

Einfluß von Kobalt, Molybdän, Nickel, Vanadium und Wolfram auf die Aktivität des Kohlenstoffs in flüssigem Stahl mit höherem Kohlenstoffgehalt

Von

Toshisada MORI*, Kimio FUJIMURA* und Ikuro NODA*

(Received March 28, 1967)

Um den Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(X)} = (\partial \ln \gamma_C / \partial N_X)_{N_C}$ (X ist das Zusatzelement Kobalt, Molybdän, Nickel, Vanadium und Wolfram) bei Kohlenstoffgehalten zwischen 0.3~1.7 Gew. % C zu ermitteln, wurde die Konzentrationsänderung des Kohlenstoffs in flüssigen Fe-C-X Systemen unter der Atmosphäre eines Gasgemisches aus Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei 1550°C festgestellt. Die Verhältnisse der Partialdrücke p_{CO_2}/p_{CO} betragen 1.2×10^{-3} und 2.0×10^{-3} ($p_{CO} + p_{CO_2} = 1$ at.), die mit ca. 1 Gew. % C und ca. 0.7 Gew. % C im binären System Fe-C bei 1550°C im Gleichgewicht stehen.

Die folgenden Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(X)} = (\partial \ln \gamma_C / \partial N_X)_{N_C}$ ergaben sich aus dieser Untersuchung:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_{Co}}\right)_{N_C=0.031} = 2.5,$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_{Mo}}\right)_{N_C=0.032} = -4.1,$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_{Ni}}\right)_{N_C=0.043} = 3.0,$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_V}\right)_{N_C=0.034} = -11,$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_W}\right)_{N_C=0.030} = -4.6.$$

1. Einleitung

In den letzten Jahren sind viele Untersuchungen über die Aktivitäten und die Wechselwirkungen der verschiedenen Elemente in flüssigem Eisen durchgeführt worden, um die Eisenhüttenprozesse besser physikalisch-chemisch zu erfassen.

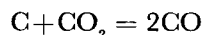
Insbesondere ist es eine der wichtigsten Aufgaben der metallurgischen Forschung, die Löslichkeit des Kohlenstoffs und damit die Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(X)}$ in Fe-C-X Lösungen, über das thermodynamische Verhalten des Kohlenstoffs, festzustellen.

* Institut für Metallurgie.

Über die Kohlenstoffaktivität in den an Kohlenstoff nicht gesättigten Fe-C-X Lösungen gibt es wegen der Schwierigkeit der Versuchsdurchführung aber nur wenige zuverlässige Untersuchungen.

Hierbei tritt besonders das Dreistoffsystem Fe-C-X mit verhältnismäßig hohem Kohlenstoffgehalt in den Vordergrund, wobei X die Elemente Kobalt, Molybdän, Nickel, Vanadium und Wolfram darstellt.

Betrachtet man eine kohlenstoffhaltige Schmelze im Gleichgewicht mit einem CO-CO₂ Hilfsgasgemisch, so läuft die folgende Reaktion ab:



wobei \underline{C} den in der Metallschmelze gelösten Kohlenstoff darstellt.

Die zugehörige Gleichgewichtskonstante ist gegeben durch

$$K = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{C}}}$$

Nach dieser Gleichung wird bei festem Verhältnis $p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2}$ die Kohlenstoffaktivität a_{C} konstant, da K bei gleichbleibender Temperatur ebenfalls konstant ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Änderung der Kohlenstoffkonzentration durch das Zusatzelement X unter konstantem chemischem Potential des Kohlenstoffs d.h. bei konstantem Verhältnis $p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2}$ bei 1550°C gemessen, und daraus wurden Wirkungsparameter bestimmt.

2. Versuchsdurchführung

2.1 Versuchsmaterial

Als Ausgangsmaterial wurde Reineisen aus dem basischen Elektroschmelzofen verwendet, und als Aufkohlungsstoff diente eine Eisen-Kohlenstoff Legierung (ca. 4.35 Gew. %C), die mit einem Hochfrequenzofen im Vakuum hergestellt wurde.

Als Zusatzelemente wurde Kobalt mit einer Reinheit von 99.5 Gew. %, Molybdän von 99.98 Gew. %, Vanadium von 99.7 Gew. % und Wolfram von 99 Gew. % respektiv verwendet, während für Nickel eine Eisen-Nickel Legierung mit ca. 27 % Ni, die wie bei der Eisen-Kohlenstoff Legierung im Hochfrequenzofen erschmolzen wurde, zur Anwendung kam.

2.2 CO-CO₂ Gasgemisch

Das Kohlenoxyd wurde durch das Reduktionsverfahren aus erhitzten Kohlepartikeln (1050°C) und Kohlendioxyd hergestellt. Das Schema der Gasreinigung zeigt Bild 1.

Zur Herstellung des CO-CO₂ Gasgemisches wurden die beiden Gase mit kon-

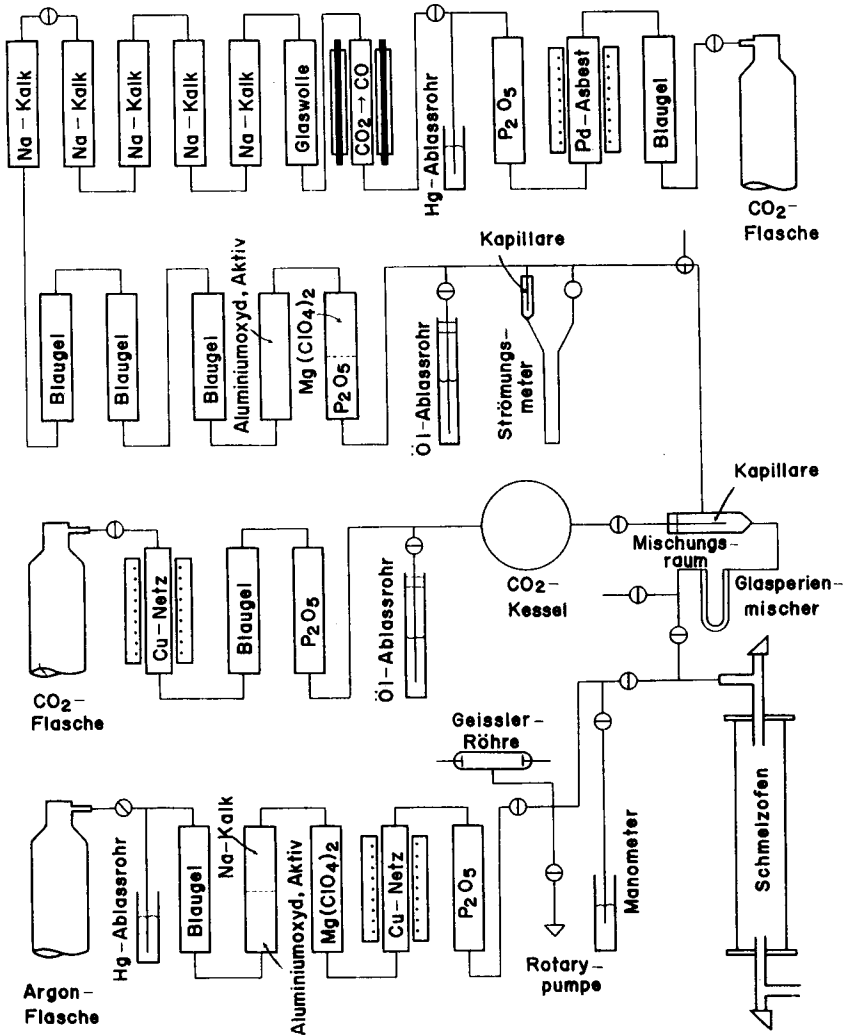


Bild 1. Schematische Darstellung der Versuchs- und Gasreinigungsanlage.

stanter Anströmgeschwindigkeit gemischt, wobei sich die Anströmgeschwindigkeit jedes Gases mit Hilfe eines Ölablassrohres und einer Kapillare regulieren ließ.

Das Verhältnis $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ ($p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ at.}$) des auf diese Weise hergestellten CO-CO₂ Gasmisches wurde mit der Gasanalyse nachgeprüft. Es ergab sich, daß im Bereich der Meßgenauigkeit die Werte mit denjenigen übereinstimmten, die aus der Anströmgeschwindigkeit bestimmt wurden.

Die Anströmgeschwindigkeit des Kohlenoxyds war in dieser Untersuchung ca. 300 cc/min. Das verwendete Verhältnis $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ war ca. 1.2×10^{-3} für das Fe-C-Ni System und ca. 2.0×10^{-3} für die Fe-C-Co, Mo, V und W Systeme.

2.3 Schmelzverlauf

1) Das System Fe-C-Ni

Um die Kohlenstoffkonzentration der mit dem CO-CO₂ Gasgemisch im Gleichgewicht stehenden Fe-C Lösung bei konstantem Kohlenstoffpotential zu ermitteln, wurden Fe-C Schmelzen unter der CO-CO₂ Gasatmosphäre ca. 4 Stunden bei $1550^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$ gehalten, wobei als Anfangskonzentration des Kohlenstoffs die vermuteten Werte¹⁾ gewählt wurden.

Bild 2 zeigt den hierbei verwendeten Magnesiumoxyd-Tiegel, der eine Bohrung zur Temperaturmessung

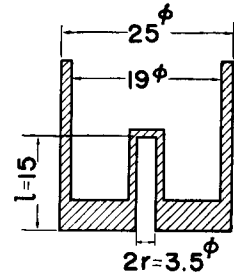


Bild 2. Magnesiumoxyd-Tiegel mit einer Bohrung zur Temperaturmessung.

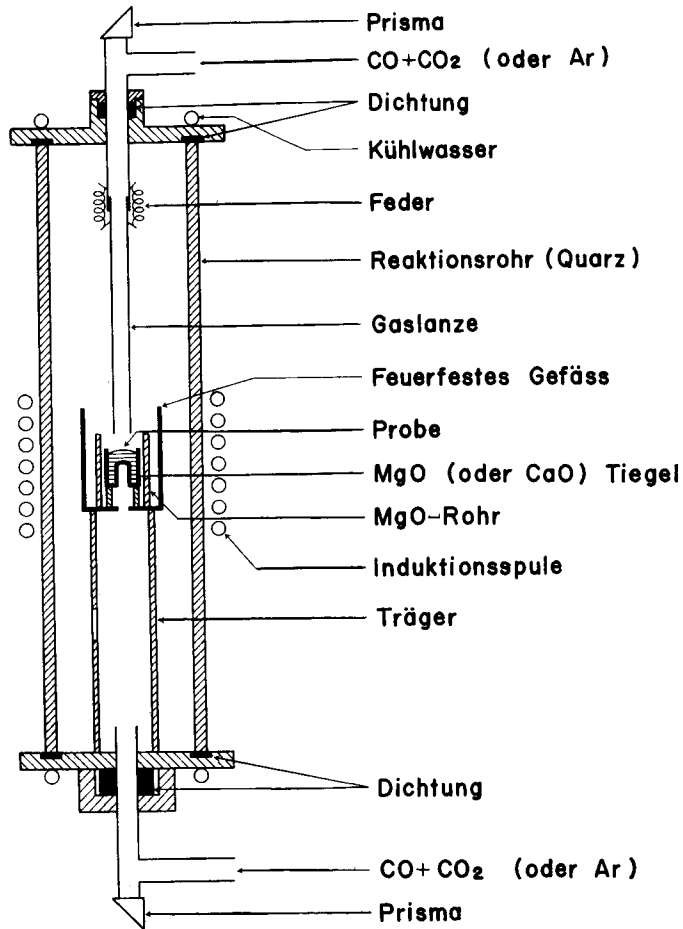


Bild 3. Schmelzofen.

besitzt. Die geschmolzenen Proben wurden schließlich mit gereinigtem Argon abgekühlt, und dann der Kohlenstoffbestimmung zugeführt.

Als Schmelzofen diente ein 10 KW/260 KHz-Induktionsofen. Die schematische Darstellung der Versuchsanlage und der Gasreinigungsanlage zeigt Bild 1.

Zum Schmelzen der Fe-C-Ni Legierungen wurde ebenfalls ein Magnesiumoxyd-Tiegel nach Bild 2 benutzt. Nach ca. 5 stündigem Kontakt zwischen dem Metallbad und der Gasatmosphäre bei 1550°C wurde die Metallproben zur Kohlenstoff- und Nickelbestimmung entnommen.

Den Schmelzofen zeigt Bild 3. Das Gewicht einer Metallprobe betrug bei den Fe-C und Fe-C-Ni Systeme ca. 30 g.

Ein guter Kontakt zwischen dem Metallbad und der Gasatmosphäre war von besonderer Wichtigkeit, damit die Gleichgewichtseinstellung störungsfrei vonstatten gehen konnte.

Um diesen guten Kontakt zu erhalten, wurde die Gaslanze weniger als 5 mm über der Oberfläche der Proben eingerichtet.

2) Die Systeme Fe-C-Co, Mo, V und W

Die Probenherstellung wurde wie bei den obenerwähnten Fe-C und Fe-C-Ni Systemen durchgeführt. Als Schmelztiegel kam jedoch ein Kalk-Tiegel mit einer Abmessung von $20 \times 22^{\phi} \times 16^{\phi}$ mm zur Anwendung.

Die Kontaktzeit zwischen dem Metallbad und der Gasatmosphäre betrug ca. 3 Stunden und das Gewicht einer Metallprobe war in diesen Systemen ca. 10 g.

2.4 Die Temperaturmessung

Zur Messung der Probentemperatur wurde ein optisches Pyrometer verwendet, wobei als der Gegenstand zur Temperaturmessung entweder die Bohrung des Tiegels (bei Fe-C-Ni) oder die Oberfläche der Metallprobe (bei Fe-C-Co, Mo, V und W) gewählt wurde.

Bei der optischen Pyrometrie kann die wahre Temperatur mittels der Wien-schen Formel ausgerechnet werden.

$$\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_a} = \frac{\lambda}{C_2} \ln(\epsilon \cdot \tau) \quad (1)$$

Hierbei bedeuten: T_t = die wahre Temperatur (°K) der Metallprobe, T_a = die am optischen Pyrometer abgelesene Temperatur (°K), $\lambda = 0.65 \mu$, $C_2 = 14380 \mu \cdot ^\circ\text{K}$, ϵ = Emissionsvermögen, τ = Durchlässigkeit.

In Formel (1) müssen das Emissionsvermögen ϵ und die Durchlässigkeit τ als bekannte Größen gegeben sein.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde die Durchlässigkeit τ des Prismas

mit Hilfe eines Photoelementes gemessen, wobei sich im Mittel ein Wert von $\tau = 0.91$ ergab.

Das Emissionsvermögen ϵ ist im allgemeinen von der Temperatur, der Zusammensetzung der Metallprobe, der verwendeten Wellenlänge und der Meßeinrichtung abhängig.

Aus diesem Grund mußte besonders darauf geachtet werden, daß bei der Bestimmung des ϵ -Wertes die gleichen Versuchsbedingungen wie bei den Gleichgewichtsschmelzen vorlagen.

Aus Tafel 1²⁾ ließ sich der ϵ -Wert der Bohrung im Magnesiumoxyd-Tiegel bestimmen, wobei der ϵ -Wert des Magnesiumoxyd-Tiegels als 0.36 angenommen wurde.

Tafel 1. Emissionsvermögen der Bohrung (l/r) zur Temperaturmessung (Emissionsvermögen der inneren Wand der Bohrung im MgO Tiegel: 0.36)

l/r	2	4	6	8	10
ϵ	0.787	0.935	0.980	0.994	0.998

Das Verhältnis l/r betrug im Mittel ca. 8.5, woraus sich als ϵ -Wert der Bohrung 0.996 ergab.

Bei der Temperaturmessung an der Metallprobenoberfläche ist es notwendig, die ϵ -Werte der verschiedenen Metallproben bei 1550°C festzulegen.

Zur Messung des Emissionsvermögens der Metallproben bei 1550°C wurden die Temperaturen an der Oberfläche der flüssigen Metallproben und an der Bohrung gleichzeitig mittels zweier optischer Pyrometer unter einer Argonatmosphäre unter Weglassung der Lanze gemessen.

Praktisch gemessene ϵ -Werte liegen nur wenige vor, doch wurde für flüssiges Reineisen von M.N. Dastur und N.A. Gokcen³⁾ 0.43 bei 1550°C, von K. Sano und H. Sakao⁴⁾ 0.38 und von T. Mori, K. Fujita und S. Iwasaki⁵⁾ 0.35~0.36 angegeben. Bei der vorliegenden Untersuchung betrug ein ϵ -Wert des flüssigen Reineisens bei ca. 1550°C im Mittel 0.39.

Als ϵ der Fe-C Lösung (bis zu 1.7 Gew. % C) wurde der Wert 0.39 benutzt, weil er dem ϵ -Wert des flüssigen Reineisens innerhalb der Meßgenauigkeit gleich war.

Für die Systeme Fe-C-Co, Fe-C-V und Fe-C-W wurden die Werte 0.39, 0.43 und 0.42 verwendet, während für das System Fe-C-Mo die Werte 0.39 (bis zu 10 Gew. % Mo), 0.38 (bei ca. 15 Gew. % Mo) und 0.37 (bei über 20 Gew. % Mo) zur Anwendung kamen.

Aus den gefundenen ϵ - und τ -Werten ließ sich die am optischen Pyrometer abgelesene Temperatur entsprechend der wahren Temperatur auf 1550°C festlegen.

3. Die Analyse

1) Kohlenstoffanalyse

Die Kohlenstoffbestimmung erfolgte nach der Verbrennung-Methode gemäß JIS G-1211⁶⁾.

2) Kobaltanalyse

Die Kobaltbestimmung erfolgte nach der Photometrie gemäß JIS G-1222⁷⁾.

3) Molybdänanalyse

Die Molybdänbestimmung erfolgte nach der Photometrie gemäß JIS G-1218⁸⁾.

4) Nickelanalyse

Die Nickelbestimmung erfolgte nach der Gewichtsanalyse gemäß JIS G-1216⁹⁾.

5) Vanadiumanalyse

Die Vanadiumbestimmung erfolgte nach der Oxydierung-Methode durch Überchlorsäure¹⁰⁾.

6) Wolframanalyse

Die Wolframbestimmung erfolgte nach der Hydrochinon-Photometrie¹¹⁾.

4. Versuchsergebnisse und ihre Erörterung

In den Tafeln 2, 3, 4, 5 und 6 sind die Versuchsergebnisse für die Fe-C und die Fe-C-X Lösungen bei 1550°C aufgeführt.

Tafel 2. Versuchsergebnisse für Fe-C und Fe-C-Ni Lösungen bei 1550°C.

Versuchsreihe I

Nr.	%C (berechnet)	%C (analysiert)	%Ni (analysiert)	N_C	N_{Ni}	$\lg N_C$
7	0.957	0.94 ₈	0	0.0426	0	-1.3706
8	1.049	0.96 ₁	0	0.0432	0	-1.3645
36	1.017	0.96 ₃	0	0.0433	0	-1.3635
9	1.010	0.97 ₇	3.41	0.0439	0.0314	-1.3537
10	0.972	0.74 ₂	15.96	0.0339	0.1489	-1.4698
11	0.886	0.74 ₅	28.12	0.0342	0.2638	-1.4660
12	0.575	0.41 ₆	50.08	0.0195	0.4808	-1.7100
13	0.670	0.49 ₇	24.70	0.0230	0.2335	-1.6383
14	0.830	0.69 ₈	12.41	0.0318	0.1158	-1.4967
15	0.199	0.18 ₇	68.17	0.0090	0.6661	-2.0458
16	0.765	0.71 ₃	9.42	0.0325	0.0877	-1.4881
17	0.650	0.54 ₁	24.23	0.0249	0.2287	-1.6038
18	0.320	0.26 ₀	51.01	0.0123	0.4928	-1.9101
19	0.305	0.19 ₈	88.05	0.0096	0.8686	-2.0177

N: Molenbruch

Tafel 3. Versuchsergebnisse für Fe-C und Fe-C-Mo Lösungen bei 1550°C.

Versuchsreihe 2

Nr.	%C (berechnet)	%C (analysiert)	%Mo (analysiert)	N_C	N_{Mo}	$\lg N_C$
72	0.648	0.67 ₆	0	0.0307	0	-1.513
78	0.715	0.70 ₅	0	0.0320	0	-1.495
70	0.726	0.84 ₅	12.9	0.0402	0.0769	-1.396
71	0.816	0.89 ₉	17.1	0.0435	0.1035	-1.362
74	0.725	0.73 ₈	5.26	0.0341	0.0305	-1.467
75	0.745	0.79 ₄	9.97	0.0374	0.0588	-1.427
76	0.778	0.77 ₆	4.81	0.0358	0.0278	-1.446
79	0.742	0.72 ₇	2.71	0.0333	0.0155	-1.478
85	1.098	1.04 ₂	25.2	0.0520	0.1573	-1.284
86	1.018	1.02 ₁	26.5	0.0512	0.1665	-1.291
87	0.946	0.89 ₅	17.1	0.0431	0.1084	-1.366
89	0.886	0.88 ₁	12.5	0.0418	0.0743	-1.379

N: Molenbruch

Tafel 4. Versuchsergebnisse für Fe-C-V Lösungen bei 1550°C.

Versuchsreihe 2

Nr.	%C (berechnet)	%C (analysiert)	%V (analysiert)	N_C	N_V	$\lg N_C$
80	1.053	1.14	5.19	0.0507	0.0544	-1.295
81	1.599	1.65	8.94	0.0718	0.0917	-1.144
82	0.879	0.93	2.52	0.0417	0.0267	-1.380
83	1.281	1.38	7.26	0.0607	0.0753	-1.217
90	1.201	1.16	4.43	0.0515	0.0464	-1.288
91	0.998	0.92	1.94	0.0413	0.0205	-1.384
92	1.449	1.30	6.18	0.0574	0.0643	-1.241
93	1.728	1.70	8.98	0.0738	0.0920	-1.132

N: Molenbruch

Tafel 5. Versuchsergebnisse für Fe-C und Fe-C-Co Lösungen bei 1550°C.

Versuchsreihe 3

Nr.	%C (berechnet)	%C (analysiert)	%Co (analysiert)	N_C	N_{Co}	$\lg N_C$
119	0.665	0.66	0	0.0300	0	-1.523
122	0.727	0.66	0	0.0300	0	-1.523
136	0.657	0.64	0	0.0291	0	-1.536
139	0.706	0.69	0	0.0313	0	-1.505
120	0.670	0.67	4.95	0.0305	0.0459	-1.516
121	0.468	0.57	9.83	0.0261	0.0917	-1.583
126	0.327	0.46	20.51	0.0213	0.1932	-1.672
129	0.670	0.60	4.91	0.0274	0.0457	-1.563
130	0.468	0.57	9.83	0.0261	0.0917	-1.583
135	0.326	0.42	19.96	0.0194	0.1883	-1.711
137	0.566	0.59	4.92	0.0269	0.0458	-1.570
141	0.596	0.57	10.06	0.0261	0.0939	-1.583
142	0.486	0.49	15.32	0.0226	0.1438	-1.647
143	0.534	0.54	14.84	0.0248	0.1390	-1.605
144	0.488	0.50	19.36	0.0231	0.1820	-1.637

N: Molenbruch

Tafel 6. Versuchsergebnisse für Fe-C-W Lösungen bei 1550°C.

Versuchsreihe 3

Nr.	%C (berechnet)	%C (analysiert)	%W (analysiert)	N_C	N_W	$\lg N_C$
123	0.706	0.70	5.01	0.0329	0.0154	-1.483
124	0.705	0.69	10.00	0.0336	0.0318	-1.474
131	0.737	0.75	20.05	0.0393	0.0686	-1.406
132	0.727	0.76	15.08	0.0383	0.0496	-1.417
134	0.667	0.67	5.01	0.0315	0.0154	-1.502
138	0.786	0.71	19.96	0.0372	0.0684	-1.430
140	0.777	0.73	14.92	0.0368	0.0491	-1.434
146	0.698	0.68	14.78	0.0343	0.0487	-1.465
147	0.726	0.71	20.15	0.0333	0.0691	-1.428

N: Molenbruch

Die Änderung der Kohlenstoffkonzentration in den flüssigen Fe-C-X Legierungen durch verschiedene Elemente bei 1550°C ist in Bild 4 für das System Fe-C-Ni, in Bild 5 für die Systeme Fe-C-Mo und Fe-C-V und in Bild 6 für die Systeme Fe-C-Co und Fe-C-W dargestellt.

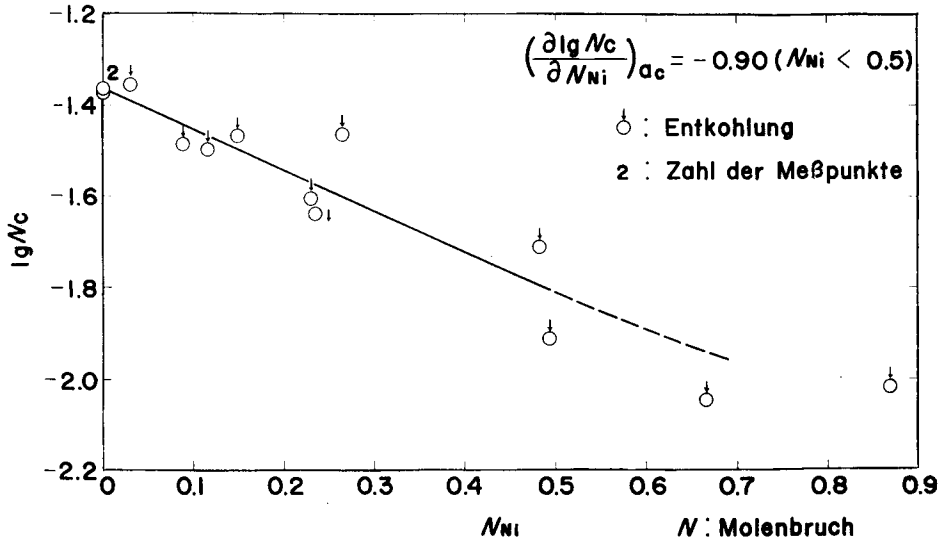


Bild 4. Zusammenhang zwischen $\lg N_C$ und N_{Ni} bei 1550°C.

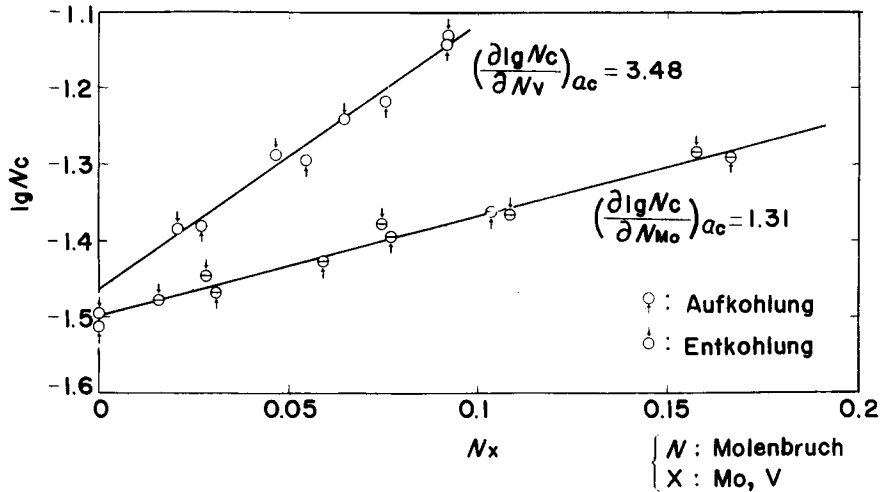


Bild 5. Zusammenhang zwischen $\lg N_C$ und N_{Mo} oder N_V bei 1550°C.

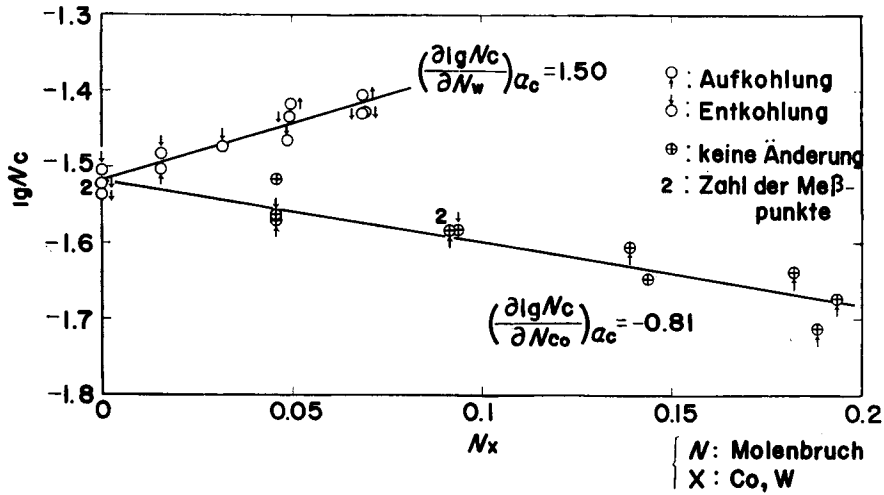


Bild 6. Zusammenhang zwischen $\lg N_C$ und N_{Co} oder N_W bei 1550°C.

Bei konstanter Temperatur und konstanter Kohlenstoffaktivität kann der Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(X)}$ in dem Fe-C-X System durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\epsilon_C^{(X)} = \left(\frac{\partial \ln \tau_c}{\partial N_X} \right)_{N_c} = -2.303 \left\{ 1 + 2.303 \left(\frac{\partial \lg \tau_c}{\partial N_C} \right)_{N_x} \cdot N_C \right\} \left(\frac{\partial \lg N_C}{\partial N_X} \right)_{a_c} \quad (2)$$

N_C, N_X = Molenbruch des Kohlenstoffs und des Zusatzelements X in der Dreistofflösung Fe-C-X

a_C, τ_c = Aktivität und Aktivitätskoeffizient des Kohlenstoffs in der Dreistofflösung Fe-C-X

Aus Gleichung (2) folgt für $N_X \rightarrow 0$:

$$\left(\frac{\partial \ln \tau_c}{\partial N_X} \right)_{N_c} = -2.303 \left\{ 1 + 2.303 \left(\frac{\partial \lg \tau_c'}{\partial N_C'} \right)_{N_x=0} \cdot N_C' \right\} \left(\frac{\partial \lg N_C}{\partial N_X} \right)_{a_c} \quad (3)$$

N_C' = Molenbruch des Kohlenstoffs in der Zweistofflösung Fe-C

τ_c' = Aktivitätskoeffizient des Kohlenstoffs in der Zweistofflösung Fe-C

Der Quotient $(\partial \lg \tau_c' / \partial N_C')_{N_x=0}$ in Gleichung (3) kann sich nach der von A. Rist und J. Chipman¹²⁾ angegebenen Formel (4) errechnen.

$$\lg \tau_c' = \frac{4350}{T} \{ 1 + 4 \times 10^{-4} (T - 1770) \} (1 - N_{Fe}^2) + \frac{1180}{T} - 0.87 \quad (4)$$

Daraus läßt sich $\lg \tau_c'$ bei 1550°C als Funktion von N_C' schreiben:

$$\lg \tau_c' = 2.437 (2N_C' - N_C'^2) - 0.223 \quad (5)$$

Der Quotient $(\partial \lg r_C' / \partial N_C')_{N_x=0}$ ergibt sich aus der Differentiation von Gleichung (5) nach N_C' :

$$\left(\frac{\partial \lg r_C'}{\partial N_C'} \right)_{N_x=0} = 4.874 (1 - N_C'). \quad (6)$$

Durch Einsetzen von N_C' , das die Kohlenstoffkonzentration in der Fe-C Lösung im Gleichgewicht mit der CO-CO₂ Gasatmosphäre bedeutet, wird der Quotient $(\partial \lg r_C' / \partial N_C')_{N_x=0}$ gegeben.

Der Quotient $(\partial \lg N_C / \partial N_x)_{a_c}$ in Gleichung (3) bedeutet die Tangente an die Kurve, die die Abhängigkeit des $\lg N_C$ von N_x gibt.

Aus den Bildern 4, 5 und 6 erscheint es, daß $\lg N_C$ eine lineare Funktion von N_x ist. Daher wurden aus den gemessenen Punkten Regressionsgeraden berechnet, wobei jedoch bei dem Zusatzelement Ni nur die Punkte im Bereich $N_{Ni} < 0.5$ benutzt wurden.

Da $\lg N_C$ bei $N_x=0$ gleich $\lg N_C'$ ist, konnten die folgenden N_C' -Werte für die verschiedenen Zusatzelemente aus den Bildern 4, 5 und 6 ermittelt werden:

$$\begin{aligned} N_{C'(N_{Co}=0)} &= 0.0305, & N_{C'(N_{Mo}=0)} &= 0.0318, \\ N_{C'(N_{Ni}=0)} &= 0.0432, & N_{C'(N_V=0)} &= 0.0343, \\ N_{C'(N_W=0)} &= 0.0303. \end{aligned}$$

Durch Einsetzen dieser N_C' -Werte in die Gleichung (5) konnten die folgenden Aktivitäten des Kohlenstoffs berechnet werden:

$$\begin{aligned} a_{C(Co)} &= 0.0255, & a_{C(Mo)} &= 0.0271, \\ a_{C(Ni)} &= 0.0415, & a_{C(V)} &= 0.0299, \\ a_{C(W)} &= 0.0258. \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der $(\partial \lg r_C' / \partial N_C')_{N_x=0}$ -Werte und der $(\partial \lg N_C / \partial N_x)_{a_c}$ -Werte in die Gleichung (3) wurden die verschiedenen Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(X)}$ berechnet:

$$\begin{aligned} \epsilon_C^{(Co)} &= 2.5, & \epsilon_C^{(Mo)} &= -4.1, \\ \epsilon_C^{(Ni)} &= 3.0, & \epsilon_C^{(V)} &= -11, \\ \epsilon_C^{(W)} &= -4.6. \end{aligned}$$

In Tafel 7 sind die $\epsilon_C^{(X)}$ -Werte der vorliegenden Untersuchung zusammen mit denen anderer Forscher angeführt.

Die Wirkungsparameter, die von T. Fuwa und J. Chipman¹³⁾ angegeben wurden, wurden im Kohlenstoffkonzentrationsbereich zwischen 0.1~0.3 Gew. % bei 1560°C gemessen. Die mit Sternchen *** bezeichneten Werte wurden aus dem

Tafel 7. $\epsilon_C^{(X)}$ -Werte bei den verschiedenen chemischen Potentialen des Kohlenstoffs.

Konzentration des Kohlenstoffs	$\epsilon_C^{(Co)}$	$\epsilon_C^{(Mo)}$	$\epsilon_C^{(Ni)}$	$\epsilon_C^{(V)}$	$\epsilon_C^{(W)}$	Bemerkung
verdünnt	2.9 ¹³⁾	-3.5 ¹³⁾	2.9 ¹³⁾	-8.0 ¹³⁾	-2.3 ¹³⁾	1560°C 0.1~0.3%C
höher	2.5	-4.1	3.0	-11	-4.6	vorliegende Arbeit 1550°C 0.3~1.7%C
gesättigt	* 1.31 ¹⁷⁾ *** 1.42 ¹⁹⁾	* -3.2 ¹⁵⁾ *** -3.1 ¹⁹⁾	* 2.70 ¹⁴⁾ **** 2.87 ¹⁸⁾ *** 2.84 ¹⁹⁾ 2.09 ¹⁷⁾	* -4.87 ¹⁶⁾ ** -6.1 ¹³⁾ *** -4.83 ¹⁹⁾	* -1.31 ¹⁵⁾ *** -3.1 ¹⁹⁾	1550°C * bezeichnet mit ● in Bild 7 ** 1560°C *** berechnet **** vermutet aus dem Bild im Schrifttum

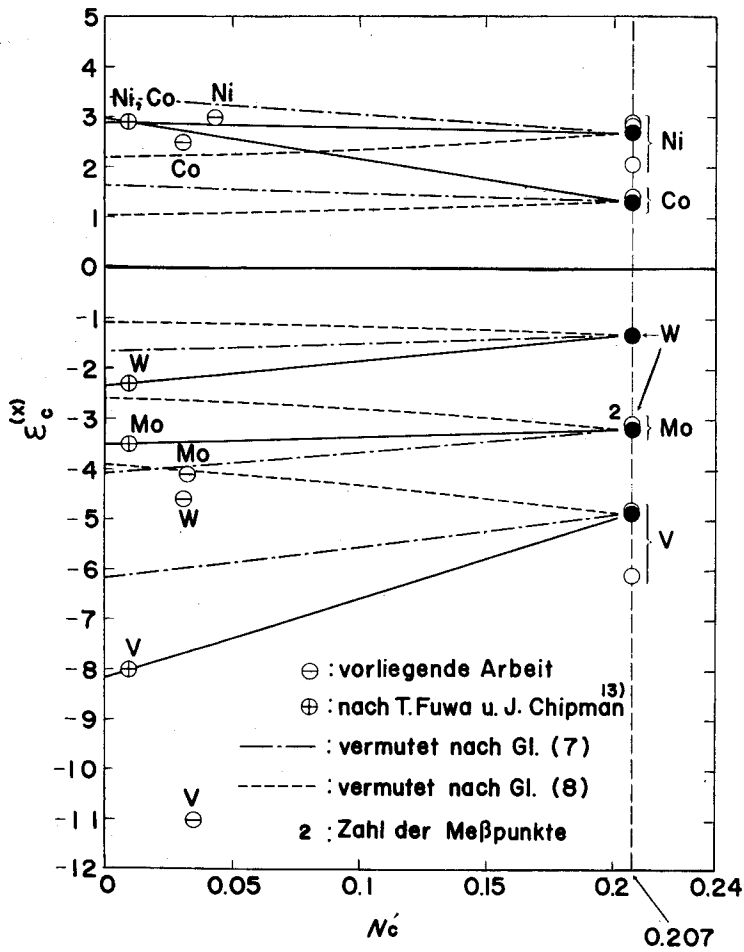


Bild 7. Zusammenhang zwischen $\epsilon_C^{(X)}$ und N_C' entsprechend dem chemischen Potential des Kohlenstoffs.

Quotient $(\partial \ln N_{\text{C(max)}}/\partial N_{\text{X}})_{a_{\text{C}-1}}$, der aus der Ordnungszahlabhängigkeit¹⁹⁾ des Quotienten $(\partial \ln N_{\text{C(max)}}/\partial N_{\text{X}})_{a_{\text{C}-1}}$ abgelesen wurde, berechnet, wozu man Gleichung (2) benutzen kann.

Bei der Umrechnung wurde -2.84 (gerechnet nach Gleichung (5) mit $N_{\text{C}'}=0.207$ bei 1550°C) als Koeffizient des Quotienten $(\partial \ln N_{\text{C(max)}}/\partial N_{\text{X}})_{a_{\text{C}-1}}$ in die Gleichung (2) eingesetzt.

Es wäre sehr interessant, die in Tafel 7 zusammengefaßten Werte bei der Abschätzung der Wirkungsparameter $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$ in den weiteren Kohlenstoffkonzentrationen miteinander zu vergleichen.

Die verschiedenen $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$ -Werte in Tafel 7 sind in Bild 7 wieder dargestellt. Die geraden Linien durch die Punkte ● und ⊕ zeigen eine lineare Abhängigkeit des $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$ von $N_{\text{C}'}$.

In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, daß im allgemeinen ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$ und $N_{\text{C}'}$ erwartet worden wäre.

In Bild 7 wurde $N_{\text{C}'}=0.207$ als die Kohlenstofflöslichkeit im reinen Eisen bei 1550°C angesehen und als $N_{\text{C}'}$ -Wert im verdünnten Bereich des Kohlenstoffs der Mittelwert von $0.1 \sim 0.3$ Gew. % C benutzt.

Es wäre bei der Erörterung des Zusammenhangs zwischen $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$ und $N_{\text{C}'}$ d.h. dem chemischen Potential des Kohlenstoffs nötig, die $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$ -Werte bei den verschiedenen chemischen Potentialen des Kohlenstoffs experimentell zu bestimmen. Wegen der Schwierigkeit der Versuchsdurchführung bei dem höheren chemischen Potential des Kohlenstoffs läßt sich außer im Bereich der Kohlenstoffsättigung der Zusammenhang zwischen $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$ und dem chemischen Potential des Kohlenstoffs nicht leicht ermitteln.

Zur Abschätzung der $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$ -Werte bei den verschiedenen chemischen Potentialen des Kohlenstoffs könnte man jedoch eine aus der statistischen Thermodynamik hergeleitete Formel verwenden.

Als Formeln dieser Art wurden die Gleichungen (7) und (8) von H. Wada und K. Saito²⁰⁾ angegeben.

$$\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})} = \left(\frac{\partial \ln r_{\text{C}}}{\partial N_{\text{X}}} \right)_{N_{\text{C}}} = \frac{1}{RT} (-W_{\text{FeC}} - W_{\text{FeX}} + W_{\text{XC}})(1 - N_{\text{C}'}) \quad (7)$$

Bei Gleichung (7) ist angenommen, daß für die Anordnung der Atome Fe, C und X das Kohlenstoffatom und das X-atom die Gitterplätze des Eisengitters (flächenzentriertes Raumgitter) besetzen würden, und W bedeutet „interchange energy“⁽²¹⁾ zwischen dem Metallpaar.

Für den Fall, daß nur der Kohlenstoff den Zwischengitterplatz des Eisengitters (flächenzentriertes Raumgitter) besetzt, folgt:

$$\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})} = \left(\frac{\partial \ln r_{\text{C}}}{\partial N_{\text{X}}} \right)_{N_{\text{C}}} = - \frac{1}{RT(1-N_{\text{C}'})} (W_{\text{FeC}} - W_{\text{XC}}) . \quad (8)$$

Wenn die verschiedene W-Werte in Gleichung (7) und (8) bekannt wären, könnte man aus den Gleichungen (7) und (8) die $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$ -Werte für beliebige $N_{\text{C}'}$ -Werte berechnen. Da es aber sehr schwer wäre, einen Wert für W theoretisch streng zu bestimmen, wurden die die W-Werte enthaltenden Glieder aus den $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$ -Werten (Punkte ● in Bild 7) abgeschätzt. Die vermuteten Linien sind ebenfalls in Bild 7 dargestellt.

Falls die die W-Werte enthaltenden Glieder unabhängig von der Kohlenstoffkonzentration wären, würde Gleichung (7) einen linearen Zusammenhang zwischen $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$ und $N_{\text{C}'}$ geben, während Gleichung (8) einen krummlinigen Zusammenhang darstellen würde.

Aber alle Kurven nach Gleichung (8) erscheinen im Konzentrationsbereich $N_{\text{C}'} < 0.207$ fast geradelinig.

Gemäß Bild 7 sind die $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{Co})}$, $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{Mo})}$ und $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{Ni})}$ -Werte der vorliegenden Untersuchung in der Nähe der geraden Linie durch die Punkte ● und ⊕, während $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{V})}$ und $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{W})}$ von der geraden Linie abweichen.

Aus der Periodizität der $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$ -Werte im periodischen System ist es wahrscheinlich, daß die $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{Mo})}$ - und $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{W})}$ -Werte beinahe gleich sind.

Bei Vanadium und Wolfram könnte man eine Kurve mit einem Minimum durch den Punkt ⊖ ziehen. Um aber die Abhängigkeit des $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$ von $N_{\text{C}'}$ genauer zu ermitteln, müßte man die Voraussetzung von willkürlich verteilten Atomen in der vorerwähnten statistischen Methode und die Bedeutung der „interchange energy“⁽²¹⁾ genauer erforschen.

5. Zusammenfassung

1) Die Änderung der Kohlenstoffkonzentration in der Fe-C-X Lösung durch das Zusatzelement X wurde mit einem CO-CO₂ Hilfgasgemisch bei 1550°C gemessen.

Die Aktivität des Kohlenstoffs nimmt bei einem Zusatz von Kobalt und Nickel zu, nimmt jedoch bei einem Zusatz von Molybdän, Vanadium und Wolfram ab.

2) Aus den Versuchsergebnissen ergaben sich die folgenden Wirkungsparameter $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$ bei 1550°C:

$$\left(\frac{\partial \ln r_{\text{C}}}{\partial N_{\text{Co}}} \right)_{N_{\text{C}}=0.031} = 2.5 ,$$

$$\left(\frac{\partial \ln r_{\text{C}}}{\partial N_{\text{Mo}}} \right)_{N_{\text{C}}=0.032} = -4.1 ,$$

$$\left(\frac{\partial \ln r_c}{\partial N_{Ni}}\right)_{N_c=0.043} = 3.0,$$

$$\left(\frac{\partial \ln r_c}{\partial N_v}\right)_{N_c=0.034} = -11,$$

$$\left(\frac{\partial \ln r_c}{\partial N_w}\right)_{N_c=0.030} = -4.6.$$

3) Die $\varepsilon_c^{(X)}$ -Werte für die verschiedenen chemischen Potentiale des Kohlenstoffs wurden mit den aus der statistischen Thermodynamik hergeleiteten $\varepsilon_c^{(X)}$ -Werten verglichen.

Die Verfasser danken Herrn Dipl.-Ing. Y. Hosoda, Herrn Dipl.-Ing. I. Sakurai und Herrn Dipl.-Ing. H. Okajima für ihre Hilfe bei der Ausführung dieser Untersuchung.

Schrifttum

- 1) The Japan Society for the Promotion of Science, The Sub-committee for Physical Chemistry of Steelmaking, The 19 th Committee, Third Division; Recommended Equilibrium Values for the Reactions $\underline{O} + \text{CO} = \text{CO}_2$, $\underline{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ and $\underline{C} + \underline{O} = \text{CO}$, (1960)
- 2) T. Miyauchi, T. Hayashi, M. Watanabe and K. Sugiyama; Ondosokutei narabini Jidoseigyo (Temperature measurement and Automatic control), revised edition, CORONA-SHA, p. 143 (1963)
- 3) M.N. Dastur and N.A. Gokcen; Trans. AIME., **185**, 665~667 (1949)
- 4) K. Sano and H. Sakao; Jap. Soc. for the Promotion of Science, The 19 th Committee, 3rd Div.-5834 (1960)
- 5) T. Mori, K. Fujita and S. Iwasaki; Suiyōkwai-Shi, **14**, 305~311 (1961)
- 6) JIS G-1211 (1958); Determination of Carbon in Iron and Steel
- 7) JIS G-1222 (1963); Determination of Cobalt in Iron and Steel
- 8) JIS G-1218 (1958); Determination of Molybdenum in Iron and Steel
- 9) JIS G-1216 (1958); Determination of Nickel in Iron and Steel
- 10) S. Wakamatsu; Chemical Analysis at Steelmaking Works (Doctor Thesis), 127~137 (1959)
- 11) Jap. Soc. for the Promotion of Science, The 19 th Committee; Tekko Kagaku Bunseki Zensho (Chemical Analysis for Iron and Steel), Nikkan Kogyo Shimbun-Sha, **5**, 135~137 (1963)
- 12) A. Rist and J. Chipman; Rev. Mét., **53**, 796~807 (1956)
- 13) T. Fuwa and J. Chipman; Trans. AIME., **215**, 708~716 (1959)
- 14) T. Mori, T. Ogasawara, H. Hasegawa and T. Yamada; Suiyōkwai-Shi, **14**, 387~392 (1963)
- 15) T. Mori, K. Aketa, H. Ono and H. Sugita; Tetsu-to-Hagané, **45**, 1429~1437 (1960)
- 16) T. Mori, K. Fujimura and H. Kanoshima; THIS MEMOIRS, **25**, 83~105 (1963)
- 17) E.T. Turkdogan and R.A. Hancock, S.L. Herlitz and J. Dentan; J. Iron and Steel Inst., **183**, 69~72 (1956)
- 18) K. Schichtel und E. Piwowarsky; Arch. Eisenhüttenwes., **3**, 139~147 (1929)
- 19) H. Schenck and M.G. Froberg; STEELMAKING The CHIPMAN CONFERENCE The M.I.T. Press., **95**~101 (1965)
- 20) H. Wada and K. Saito; J. Jap. Inst. Met., **25**, 159~163 (1961)
- 21) J.H. Hildebrand and R.L. Scott; Solubility of Non-Electrolyte. 3rd Ed., Reinhold, p. 144 (1950)