заданному составу рассчитать комплекс интегральных и парциальных модельных параметров, из которых наибольший интерес для темы данной статьи представляют следующие: Z^Y — химический эквивалент состава, численно равный количеству электронов, принимающих участие в образовании среднестатистической парной связи; d — структурный параметр, характеризующий длину такой связи; $\text{tg } \alpha$ — параметр, характеризующий комплекс электрохимических свойств данного сочетания атомов; Z_i^{CP} — средний заряд компонента i в соединении или растворе заданного состава.

Для определения этих параметров используется уравнение стабильности ОЦК-подобной упаковки атомов

$$4 Z^X = - Z^Y, \quad (1)$$

выражающее в терминах Z условие равновесия сил притяжения и отталкивания, действующих на любой атом в такой структуре со стороны партнеров его связей в первой (Z^X) и второй (Z^Y) координационных сферах. В результате его решения по заданному составу определяются интегральные параметры, характеризующие этот состав как химически единое целое, и ряд парциальных, описывающих зарядовое состояние атомов каждого из компонентов в данной системе и парные взаимодействия между ними.

В случае многокомпонентных систем левая и правая части уравнения (1) расшифровываются с учетом вероятностей образования связей между всеми возможными парами взаимодействующих атомов. Так, для расплава $\text{Fe}_n\text{C}_m\text{Si}_k\text{Mn}_p$ (где n, m, k, p — мольные доли компонентов)

$$Z^X = Z_{\text{Fe-Fe}}^X n^2 + Z_{\text{C-C}}^X m^2 + \dots + Z_{\text{Si(Si-Mn)}}^X kp; \quad (2)$$

$$Z^Y = Z_{\text{Fe-Fe}}^Y n^2 + Z_{\text{C-C}}^Y m^2 + \dots + Z_{\text{Mn(Mn-Si)}}^Y kp + Z_{\text{Si(Si-Mn)}}^Y kp. \quad (3)$$

С целью численной реализации предложенной модели структуры расплавов для заданного состава многокомпонентных систем принято два допущения. Согласно первому предполагается, что в многокомпонентном расплаве отсутствует какое-либо предпочтение к той или иной структуре ближнего порядка и вероятности образования разных связей между атомами компонентов могут быть рассчитаны по их концентрации. Второе допущение связано с постулированием равенства расстояний между любыми парами атомов в одной координационной сфе-

ре, независимо от химической индивидуальности партнеров связи. Подобная идеализация структуры многокомпонентных материалов, обеспечивающая системный учет изначальных свойств образующих их атомов, оказалась плодотворной при обобщении информации о свойствах как металлических [10, 11], так и солевых систем [15] и получила обоснование и развитие в результате разработки методик учета эффектов, связанных с микронеоднородностью структуры металлических [12] и оксидных [16] расплавов.

При появлении каких-либо новых, а тем более нетрадиционных методов анализа межатомного взаимодействия обычно важное место отводится сопоставлению результатов новых и уже апробированных методов решения подобных задач. Взаимоотношения разработанной и традиционных методик исследования подобных вопросов иллюстрируют следующие примеры. Анализ результатов первопринципных исследований электронной структуры диборидов переходных металлов показал, что приведенные в работе [17] параметры этой структуры функционально связаны ($r \geq 0,95$) с сочетанием используемых нами физико-химических критериев соотношениями типа:

$$KBE = 15,04 - 3,16 d - 1,77 Z^Y - 5,427 \text{tg } \alpha; \quad (4)$$

$$q(\mu) = 39,13 - 10,56 d - 4,95 Z^Y - 5,06 \text{tg } \alpha; \quad (5)$$

$$V_{\text{val}} = 3,14 - 1,17 d - 0,062 Z^Y + 7,32 \text{tg } \alpha, \quad (6)$$

где KBE , $q(\mu)$, V_{val} — соответственно концентрация валентных электронов, заряд атомов металла и общая ширина валентной зоны. При этом следует учесть, что путь дальнейшего использования этих параметров для описания связи макросвойств соединений с составом, особенно многокомпонентных, предстоит еще разрабатывать. В то же время в рамках развиваемой методологии физико-химического моделирования уже сформулированы и реализованы полуэмпирические методы анализа связи между составом, закодированным в терминах Z^Y , d и $\text{tg } \alpha$, и основными свойствами многокомпонентных материалов как в твердом [14, 18], так и в расплавленном [8, 9] состояниях.

В табл. 1 представлены результаты расчета Z по межъядерным (Z_B) и межмолекулярным (Z_M) расстояниям в молекулах типа A_2 . Половина последних обычно трактуется как ван-дер-ваальсовы радиусы (r_v), значения которых достаточно широко используются в физической химии молекул [19, 20]. Как следует из таблицы, в таком случае значения Z_M соответствуют формальным отрицательным валентностям sp -элементов.

Для оценки достоверности информации о Z_B рассмотрим данные о дипольных моментах (μ), определяемых как произведение зарядов на длину (d) связи [21, 22]. Соответствующий пересчет экспериментальных значений μ (табл. 2) показывает, что величины Z_B в табл. 1 и μ/d в табл. 2 полностью

Таблица 1. Характеристики взаимодействия для молекул A_2

Молекула	$Z_{B,e}$	$Z_{M,e}$	Молекула	$Z_{B,e}$	$Z_{M,e}$	Молекула	$Z_{B,e}$	$Z_{M,e}$
F ₂	+0,927	-1,06	O ₂	+0,580	-1,96	N ₂	+0,38	-2,58
Cl ₂	+1,439	-1,03	S ₂	+0,880	-2,10	P ₂	+0,68	-2,75
Br ₂	+1,597	-1,04	Se ₂	+1,120	-2,0	As ₂	+0,89	-2,60
I ₂	+1,717	-1,03	Te ₂	+1,275	-2,0	Sb ₂	+1,10	-2,45

совпадают. Тем самым прямым методом подтверждается обоснованность рекомендуемых для sp -элементов значений параметров Ru^0 и $\text{tg } \alpha$ и корректность использования этих параметров для расчета эффективных зарядов.

В современной литературе вопросы распределения газообразных примесей в расплавах рассматриваются, как правило, на основе различных вариаций кластерной модели. Дискуссия идет, в основном, вокруг трактовки вопросов об относительном числе разного рода микрогруппировок, их составе, размерах и устойчивости в зависимости от общего состава расплавов и параметров их температурно-временной обработки [23, 24].

В то же время вопрос о формах существования углерода, азота, водорода, фосфора и т. п. в расплавах железа остается дискуссионным и позиции разных исследователей по этому вопросу существенно различаются. Значительная часть противоречий между исследователями при объяснении физической сущности одних и тех же результатов и явлений обусловлена, на наш взгляд, неоднозначностью их интерпретации на микроуровне, т. е. на уровне межатомного взаимодействия.

В основе подхода, с позиции которого в данной статье рассматривается этот ключевой вопрос материаловедения, лежат два положения: 1) представление об изменчивости зарядового состояния (соответственно и парциальных термодинамических свойств) атомов каждого из компонентов как металлического расплава, так и твердых или расплавленных солевых систем в зависимости от их конкретного кристаллографического окружения, которое, в свою очередь, сложным образом зависит от общего состава систем; 2) металлические и солевые расплавы рассматриваются как химически единые системы, изменение состава которых влияет на их физико-химические свойства и реакционную способность через сопутствующее изменение параметров их кристаллохимической структуры и характеристик межатомного взаимодействия.

Конкретными следствиями этих двух положений являются: отказ от постулирования зарядового состояния ионов в расплавах в связи с наличием неоспоримых доказательств невозможности существования как в твердых растворах и кристаллах, так и в расплавах высокозарядных катионов (типа Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} и т. д.) и анионов (P^{3-} , S^{2-} , O^{2-} и т. д.). Для определения Z реагентов разработана методика [7, 8], реализующая общий тезис современной классической и квантовой химии: нет зарядов (Z) ионов вообще, есть их заряд по отношению к конкретным партнерам связи; отказ от описания взаимодействия между металлическими и солевыми системами как суммы реакций между отдельными их компонентами, включая существующие в газообразной форме.

По аналогии с хорошо развитыми в электрохимии представлениями о взаимодействии расплавов металлов с их солями [25, 26] процессы взаимодействия газов с расплавами трактуются как кооперативный ионообменный процесс, на всех стадиях которого составы реагентов меняются согласованно. Аналогичный подход развивается применительно к трактовке сущности окислительных и восстановительных процессов в металлургии [27, 28], результаты которых сложным образом зависят от общего состава реагирующих фаз.

Как отмечается в работе [24], форма присутствия углерода в расплавах Fe-C до сих пор окончательно не установлена, хотя это принципиально важно для анализа строения железоуглеродистых расплавов. Наиболее близким по идеологии к развиваемому нами подходу является предположение, что в октаэдрических пустотах ОЦК-подобной структуры эффективный радиус углерода является промежуточным между характерным для атома и иона C^{4+} [29]. В этой же работе правильно, на наш взгляд, трактуется химическая сторона процесса: коллективизированные электроны, отдаваемые углеродом при растворении, рассматриваются как принадлежащие в равной степени данному атому углерода и окружающим атомам железа, которые, в свою очередь,

Таблица 2. Дипольные моменты и длины связей в молекулах A_2

Молекула	$r_e \cdot 10^{-1}$, нм	$d \cdot 10^{-1}$, нм	μ [4, 12]	μ/d	Молекула	$r_e \cdot 10^{-1}$, нм	$d \cdot 10^{-1}$, нм	μ [4, 12]	μ/d
F ₂	1,35	1,416	1,315	0,93	Se ₂	2,0	2,166	2,410	1,11
Cl ₂	1,80	1,988	2,860	1,44	Te ₂	2,2	2,557	3,210	1,25
Br ₂	1,95	2,281	3,645	1,60	N ₂	1,5	1,097	0,417	0,38
I ₂	2,15	2,666	4,580	1,72	P ₂	1,9	1,894	1,225	0,65
O ₂	1,40	1,207	0,700	0,58	As ₂	2,0	2,104	1,835	0,87
S ₂	1,85	1,889	1,665	0,88	Sb ₂	2,2	2,400	2,645	1,10



Таблица 3. Модельные параметры структуры расплавов Fe-C, легированных титаном, ванадием, хромом и молибденом

Состав расплава, % мас	$\lg f_C$	Z^Y, e	$d \cdot 10^{-1}, \text{нм}$	Z_C, e	Z_{Fe}, e	Z_i, e	$T, \text{К}$
4,740 C + 0,02 Ti	0,005	1,3815	2,3316	-2,73121	0,29592	0,9199	1623
5,210 C + 0,59 Ti	-0,063	1,4061	2,3103	-2,69845	0,33329	0,9573	1723
5,964 C + 4,38 Ti	-0,300	1,4870	2,3098	-2,70254	0,32719	0,9508	1723
4,820 C + 1,55 V	-0,046	1,4151	2,3407	-2,74442	0,28254	0,2609	1593
5,220 C + 2,86 V	-0,108	1,4514	2,3283	-2,72393	0,30750	0,2895	1683
5,800 C + 7,0 V	-0,249	1,5367	2,3282	-2,72029	0,31621	0,3008	1723
5,05 C + 1,90 Cr	-0,095	1,4341	2,3266	-2,71831	0,31576	-0,3530	1623
5,35 C + 6,23 Cr	-0,107	1,5329	2,3371	-2,72319	0,32147	-0,3446	1723
6,27 C + 23,83 Cr	-0,397	1,8195	2,3625	-2,71203	0,37858	-0,2736	1733
4,830 C + 0,43 Mo	-0,024	1,4077	2,3336	-2,73021	0,30083	-0,4168	1623
5,56 C + 16,60 Mo	-0,091	1,6612	2,3588	-2,72343	0,34511	-0,3512	1623
0,24 C + 26,87 Mo	-0,015	1,8049	2,4107	-2,76529	0,32370	-0,3846	1623

отдают свои электроны с $4s^2$ уровня в коллективизированное состояние, т. е. формируется связующее электронное облако из электронов партнеров связи. Тем не менее, приводимые в литературе значения эффективного заряда углерода в аустените колеблются между + 0,5 и + 16 e, что объясняется участием в процессах электропереноса не только ионов углерода, но и других носителей заряда, включая дырки [30]. На фоне противоречивого толкования такой информации на второй план уходит вопрос: а что можно извлечь из знания точных значений Z того или иного компонента или всех их вместе взятых.

В развитие предложенной нами ранее схемы анализа и обобщения имеющейся в литературе подобной информации и оценки ее достоверности [13] в данной работе выполнено обстоятельное расчетно-теоретическое исследование влияния легирующих элементов на активность углерода в расплавах железа.

Выборка экспериментальных данных различных исследований была подготовлена и любезно предоставлена нам доктором технических наук В. М. Соколовым (ФТИМС, г. Киев), за что авторы выражают ему искреннюю благодарность. Это уникальный по объему и достоверности материал, поскольку при его подготовке значения коэффициентов активности углерода (f_C) по экспериментальным данным разных исследователей сопоставлялись с аналогичными величинами, рассчитанными

им по методу эквивалентных концентраций [31]. Выборка включала 882 тройных расплава, в числе которых партнерами углерода были хром (73 системы), вольфрам (40), молибден (26), титан (37), ванадий (72) и т. д. Существенно, что концентрации как углерода, так и легирующих элементов изменялись в широком интервале (углерода от 0,1 до 6 % мас, легирующих — от 0,1 до 50 % и более) (табл. 3).

В процессе исследования на первом этапе значения f_C сопоставлялись с сочетанием интегральных параметров (Z^Y, d и $\text{tg } \alpha$) структуры расплавов, дополненных значениями температуры. В результате установлена целесообразность разделения общей выборки на части, отражающие специфику положения легирующих элементов в Периодической системе. Конкретная ситуация выглядит следующим образом.

Коэффициент активности углерода для расплавов с участием никеля, кобальта и меди описывается уравнением

$$\lg f_C = 5,825 d - 2,03 Z^Y - 11,288 \text{tg } \alpha + 0,001 T - 11,31 \quad (r = 0,99). \quad (7)$$

В случае легирования расплавов Fe-C тугоплавкими легирующими (табл. 3) коэффициенты этого соотношения несколько меняются:

$$\lg f_C = 7,62 d - 1,953 Z^Y - 13,9 \text{tg } \alpha + 0,0013 T - 15,86 \quad (r = 0,985). \quad (8)$$

В графическом виде это соотношение иллюстрирует рис. 1. Совместный анализ этих двух выборок частично усредняет эти результаты:

$$\lg f_C = 6,605 d - 2,17 Z^Y - 42,82 \text{tg } \alpha + 0,00123 T - 10,37 \quad (r = 0,988). \quad (9)$$

Рассмотрена зависимость коэффициента массопереноса углерода K_M , определенного в работе [32] по потоку вещества от растворяемого образца углерода в виде цилиндра в объем расплава, от интегральных модельных параметров расплава, его температуры и относительной скорости вращения V

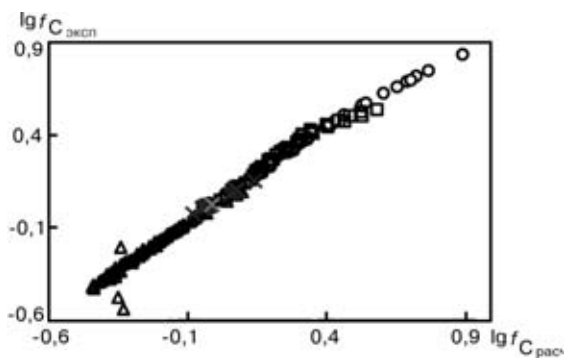


Рис. 1. Влияние тугоплавких легирующих элементов на $\lg f_C$ в расплавах железа: \diamond — C-Cr; \square — C-W; Δ — C-Mo; \times — C-Ti; $*$ — C-V; \circ — C-Nb; $+$ — C-Zr



Таблица 4. Интегральные параметры и состав¹ феррохрома при 1973 К

Состав сплава, % мас	$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y , e	tg α
Fe-5,74 C	2,2740	1,4100	0,0946
4,29 Cr-6,05 C	2,2881	1,5079	0,0941
9,28 Cr-6,53 C	2,2933	1,6087	0,0936
18,57 Cr-7,19 C	2,3036	1,7548	0,0924
27,43 Cr-8,0 C	2,2966	1,8532	0,0916
32 Cr-8,29 C	2,2955	1,8906	0,0910
41 Cr-8,8 C	2,2910	1,9413	0,0899
49,71 Cr-9,34 C	2,2796	1,9628	0,0889
53,71 Cr-9,54 C	2,2744	1,9652	0,0884

¹ Остальное железо

растворяемого образца. Значения K_M точно описываются уравнением линейной регрессии

$$K_M = 550,4 - 114,06 d - 237,5 Z^Y + 325,8 \text{ tg } \alpha + 0,009 T + 0,046 V \quad (r = 0,992). \quad (10)$$

Приведенные ниже результаты являются продолжением этой работы и связаны с изучением систем с повышенными концентрациями углерода и легирующих элементов при высоких температурах. Анализ данных работы [33] показал следующее.

Растворимость углерода в феррохроме различного состава — трехкомпонентная система Fe-Cr-C при 1973 К (табл. 4) — описывается регрессионным уравнением

$$[C] \% = 66,31 - 24,87 d + 5,43 Z^Y - 122,89 \text{ tg } \alpha \quad (r = 0,999). \quad (11)$$

В ферросиликомарганце — четырехкомпонентной системе Fe-Si-Mn-C, включая две тройные системы Fe-Si-C и Mn-Si-C, всего 50 составов, содержание углерода при температуре 1733 К описывается в зависимости от интегральных параметров уравнением

$$[C] \% = 48,74 - 31,5 d + 7,25 Z^Y + 211,67 \text{ tg } \alpha \quad (r = 0,981). \quad (12)$$

Аналогичное уравнение получено для системы Fe-Si-Cr-C, включая тройную систему Fe-Si-C при температуре 1973 К:

$$[C] \% = 117,11 - 41,66 d + 2,68 Z^Y + 86,61 \text{ tg } \alpha \quad (r = 0,991). \quad (13)$$

Обобщающее уравнение (выборка 106 расплавов) для тройных систем Fe-Cr-C, Fe-Si-C, Mn-Si-C и четверных Fe-Si-Mn-C и Fe-Si-Cr-C с учетом изменения температуры может быть представлено в виде

$$[C] \% = 107,31 - 37,93 d + 5,19 Z^Y - 64,56 \text{ tg } \alpha - 0,00834 T \quad (r = 0,999). \quad (14)$$

Следует отметить, что в уравнениях (11)–(14) значения интегральных параметров рассчитаны с учетом содержания углерода в ферросплавах. Растворимость углерода в зависимости от интегральных параметров матрицы, т. е. без учета в составе сплавов углерода, также точно описывается уравнением

$$[C] \% = -78,4 + 23,45 d + 1,94 Z^Y + 45,63 \text{ tg } \alpha + 0,0063 T \quad (r = 0,948). \quad (15)$$

Это принципиально важное с методической точки зрения обстоятельство, подтверждающее работоспособность методологии физико-химического моделирования при разных вариантах кодирования информации о составе многокомпонентных расплавов и продуктов их затвердевания.

Самым распространенным методом расчета растворимости азота в многокомпонентных сплавах на основе железа, никеля и кобальта является метод Вагнера, основанный на применении параметров взаимодействия первого и второго порядка. Существенным недостатком этого метода является допущение о постоянстве ϵ_i^j при любых концентрациях легирующих компонентов.

Авторам работ [34–36] удалось добиться повышения точности расчетов растворимости азота в сплавах, заменив это грубое приближение вводом масштабных коэффициентов, учитывающих изменяющееся влияние на активность азота каждого из компонентов сплавов на основе железа и никеля. Тем не менее, теория и методы решения прикладных задач разработаны недостаточно, что затрудняет поиск ответа на ряд важных вопросов, связанных с оценкой влияния легирующих элементов и примесей на свойства сталей и сплавов.

Анализ приведенной в работах [35–37] экспериментальной информации о растворимости азота в многокомпонентных расплавах на основе железа с никелем, кобальтом, танталом, хромом, молибденом, марганцем, ванадием, ниобием, вольфрамом и другими элементами при различных их комбинаци-

Таблица 5. Растворимость азота в расплавах железа и параметры межатомного взаимодействия в них

Состав ¹ сплава, % мас	[N], %	$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y , e	tg α	T, К	$Z_{\text{ср.}}^N$, e
24 Cr-5,8 Ni-1,96 Mn-5,29 Mo-0,03 C	0,67	2,7919	1,9320	0,0835	2073	-2,2834
20,6 Cr-33,6 Ni-68 Mn-0,4 Si	0,169	2,8042	1,9122	0,0898	1904	-2,3839
19,7 Cr-29,6 Ni-1 Mn-1,5 Si-2,6 Mo-0,9 Nb-2 Cu	0,174	2,7933	1,9792	0,0895	1880	-2,3617
20,26 Cr-20,2 Ni-1,1 Mn-0,4 Si-3,9 Mo-4 Nb-4,5 W- 20,2 Co	0,262	2,8326	2,1407	0,0873	1835	-2,3808
6 Ni-25 Cr-2 Mn-5 Mo	0,371	2,8145	1,9407	0,0828	1973	-2,3100

¹ Остальное железо



Таблица 6. Экспериментальная и расчетная растворимость азота в сплавах железа при 1523 К и $P_{N_2} = 101,3$ кПа

Сплав	$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y , e	tg α	$[N]_{\text{эксп}}$, %	$[N]_{\text{расч}}$, %
X18H6	2,8261	1,6911	0,0849	0,435	0,441
X18H4	2,8264	1,6677	0,0845	0,435	0,438
X13H26	2,8243	1,7697	0,0903	0,420	0,303
X22H6	2,8263	1,7651	0,0840	0,645	0,533
X15Г14	2,8469	1,7952	0,0837	0,540	0,681
X18Г12	2,8443	1,8229	0,0831	0,785	0,710
X18Г16	2,8489	1,8765	0,0829	0,885	0,785
X18Г10Н4	2,8407	1,8359	0,0840	0,660	0,669
X18Г12Н4	2,8431	1,8638	0,0838	0,665	0,711

ях и концентрациях в расплавах позволил установить тесную связь растворимости азота с интегральными параметрами межатомного взаимодействия в расплавах. Растворимость азота в расплавах железа (выборка 132 расплава) в зависимости от параметров межатомного взаимодействия и температуры (данные для некоторых расплавов из этой выборки приведены в табл. 5) описываются уравнением

$$[N] \% = 33,088 - 10,348 d - 0,047 Z^Y - 45,318 \text{ tg } \alpha + 0,000205 T \quad (r = 0,936). \quad (16)$$

С такой же точностью растворимость азота для этой выборки экспериментальных данных в зависимости от среднего заряда азота в расплаве (Z_{cp}^N) и температуры описывается уравнением

$$[N] \% = 11,201 + 4,93 Z_{\text{cp}}^N + 0,000374 T \quad (r = 0,935). \quad (17)$$

При переходе от расплавов к продуктам их кристаллизации картина качественно не изменяется. Так, например, анализ приведенных в работе [38] данных о растворимости азота в аустените сложного состава (табл. 6) показал наличие ее связи с параметрами межатомного взаимодействия в виде уравнения

$$[N] \% = -13,478 + 5,50 d + 0,80 Z^Y - 35,37 \text{ tg } \alpha \quad (r = 0,934). \quad (18)$$

Сопоставление уравнений (16) и (18) показывает, что разработка подобных описательных моделей путем статистической обработки опытных данных на современной стадии развития теории физико-химического моделирования сохраняет основной не-

достаток корреляционного анализа при исследовании соотношений типа «состав-свойства»: в зависимости от индивидуальности выборки числовые коэффициенты при одних и тех же параметрах изменяются в широком диапазоне.

Растворимость азота в многокомпонентных расплавах на основе никеля [35, 39–41] (выборка 96 расплавов) описывается уравнением

$$[N] \% = 9,341 - 0,906 d - 0,705 Z^Y - 53,820 \text{ tg } \alpha - 0,00017 T. \quad (19)$$

Экспериментальные значения растворимости азота для части расплавов из этой выборки и параметры межатомного взаимодействия в них приведены в табл. 7.

Зависимость растворимости азота от его среднего заряда в расплавах никеля по сочетанию использованных параметров аналогична таковой для многокомпонентных расплавов на основе железа и описывается уравнением

$$[N] \% = 2,993 + 0,995 Z_{\text{cp}}^N - 0,00021 T. \quad (20)$$

Однако при этом следует обратить особое внимание на разный характер влияния температуры на растворимость азота в расплавах на основе железа и никеля ((17) и (20)).

Анализ растворимости азота в сплавах на основе кобальта [42] показал наличие ее связи с интегральными параметрами межатомного взаимодействия в виде уравнения

$$[N] \% = 39,843 - 13,044 d + 0,367 Z^Y - 386,01 \text{ tg } \alpha - 0,0000227 T \quad (r = 0,998). \quad (21)$$

Таблица 7. Параметры межатомного взаимодействия в многокомпонентных никелевых расплавах и растворимость в них азота

Состав ¹ сплава, % мас	[N], %	$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y , e	tg α	T, К	Z_{cp}^N , e
6,85 Fe–0,55 Ti	0,014	2,8332	1,2832	0,1034	1873	–2,5829
15 Cr–5,5 W–2,5 Nb–0,6 Al	0,044	2,8391	1,4924	0,0997	1873	–2,5313
15 Cr–6 Mo–11 W–2,5 Nb–0,6 Al	0,083	2,8524	1,7061	0,0961	1873	–2,4925
22 Cr–6 Mo–5,5 W–2,5 Nb–0,6 Al	0,161	2,8345	1,7665	0,0943	1873	–2,4494
19,5 Fe–21 Cr–9 Mo	0,167	2,8239	1,9430	0,0912	1873	–2,4099
8 Cr–12 Mo–11 W–5 Nb	0,067	2,8800	1,7120	0,0954	1773	–2,5165
8 Cr–12 Mo–11 W	0,027	2,8620	1,6024	0,0972	1773	–2,5198
22 Cr–12 Mo–11 W–5 Nb	0,470	2,8405	2,0185	0,0889	1773	–2,3774

¹ Остальное железо.



Таблица 8. Модельные параметры структуры некоторых металлических расплавов, исследованных в работе [43]

Состав расплава, % мас	$d \cdot 10^{-1}$, нм	$\text{tg } \alpha$	Z^Y , е
100 % Nb	3,287	0,0630	1,586
Fe + 58,6 V	2,937	0,0803	1,850
Fe + 78,6 V	2,968	0,0778	1,705
Fe + 41,5 V	2,914	0,0826	1,8108
Fe + 38,5 Nb	2,8274	0,0880	1,136
Fe + 60 Cr	2,8374	0,0748	1,998
Fe + 39,7Cr	2,8307	0,0793	1,92
Fe + 59,2 Mn	2,8907	0,0844	1,754
Fe + 8,2 Cr	2,826	0,0862	1,366
Fe + 17,7 Mn	2,8557	0,0869	1,494
Fe + 21,5 Ni	2,8285	0,0923	1,438
Fe + 59,6 Ni	2,8349	0,0999	1,507
100 % Ni	2,8611	0,108	0,926
100 % Cu	2,9284	0,118	0,847

Как и в предыдущем случае, влияние температуры на растворимость азота в этих сплавах отличается от характерного для сплавов железа. Рассмотрим причины этого явления.

При наличии химического взаимодействия между атомами реагентов температурная зависимость растворимости газа становится сложной. Если в результате этого взаимодействия газа с ионным или металлическим расплавом преобладают экзотермические процессы, то повышение температуры снижает растворимость. Наоборот, если преобладают эндотермические, то повышение температуры способствует увеличению растворимости газа.

При традиционном термодинамическом подходе к получению уравнения изотермы растворимости неметалла в зависимости от концентрации металла нужно располагать, согласно работе [25], данными о сродстве элементов друг к другу при определенной температуре, о парциальных энергиях Гиббса в зависимости от концентрации компонентов при растворении металлов и неметаллов в сплавах и о параметрах взаимодействия между их атомами. На-

личие такой информации в полном объеме для интересующих практику систем является во многих случаях проблематичным. В связи с вышеизложенным установление функциональных связей между коэффициентами уравнений изотерм экспериментально изученных растворимостей газов в металлических и солевых расплавах с одной стороны и параметрами межатомного взаимодействия с другой представляет несомненный научный и практический интерес.

В качестве одного из объектов исследования рассмотрим приведенную в работе [43] в графическом виде комплексную диаграмму политерм растворимости азота в чистых металлах и бинарных сплавах (некоторые из их составов приведены в табл. 8). Как видно из этой таблицы, с изменением состава сплавов происходит постепенное изменение растворимости азота в зависимости от температуры — от повышения его содержания у первой половины сплавов до понижения у второй. Эти результаты можно достаточно точно описать уравнением пучка прямых, пересекающихся в одной точке:

$$\lg K_N = a + b T, \quad (22)$$

в котором $a = -2,801$. Коэффициент b , как показал анализ, достаточно точно описывается уравнением

$$b = 0,671 d - 19,02 \text{ tg } \alpha - 0,089 \quad (r = 0,9), \quad (23)$$

что позволяет говорить о возможности использования этого уравнения для решения задач прогнозирования — с прикладной точки зрения, и более глубокого понимания механизма взаимодействия расплавов и растворяемых веществ — с теоретической.

До сих пор, судя по известной нам литературе, факт качественно разного влияния температуры на изменение растворимости газов не имел объяснения, опирающегося на результаты численных расчетов. В частности, для сплавов с сочетаниями модельных параметров, близким к характерным для никеля и меди, повышение температуры снижает растворимость в них азота, что объясняет, по нашему мнению, причину различия ее роли в уравнениях (16) и (19).

Таблица 9. Модельные параметры структуры и равновесные константы растворимости газа, рассчитанные по уравнению (24)

Состав расплава и газа, % мас	$d \cdot 10^{-1}$, нм	$\text{tg } \alpha$	Z^Y , е	$Z_{\text{газ}}^Y$, е	A	B	$K_N \cdot 10^6, T = 1100 \text{ K}$	$K_N \cdot 10^6, T = 1100 \text{ K} \text{ (24)}$
CsJ–LiJ				J ₂				
90–10	4,191	0,147	1,311		–3,871	2011,8	9074,51	8565,0
50–50	3,888	0,179	1,243	1,282	–3,865	1576,2	3694,73	3325,20
10–90	3,528	0,211	1,137		–3,642	636,31	863,29	949,020
KCl–BaCl ₂				Cl ₂				
80–20	3,563	0,163	1,123		–2,422	–2230,7	35,48	43,28
50–50	3,656	0,138	1,242	0,948	–1,911	–3098,6	18,73	18,80
32–68	3,693	0,126	1,284		–1,629	–3594,7	12,68	12,17
NaBr–KBr				Br ₂				
75–25	3,547	0,186	1,083		–3,067	–800,73	160,20	183,73
50–50	3,621	0,183	1,101	1,069	–3,236	–369,32	268,28	289,19
25–75	3,673	0,180	1,098		–3,324	–123,31	366,32	410,98

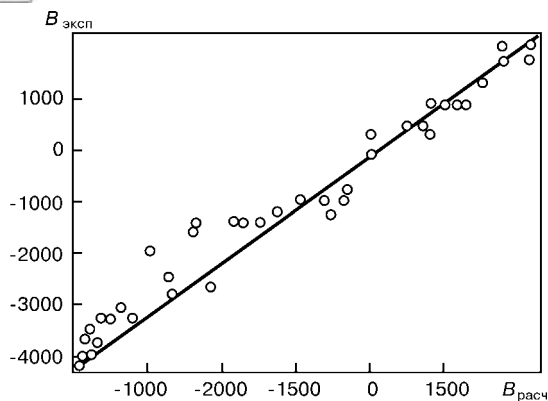


Рис. 2. Соотношение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (26) значений коэффициента B в уравнении (24)

Установлено, что методика подобных расчетов может быть эффективно использована при анализе влияния состава на свойства солевых систем и характеристики протекающих в них процессов при растворимости газов.

В частности известно, что коэффициенты A и B для уравнений равновесной константы растворимости газа (K_N) в солевых расплавах

$$\lg K_N = A + B/T \quad (24)$$

меняются в зависимости от химического состава солевого расплава и состава растворяемого газа-галогена [26]. Описанная выше методика расчета d , Z^Y и $\text{tg}\alpha$ использована для кодировки информации о составе реагентов — солевого расплава и растворяемого газа (табл. 9).

С целью отработки такой методики анализа нами проанализированы систематизированные в работе [44] экспериментальные данные о растворимости галогенов в расплавленных галогенидах. Установлено [45], что коэффициенты A и B в уравнении (24) могут быть выражены как функции рассчитанных по составу фаз модельных параметров:

$$A = 15,7868 - 3,7861 d - 35,6114 \text{tg } \alpha + 1,1255 Z_{\text{газ}}^Y; \quad (25)$$

$$B = -17035,7 + 6361,54 d - 14483,3 Z^Y + 9017,03 Z_{\text{газ}}^Y, \quad (26)$$

где d , $\text{tg}\alpha$, Z^Y — интегральные параметры солевого расплава, рассчитанные по физико-химической модели структуры разупорядоченных солевых расплавов [15], а $Z_{\text{газ}}^Y$ — химический эквивалент состава растворяемого газа.

На рис. 2 приведено соотношение между левой и правой частями уравнения (26), свидетельствующее о высоком уровне точности подобной аппроксимации опытных данных из работы [44].

Рассчитанные по формуле (24) при использовании выражений (25) и (26) равновесные константы растворимости газа хорошо согласуются с экспериментальными данными, а также с данными, рассчитанными по индивидуальным уравнениям для отдельных систем соль-газ, приведенных в ра-

боте [42]. Результаты сравнительного анализа представлены в табл. 9.

Особенностью обработанных данных является то, что температурные зависимости имеют различный характер (в одних случаях константа Генри растет, в других уменьшается). Эти результаты являются следствием различного сочетания параметров направленного межатоминого взаимодействия в структуре реагирующих фаз. Тем не менее, они хорошо описываются предложенной моделью (уравнениями (24)–(26)).

Использование физико-химической модели структуры разупорядоченных расплавов позволяет также с достаточно высокой степенью точности обобщить данные о термодинамических характеристиках процесса растворения газов в солевых расплавах.

Резюмируя результаты обстоятельных исследований реакций газов-галогенов с ионными расплавами, Ю. К. Делимарский сформулировал общий тезис: растворимость галоидов зависит от природы катионов расплава-растворителя, а также от природы самих галоидов [25, 26]. Очевидно, что этот тезис в общем виде справедлив по отношению к любым системам расплав — газ. Есть, на наш взгляд, все основания полагать, что сочетание уравнений (24)–(26) конкретизирует эти представления в форме, удобной для решения задач прогнозирования.

Необходимо подчеркнуть, что рассмотренные выше результаты невозможно получить другими, применявшимися до сих пор методами исследования закономерностей формирования электронной структуры и свойств солевых систем и растворения в них газов. В то же время на данной стадии исследования реализована наиболее упрощенная схема оперирования новыми физико-химическими критериями — статистический анализ с их помощью разносторонней экспериментальной информации о свойствах солевых расплавов. В таком анализе эти критерии по сути дела выполняют функции параметров «свертки» информации о составе, что позволяет сравнить между собой разнообразные по составу системы и существенно повысить точность в солевых расплавах описательных моделей.

Несмотря на качественно различающиеся объекты исследования (азот в металлических расплавах и галогены в солевых), новый научный итог проведенного анализа очевиден: различный характер изменения констант равновесия в зависимости от температуры и изотерм растворимости предопределен сочетанием модельных параметров электронной структуры реагентов, причем эта предопределенность не абстрактно декларируется, а выражается в виде конкретных количественных соотношений.

Полученные результаты создают благоприятные предпосылки для рассмотрения проблемы растворимости не только углерода и азота, но и их соединений. Рассмотрим информацию по этому вопросу, поскольку к проблеме примесей и газов в металлах она имеет прямое отношение.



Таблица 10. Интегральные параметры и произведение растворимости некоторых карбидов и нитридов в аустените

Система	$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y , e	tg α	T , К	-lg ПР [47]	- lg ПР _{расч}
NbN	2,3709	1,7566	0,0965	1473	2,88	3,60
BN	1,5811	0,9540	0,1640	1373	4,93	3,76
TiN	2,2769	1,4566	0,1075	1373	7,16	4,64
ZrN	2,4672	1,5851	0,1020	1273	8,02	6,40
ZrN	2,4672	1,5851	0,1020	1473	6,43	5,38
VN	2,2091	1,5720	0,1025	1473	2,27	2,77
TiC	2,0823	1,5162	0,1015	1473	2,43	1,43
ZrC	2,2705	1,6455	0,0960	1373	2,32	3,16
VC	2,0391	1,6322	0,0965	1373	0,19	0,83
NbC	2,2071	1,8183	0,0905	1273	2,78	2,23
TaC	2,2263	1,8759	0,0890	1273	2,59	2,20
TaC	2,2263	1,8759	0,0890	1373	2,19	1,69
TaN	2,3849	1,8138	0,0950	1373	3,24	4,03
CrN	2,1586	1,7044	0,0980	1373	1,56	2,13

На растворимость карбидов и нитридов в аустените влияет множество факторов, изучению роли которых посвящена специальная литература [4, 46–48]. Обобщение представительного экспериментального материала позволило ряду авторов описать эти результаты в виде уравнений для температурной зависимости произведений растворимости (ПР) типа

$$\lg [\%Me] [\%Э]^n = A/T + B. \quad (27)$$

Анализ экспериментальных данных по произведениям растворимости карбидов и нитридов, взятых из различных литературных источников и систематизированных в работе [47] (табл. 10), показал наличие их зависимости от интегральных модельных параметров d , Z^Y и tg α электронного строения тугоплавких соединений.

Так lg ПР карбидов и нитридов в аустените в интервале температур 1273... 1473 К описывается уравнением

$$\lg \text{ПР} = 21,204 + 0,0052 T - 12,6965 d + 4,430 Z^Y - 106,315 \text{tg } \alpha \quad (r = 0,9), \quad (28)$$

а в феррите уравнением

$$\lg \text{ПР} = - 187,103 + 0,0057 T - 34,632 d + 71,464 Z^Y + 1363,209 \text{tg } \alpha \quad (r = 0,98). \quad (29)$$

Авторы работы [49], обобщив большой объем опубликованных данных, отмечают, что существует более десятка различных уравнений растворимости для каждого карбида и нитрида и расхождения между ними весьма значительны. Соответственно ситуация существенно усложняется при наличии нескольких легирующих элементов и изменении соотношения между концентрациями углерода и азота. По их мнению следует также учитывать, что уравнения индивидуальной растворимости в виде выражения (27) относятся только к конкретному составу и не могут использоваться при химических составах карбонитридов, когда роль взаимодействия между их компонентами становится существенной. Конкретизируя эти общие тезисы на языке параметров теории физико-химического моделирования, логично попытаться связать изменение параметров A и B в выражении (27) с модельными параметрами типа Z^Y и d . С другой стороны, используя уравнения

Таблица 11. Химический состав некоторых хромомарганцевых сталей и их интегральные параметры

№ п/п	Содержание элементов, % мас				$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y , e	tg α	$T_{н.р.}$, °С
	Cr	Mn	C	N				
1	27,8	9,8	0,81	0,25	2,7458	1,9571	0,0827	1260
2	18,7	11,6	0,32	0,14	2,7987	1,8391	0,0837	1110
3	18,8	12,5	0,13	0,45	2,7989	1,8528	0,0839	985
4	18,2	12,2	0,29	0,28	2,7929	1,8399	0,0840	1110
5	22,4	12,9	0,18	0,56	2,7885	1,9163	0,0833	1095
6	21,3	11,5	0,05	0,26	2,7733	1,8850	0,0836	1220
7	24,5	14,5	0,31	0,78	2,7655	1,9660	0,0833	1180
8	24,4	13,5	0,63	0,29	2,7638	1,9555	0,0830	1260
9	15,0	13,5	0,10	0,13	2,8251	1,7929	0,0841	900
10	17,1	11,8	0,22	0,13	2,8099	1,8111	0,0839	1055

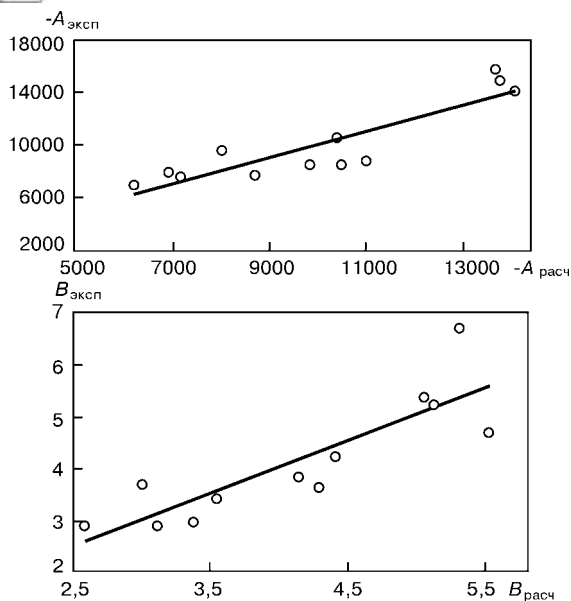


Рис. 3. Соотношение опытных [49] и рассчитанных по уравнениям (30), (31) коэффициентов A и B в уравнении (27)

(28) и (29), можно производить расчеты для случаев образования карбонитридов любого состава.

Учитывая противоречивость в большинстве случаев данных о коэффициентах A и B в уравнении (27), методом последовательных приближений на втором этапе исследований рассмотрели целесообразность выражения каждого из этих коэффициентов как функции модельных параметров взаимодействия. В результате при анализе растворимости в аустените карбидов и нитридов можно получить зависимости типа $A(B) = f(Z^Y, d, \text{tg } \alpha)$ с коэффициентами корреляции на уровне $r \geq 0,9$ (рис. 3), а обобщающие соотношения выглядят таким образом:

$$A = 15237 d - 13630 Z^Y + 66027 \text{tg } \alpha - 8166,85; \quad (30)$$

$$B = 42,25 - 4,77 d - 9,2 Z^Y - 126,3 \text{tg } \alpha. \quad (31)$$

Очевидно, что варьируя опытные данные о величинах A и B и согласовывая их с результатами расчетов по уравнениям (28) и (29), можно методом последовательных приближений подобрать более точные модели, однако решение этой задачи выходит за рамки данной статьи.

Обычно в сталях углерод, азот, кислород и водород присутствуют совместно как в виде твердых растворов, так и в виде карбидов, нитридов, оксидов и гидридов. Растворимостью этих соединений в сталях с образованием твердых растворов и их выделением из раствора регулируются свойства сталей. Для хромомарганцевых сталей с различным содержанием углерода и азота установлена связь температуры полного растворения карбидов и нитридов по данным работы [50] с интегральным размерным параметром d (табл. 11):

$$T_{н.р} = 13610,39 - 4482,83 d \quad (r = 0,925), \quad (32)$$

из чего следует, что с ростом d температура полного растворения карбидов и нитридов уменьшается.

1. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. — Л.: Химия, 1984. — 272 с.
2. Явойский В. И. Газы в ваннах сталеплавильных печей. — М.: Металлургиздат, 1952. — 244 с.
3. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. II. — М.: Металлургия, 1966. — 703 с.
4. Аверин В. В., Ревакин А. В. Азот в металлах. — М.: Металлургия, 1976. — 233 с.
5. Лузгин В. П., Явойский В. И. Газы в стали и качество металла. — М.: Металлургия, 1983. — 300 с.
6. Григорян В. Ф., Беляничков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1982. — 272 с.
7. Приходько Э. В. Методика определения параметров направленного межатоминого взаимодействия в молекулярных и кристаллических соединениях // Металлофизика и новейшие технологии. — 1995. — 17, № 11. — С. 54–62.
8. Приходько Э. В. Металлохимия многокомпонентных систем. — М.: Металлургия, 1995. — 320 с.
9. Приходько Э. В. О связи между параметрами межатоминого взаимодействия и характеристиками структуры расплавов // Расплавы. — 1990. — № 3. — С. 18–24.
10. Приходько Э. В. Теоретические основы физико-химических моделей структуры многокомпонентных материалов // Изв. АН СССР. Металлы. — 1991. — № 6. — С. 208–214.
11. Приходько Э. В., Петров А. Ф. Роль направленного межатоминого взаимодействия в формировании микронеоднородного строения металлических расплавов // Изв. вузов. Черн. металлургия, — 1995. — № 12. — С. 5–12.
12. Приходько Э. В., Петров А. Ф. Физико-химические критерии для оценки степени микронеоднородности металлических расплавов // Металлофизика и новейшие технологии. — 1998. — 20, № 7. — С. 64–74.
13. Приходько Э. В. Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов. — Киев.: Наук. думка, 1995. — 286 с.
14. Приходько Э. В. Комплексный критерий для оценки эффективности легирования многокомпонентных сталей и сплавов // Пробл. спец. электрометаллургии. Сообщение 1. — 1993. — № 4. — С. 82–90; Сообщение 2. — 1994. — № 1. — С. 82–87.
15. Prihodko E. V., Petrov A. F. Physico-chemical criteria for desposition of the composition effect on salt melt structure and properties // Functional Materials. — 2000. — N 1. — P. 108–113.
16. Приходько Э. В., Белькова А. И. Физико-химические критерии для оценки влияния микронеоднородности структуры оксидных расплавов на их свойства // Теория и практика металлургии. — 1998. — № 3. — С. 25–28.
17. Ивановский А. А., Медведева Н. И., Медведева Ю. Е. Первопринципные исследования стабильности и электронных свойств боридов металлов // Металлофизика и новейшие технологии. — 1999. — 21, № 12. — С. 19–33.
18. Prihodko E. V., Moroz V. F. The role of the atomic interaction directionality in formation of structures and properties of compounds // Functional Materials. — 2000. — N 4(2). — P. 867–892.
19. Некрасов Б. В. Основы общей химии. — М.: Химия, 1967. — Т. 2. — 399 с.
20. Полинг Л. Общая химия. — М.: Мир, 1974. — 838 с.
21. Пиментал Г., Спратли З. Как квантовая механика объясняет химическую связь. — М.: Мир, 1973. — 331 с.
22. Татевский В. М. Строение молекул. — М.: Химия, 1997. — 512 с.
23. Еришов Г. С., Позняк Л. А. Структурообразование и формирование свойств сталей и сплавов. — Киев.: Наук. думка, 1998. — 380 с.
24. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: Перевод с нем. — М.: Металлургия, 1980. — 712 с.
25. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов. — М.: Металлургия, 1978. — 248 с.
26. Делимарский Ю. К. Теоретические основы электролиза ионных расплавов. — М.: Металлургия, 1986. — 234 с.
27. Приходько Э. В., Тогобицкая Д. Н. Физико-химическое моделирование процессов межатоминого взаимодействия в металлургических расплавах // Вестник ПГТУ. — 1998. — Вып. № 7. — С. 72–83.
28. Тоуб М. Механизмы неорганических реакций. — М.: Мир, 1975. — 275 с.
29. Арсентьев П. П., Яковлев В. В. Крашенинников М. Г. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1988. — 511 с.



30. *Гаврилюк В. Г.* Распределение углерода в стали. — Киев.: Наук. думка, 1987. — 208 с.
31. *Температурная* зависимость коэффициентов активности углерода в многокомпонентных расплавах на основе железа / В. М. Соколов, Г. С. Теслер, Б. А. Попов, Л. А. Ковальчук // *Расплавы*. — 1987. — Т.1, вып.1. — С. 55-59.
32. *Лепинских Б. М., Востряков А. Я.* Растворение твердых фаз в металлургических расплавах. — М.: Наука, 1978. — 148 с.
33. *Петрушевский М. С., Гельд П. В.* К термодинамике насыщенных углеродом жидких ферросиликомарганца и ферросиликохрома // *Физико-химические основы производства стали*. — М.: Наука, 1968. — С. 42-49.
34. *Соколов В. М., Ковальчук Л. А.* О температурной зависимости растворимости азота в многокомпонентных расплавах на железной основе // *Изв. АН СССР. Металлы*. — 1986. — № 6. — С. 15-20.
35. *Расчет* температурной зависимости растворимости азота в никелевых сплавах / В. М. Соколов, Г. С. Теслер, Б. А. Попов, Л. А. Ковальчук // *Там же*. — 1987. — № 1. — С. 39-43.
36. *Соколов В. М., Ковальчук Л. А., Попов Б. А.* Об активности азота и серы в металлических расплавах // *Там же*. — 1989. — № 4. — С. 33-39.
37. *Растворимость* азота в жидком железе / А. Т. Свяжин, Г. М. Чурсин, А. Ф. Вишкарев, В. И. Явойский // *Там же*. — 1974. — № 5. — С. 25-35.
38. *Большов Л. А., Веревкин Ю. В., Гусева М. В.* Расчет растворимости азота в аустените сплавов Fe-Cr-Mn-Ni // *Там же*. — 1987. — № 5. — С. 146-151.
39. *О растворимости* азота в многокомпонентных расплавах на основе никеля / Л. А. Большов, А. Я. Стомахин, В. М. Соколов, В. Г. Тетерин // *Там же*. — 1984. — № 5. — С. 60-62.
40. *Стомахин А. Я., Байер П., Поляков А. Ю.* Растворимость азота в жидком никеле и сплавах никеля с хромом, молибденом и вольфрамом // *Там же*. — 1965. — № 4. — С. 37-45.
41. *Буцкий Е. В., Григорян В. А., Филиппов А. Ф.* Растворимость азота в многокомпонентных сплавах на основе никеля // *Изв. Вузов. Черная металлургия*. — 1975. — № 1. — С. 47-51.
42. *Об активности* азота и серы в металлических расплавах / В. М. Соколов, Л. А. Ковальчук, Б. А. Попов, Ю. В. Балковой // *Изв. АН СССР. Металлы*. — 1989. — № 4. — С. 33-39.
43. *Помарин Ю. М., Григоренко Г. М.* Стандартная энтропия газа — критерий оценки достоверности термодинамических констант растворимости газов в металлах и сплавах // *Пробл. спец. электрометаллургии*. — 1998. — № 2. — С. 45-51.
44. *Ивановский Л. Е., Некрасов В. Н.* Газы и ионные расплавы. — М.: Наука. — 1979. — 182 с.
45. *Кукса О. В., Приходько Э. В.* Методика расчета равновесных констант растворимости газа для галогенидных систем // *Расплавы*. — 2001. — № 3. — С. 75-80.
46. *Свидинович Н. А., Глыбин В. П., Свирко Л. К.* Взаимодействие компонентов в сплавах. — М.: Металлургия, 1989. — 158 с.
47. *Гольдштейн М. И., Попов В. В.* Растворимость фаз внедрения при термической обработке стали. — М.: Металлургия, 1989. — 200 с.
48. *Сидоренко М. Ф.* Теория и технология электроплавки стали. — М.: Металлургия. — 1985. — 270 с.
49. *Роль* ванадия в микролегированных сталях / Р. Легнеборг, Т. Сивецки, С. Заяц, Б. Хатчинсон. — Екатеринбург.: Изд. Уральского института металлов, 2001. — 107 с.
50. *Придаццев М. В., Талов Н. П., Левин Ф. Л.* Высокопрочные аустенитные стали. — М.: Металлургия, 1969. — 248 с.

Ин-т черной металлургии им. З. И. Некрасова
НАН Украины, Днепропетровск
Поступила 15.10.2003

В. А. Григоряну — 80

Исполнилось 80 лет замечательному человеку, ученому, педагогу профессору Вули Аршаковичу Григоряну. С момента окончания в 1948 г. Московского института стали и сплавов всю свою жизнь юбиляр трудится в родном институте. Профессор Григорян известен всем металлургам своими работами в области рафинирования стали, поколения металлургов ученых и инженеров воспитывались и воспитываются на замечательных учебниках, созданных под его руководством.

Любимое детище Вули Аршаковича — авторитетнейший в металлургическом мире журнал «Известия вузов. Черная Металлургия», главным редактором которого он является.

Родина высоко оценила труд В. А. Григоряна. Он — лауреат Государственной премии СССР, Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, награжден орденами Трудового Красного Знамени, Дружбы народов, Орденом Почета и многими медалями.

В свои семьдесят лет профессор Григорян полон новых идей, продолжает активную научно-исследовательскую и педагогическую работу.

Ученые ИЭС им. Е. О. Патона хорошо знают В. А. Григоряна, с его участием было проведено немало совместных работ. Спецэлектрометаллурги Института электросварки от всей души поздравляют любимого коллегу и желают ему доброго здоровья и успехов в его самоотверженном творческом труде.



Редколлегия