

Einfluß von Chrom, Kupfer und Zinn auf die Aktivität des Kohlenstoffs in flüssigem Stahl mit höherem Kohlenstoffgehalt

Von

Toshisada MORI*, Kimio FUJIMURA*, Hiroaki OKAJIMA*
und Akio YAMAUCHI*

(Received March 30, 1968)

Um die Kohlenstoffaktivität in Fe-C Lösungen und den Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(X)} = (\partial \ln r_C / \partial N_X)_{N_C}$ (X ist das Zusatzelement Chrom, Kupfer und Zinn) bei Kohlenstoffgehalten zwischen 0,4~1,4 Gew. %C zu bestimmen, wurde die Konzentration des Kohlenstoffs oder der Zusatzelemente in flüssigen Fe-C und Fe-C-X Systemen unter der Atmosphäre eines Gasgemisches aus Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei 1550°C gemessen.

Aus der vorliegenden Untersuchung ergaben sich die Abhängigkeit des Kohlenstoffaktivitätskoeffizienten von der Kohlenstoffkonzentration und die Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(X)} = (\partial \ln r_C / \partial N_X)_{N_C}$:

$$\log r_C' = 2.33 (2N_{C'} - N_{C'}^2) - 0.181,$$

$$\left(\frac{\partial \ln r_C}{\partial N_{Cr}} \right)_{N_C=0.032} = -3.9,$$

$$\left(\frac{\partial \ln r_C}{\partial N_{Cu}} \right)_{N_C=0.032} = 4.8,$$

$$\left(\frac{\partial \ln r_C}{\partial N_{Sn}} \right)_{N_C=0.032} = 9.8.$$

1. Einleitung

Um die physikalisch-chemischen Eigenschaften der flüssigen Eisenlegierungen besser zu erfassen, sind die Aktivitäten, die Aktivitätskoeffizienten oder die verschiedenen Wirkungsparameter der gelösten Elemente bestimmt worden. Diese Werte sind nicht nur für den Stahlerzeugungsbetrieb sehr wichtig, sondern dienen auch als Basis für die theoretischen Abschätzungen der thermodynamischen Eigenschaften der flüssigen Eisenlegierungen.

Unter der bisherigen Untersuchungen über das Dreistoffsystem Fe-C-X gibt es viele Versuche bei einer Kohlenstoffaktivität $a_C = 1$ (Standardzustand = Graphit), aber über die Kohlenstoffaktivität in den an Kohlenstoff nicht gesättigten Fe-C-X

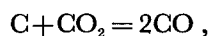
* Institut für Metallurgie

Lösungen gibt es wegen der Schwierigkeit der Versuchsdurchführung nur wenige zuverlässige Messungen. Daher ist es schwierig, die Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoff und dem Zusatzelement X im ganzen Konzentrationsbereich bis zur Sättigungskonzentration des Kohlenstoffs zu diskutieren.

Die Verfasser haben bereits früher die Versuchsergebnisse für die Zusatzelemente Kobalt, Molybdän, Nickel, Vanadium und Wolfram¹⁾ mitgeteilt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Kohlenstoffaktivität im Zweistoffsystem Fe-C und der Wirkungsparameter $\varepsilon_C^{(X)}$ im Dreistoffsystem Fe-C-X bei 1550°C behandelt, wobei X den Elementen Chrom, Kupfer und Zinn entspricht.

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:

$$K = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot a_C} .$$

Nach dieser Gleichung wird bei einem festen 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 wurden die Änderung der Kohlenstoffkonzentration durch das Zusatzelement X unter konstantem chemischem Potential des Kohlenstoffs, und die Kohlenstoffkonzentration im Zweistoffsystem Fe-C bei verschiedenen Werten von $p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2}$ bei 1550°C gemessen, und daraus die Wirkungsparameter $\varepsilon_C^{(X)}$ und die Kohlenstoffaktivität a_C im Zweistoffsystem Fe-C bestimmt.

2. Versuchsdurchführung

Der Versuch wurde grundsätzlich in der bereits früher beschriebenen Weise¹⁾ durchgeführt, weshalb im folgenden nur die Unterschiede angeführt werden sollen:

2.1 Versuchsmaterial

Als Ausgangsmaterial wurde Reineisen aus dem basischen Elektroschmelzofen verwendet, und als Aufkohlungsstoff diente eine Eisen-Kohlenstoff Legierung (ca. 5 Gew. % C), die mit einem Hochfrequenzofen im Vakuum hergestellt wurde.

Als Zusatzelemente wurden Chrom mit einer Reinheit von über 99,99 Gew. %, sauerstofffreies Reinstkupfer von 99,99 Gew. % und Zinn von über 99,9 Gew. % verwendet.

2.2 CO-CO₂ Gasmisch

Das verwendete Verhältnis $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ ($p_{\text{CO}}+p_{\text{CO}_2}=1$ at.) betrug für das Zweistoffsystem Fe-C ca. $1.2 \times 10^{-3} \sim 6.5 \times 10^{-3}$ und für die Dreistoffsystemen Fe-C-Cr, Fe-C-Cu und Fe-C-Sn ca. 2.1×10^{-3} .

2.3 Schmelzverlauf

1) Das Zweistoffsystem Fe-C

Um die Kohlenstoffkonzentration der mit dem CO-CO₂ Gasmisch im Gleichgewicht stehenden Fe-C Lösung bei konstantem Kohlenstoffpotential zu ermitteln, wurden die Fe-C Schmelzen bei $1550^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ unter der CO-CO₂ Gasatmosphäre gehalten, wobei die Haltezeit bei der Verwendung von Magnesiumoxydtiegel mit einer Bohrung zur Temperaturmessung ca. 4 bis 5 Stunden, bei der Verwendung von Kalktiegel ca. 3 Stunden betrug.

Als Anfangskonzentration des Kohlenstoffs wurden adgeschätzte Werte²⁾ verwendet.

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

Das Gewicht einer Metallprobe bei der Verwendung des Magnesiumoxydtiegels betrug ca. 30 g und bei der Verwendung des Kalktiegels ca. 10 g.

2) Die Dreistoffsysteme Fe-C-Cr, Fe-C-Cu und Fe-C-Sn

Die Schmelzen der Dreistoffsysteme Fe-C-X wurden bei $1550^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ ca. 3 Stunden unter der CO-CO₂ Gasatmosphäre gehalten, wobei jedoch nur der Kalktiegel zur Anwendung kam. Die Metallproben wurden nach der Abkühlung der Kohlenstoff- und Zusatzelementbestimmung zugeführt.

Das Gewicht einer Metallprobe betrug auch bei diesen Dreistoffsystemen ca. 10g.

Die Maximumkonzentrationen der Zusatzelemente waren 19 Gew. % Cr, 8.5 Gew. % Cu und 16 Gew. % Sn.

2.4 Die Temperaturmessung

Zur Messung der Proben temperatur wurde ein optisches Pyrometer, das mit einer Standardwolframbandlampe geeicht worden war, verwendet, wobei als Gegenstand der Temperaturmessung entweder die Bohrung des Tiegels (beim Magnesiumoxydtiegel) oder die Oberfläche der Metallprobe (beim Kalktiegel) gewählt wurde.

Die Durchlässigkeit τ des verwendeten Prismas betrug 0.91.

Das Emissionsvermögen ϵ der Bohrung des Magnesiumoxydtiegels wurde auf der beschriebenen Weise¹⁾ bestimmt. Im Falle des Kalktiegels wurde das Emi-

ssionsvermögen der Legierungen Fe-C, Fe-C-Cr, Fe-C-Cu und Fe-C-Sn auf Grund der eigenen Versuchsergebnisse bei ca. 1550°C zu 0.38 angenommen.

3. Die Analyse

1) Kohlenstoffanalyse

Die Kohlenstoffbestimmung erfolgte nach der Verbrennungsmethode gemäß JIS G-1211³⁾ oder nach der Automatisch-Coulomb-Titrieremethode, wobei der Apparat „Coulomatic C“ von Kokusai-Denki AG. benutzt wurde.

2) Chromanalyse

Die Chrombestimmung erfolgte nach der volumetrischen Oxydierungsmethode mit Überchlorsäure gemäß JIS G-1217.⁴⁾

3) Kupferanalyse

Die Kupferbestimmung erfolgte durch Photometrie gemäß JIS G-1219⁵⁾.

4) Zinnanalyse

Die Zinnbestimmung erfolgte nach der volumetrischen Methode gemäß JIS G-1226.⁶⁾

4. Versuchsergebnisse und ihre Erörterung

4.1 Kohlenstoffaktivität in der Fe-C Lösung

In Tafel 1 sind die Versuchsergebnisse für die Fe-C Lösung bei 1550°C aufgeführt, die teilweise bereits veröffentlicht worden sind¹⁾.

Die Aktivität des in den Eisenschmelzen gelösten Kohlenstoffs kann bei einer Kenntnis des Gleichgewichtszusammenhanges in der chemischen Gleichung:



als eine Funktion der Kohlenstoffkonzentration festgelegt werden.

Die Gleichgewichtskonstante K_T für die Gleichung (1) ist bei der Temperatur T°K durch die Beziehung

$$K_T = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{C}}} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot \varphi_{\text{C}} \cdot N_{\text{C}}'} \quad (2)$$

gegeben.

a_{C} = Aktivität des Kohlenstoffs in der Zweistofflösung Fe-C

φ_{C} = Aktivitätskoeffizient des Kohlenstoffs in der Zweistofflösung Fe-C bei dem Standardzustand der hinsichtlich Kohlenstoffs unendlich verdünnten Lösung

N_{C}' = Molenbruch des Kohlenstoffs in der Zweistofflösung Fe-C

Wenn die Gleichgewichtskennzahl K_T' durch

Tafel I. Versuchsergebnisse für die Fe-C Lösungen.
bei 1550°C ($p_{CO} + p_{CO_2} = 1$ at.)

| Nr. | p^2_{CO}/p_{CO_2} | %C (berechnet) | %C (analysiert) | N_C' (analysiert) | log K_T' | Tiegel |
|-----|---------------------|-------------------|--------------------|------------------------|------------|---------|
| 3 | 2.85×10^2 | 0.523 | 0.56 ₅ | 0.0275 | 3.972 | MgO |
| 4 | 2.85×10^2 | 0.439 | 0.43 ₄ | 0.0199 | 4.156 | MgO |
| 5 | 1.53×10^2 | 0.200 | 0.27 ₆ | 0.0127 | 4.081 | MgO |
| 6 | 1.52×10^2 | 0.319 | 0.26 ₆ | 0.0123 | 4.092 | MgO |
| 7 | 8.31×10^2 | 0.957 | 0.94 ₈ | 0.0426 | 4.290 | MgO |
| 8 | 8.31×10^2 | 1.049 | 0.96 ₁ | 0.0432 | 4.284 | MgO |
| 36 | 8.60×10^2 | 1.017 | 0.96 ₃ | 0.0433 | 4.298 | MgO |
| 72 | 4.74×10^2 | 0.648 | 0.67 ₆ | 0.0307 | 4.189 | CaO |
| 78 | 4.74×10^2 | 0.715 | 0.70 ₅ | 0.0320 | 4.171 | CaO |
| 119 | 4.98×10^2 | 0.665 | 0.66 | 0.0300 | 4.220 | CaO |
| 122 | 4.98×10^2 | 0.730 | 0.66 | 0.0300 | 4.220 | CaO |
| 136 | 4.98×10^2 | 0.657 | 0.64 | 0.0291 | 4.233 | CaO |
| 139 | 4.98×10^2 | 0.706 | 0.69 | 0.0313 | 4.202 | CaO |
| 167 | 4.74×10^2 | 0.700 | 0.71 | 0.0322 | 4.168 | CaO |
| 168 | 4.74×10^2 | 0.700 | 0.72 | 0.0326 | 4.163 | CaO |
| 169 | 4.74×10^2 | 0.700 | 0.74 | 0.0335 | 4.151 | CaO |
| 175 | 4.74×10^2 | 0.780 | 0.70 | 0.0317 | 4.175 | CaO |
| 176 | 4.74×10^2 | 0.700 | 0.74 | 0.0335 | 4.151 | CaO |
| 177 | 4.74×10^2 | 0.780 | 0.69 | 0.0313 | 4.180 | CaO |
| 178 | 4.74×10^2 | 0.760 | 0.68 | 0.0309 | 4.186 | CaO |
| 179 | 4.74×10^2 | 0.750 | 0.74 | 0.0335 | 4.151 | CaO |
| | $*1.6 \times 10^4$ | | 5.31 ⁷⁾ | 0.207 ⁷⁾ | *4.888 | Graphit |

N_C' : Molenbruch des Kohlenstoffs

K_T' : $p_{CO}^2/(p_{CO_2} \cdot N_C')$

* : berechnet aus den thermodynamischen Daten⁸⁾ für die Reaktion $C(\text{gr.}) + CO_2 = 2CO$
Nr. 167 bis 179 wurden für die Bestimmung der Gleichungen (25), (26) und (27) gebraucht.

$$K_T' = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} \cdot N_C'} \quad (3)$$

gegeben ist, erhält man aus den Gleichungen (2) and (3)

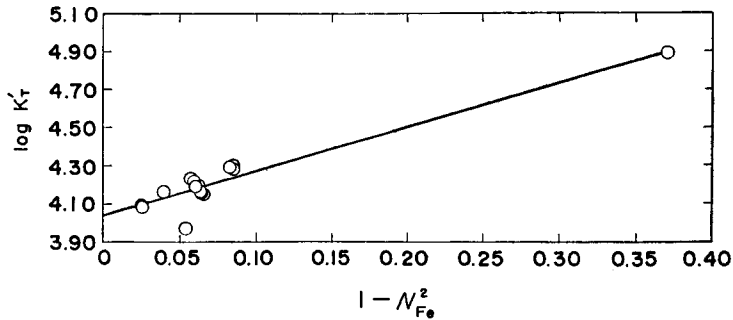
$$\log K_T' = \log K_T + \log \varphi_C \quad (4)$$

Aus den Meßergebnissen wurden die gemeinen Logarithmen der Kennzahl K_T' bei 1550°C berechnet (Tafel I) und gegen $1 - N_{Fe}^2$ aufgetragen (Bild 1).

Unter der Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen $\log K_T'$ und $1 - N_{Fe}^2$ ergab sich nach der Methode der kleinsten Quadrate die Gleichung

$$\log K_T' = 4.04 + 2.33 (1 - N_{Fe}^2) \quad (5)$$

Aus einem Vergleich der Gleichung (5) mit der Gleichung (4) folgt:

Bild 1. Abhängigkeit des $\log K_T'$ von $1 - N_{Fe}^2$ bei 1550°C

$$\log \varphi_C = 2.33 (1 - N_{Fe}^2), \quad (6)$$

und daraus

$$\log \varphi_C = 2.33 (2N_C' - N_C'^2). \quad (7)$$

Die Gleichung (7) zeigt die Abhängigkeit des $\log \varphi_C$ von der Kohlenstoffkonzentration N_C' bei 1550°C.

Für den Zusammenhang zwischen den Kohlenstoffaktivitätskoeffizienten r_C und φ_C gilt

$$\log (r_C'/r_C^0) = \log \varphi_C. \quad (8)$$

r_C' = Aktivitätskoeffizient des Kohlenstoffs in der Zweistofflösung Fe-C bei dem Standardzustand „reiner Graphit“ ($a_C = 1$)

r_C^0 = Aktivitätskoeffizient des unendlich verdünnten Kohlenstoffs ebenfalls bei dem Standardzustand „reiner Graphit“

Daher kann man aus den Gleichungen (7) and (8) den Wert von $\log r_C^0$ berechnen. Nach Einsetzen der Werte für $\log \varphi_C$ bei der Kohlenstoffsättigungskonzentration bei 1550°C ($N_C' = 0.207$) und $r_C' = 4.831 (1/0.207)$ in die Gleichung (8) ergibt sich:

$$\log r_C^0 = -0.181. \quad (9)$$

A. Rist und J. Chipman⁹⁾ hat die Beziehung

$$\log r_C^0 = 1180/T - 0.87 \quad (10)$$

vorgeschlagen, woraus sich für 1550°C der Wert

$$\log r_C^0 = -0.223 \quad (11)$$

ergibt.

Aus den Gleichungen (7), (8) und (9) folgt:

$$\log r_{C'} = 2.33(2N_{C'} - N_{C'}^2) - 0.181. \quad (12)$$

Wenn man in Hinblick auf die Versuchsgenauigkeit das quadratische Glied vernachlässigt, erhält man:

$$\log r_{C'} = -0.181 + 4.66N_{C'}. \quad (13)$$

Wegen der Bedeutung des Kohlenstoffs für die Stahlherstellung sind in der Vergangenheit zahlreiche Untersuchungen^{8)~12)} über seine Aktivität in flüssigen Eisenlösungen durchgeführt worden, doch gibt es nur wenige Untersuchungen^{13)~15)} bis zur Konzentration der Kohlenstoffsättigung.

Andererseits kann man einige Angaben¹⁶⁾¹⁷⁾ über die Kohlenstoffaktivität finden, die aus der statistischen Thermodynamik oder aus Überlegungen über die Aufstellung des Eisen- und des Kohlenstoffatoms in der Zweistofflösung Fe-C abgeleitet worden sind.

In den Bildern 2 und 3 wurden die Werte von $\log r_{C'}$ und a_C bei 1550°C aus den eigenen Versuchen und denen anderer Autoren gegen $N_{C'}$ aufgetragen.

Da die von A. Rist und J. Chipman,⁸⁾ Sjuj Czen-Czi, A. Ju. Polyakov und A.M. Samarin¹⁵⁾ gefundenen Kurven denen der vorliegenden Arbeit sehr ähnlich sind, sind sie in Bild 3 nicht dargestellt.

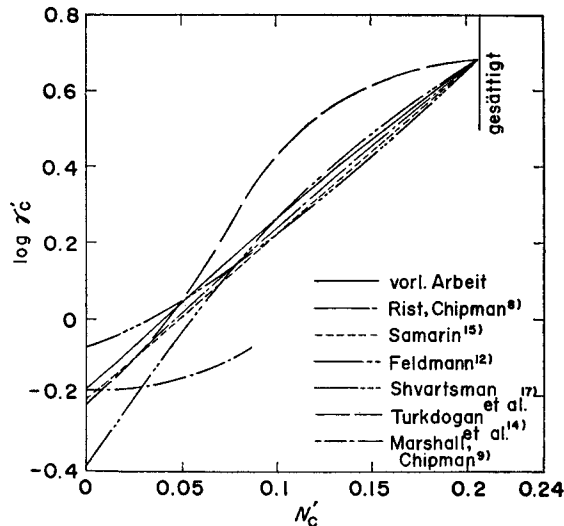


Bild 2. Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten des Kohlenstoffs ($\log r_{C'}$) von der Kohlenstoffkonzentration ($N_{C'}$) bei 1550°C

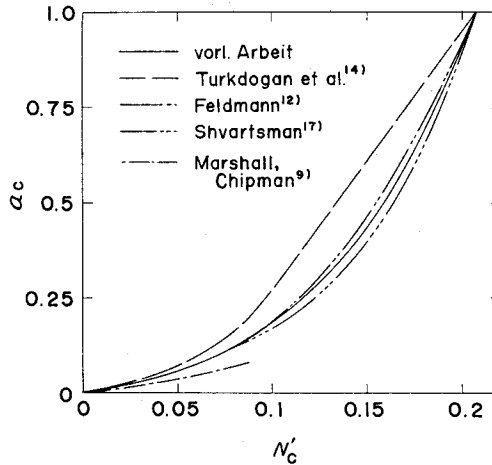


Bild 3. Kohlenstoffaktivität in Fe-C Lösung bei 1550°C

Von den verschiedenen Autoren wurden die folgenden Gleichungen für die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten des Kohlenstoffs r_C' von der Kohlenstoffkonzentration N_C' im Bereich bis zur Kohlenstoffsättigung angegeben.

A. Rist und J. Chipman⁹⁾:

$$\log r_C' = (4350/T)\{1 + 4 \times 10^{-4}(T - 1770)\}(1 - N_{Fe}^2) + 1180/T - 0.87 \quad (14)$$

für 1823°K,

$$\log r_C' = 2.437(2N_C' - N_C'^2) - 0.223. \quad (15)$$

Sjuj Czen-Czi, A. Ju. Polyakov und A.M. Samarin¹⁵⁾:

$$\log r_C' = -0.21 + 4.30N_C'. \quad (16)$$

U. Feldmann¹²⁾:

$$\log r_C' = N_{Fe}^2[\{(7120/T) + 3.21\}N_C' - 1.6 \times 10^{-4}T - 0.0993] \quad (17)$$

für 1823°K,

$$\log r_C' = (1 - N_C')^2(7.12N_C' - 0.3910). \quad (18)$$

L.A. Shvartsman und I.A. Tomilin¹⁷⁾:

$$\varphi_C = 1/(1 - 5N_C') \quad (N_C' \leq 0.1) \quad (19)$$

$$\varphi_C = 1/\{1 - (5.92 - 9.2N_C')N_C'\} \quad (N_C' > 0.1) \quad (20)$$

$$\log(r_C'/\varphi_C) = \log r_C^0 = 2400/T - 1.393. \quad (21)$$

In der Originalarbeit wurden statt φ_C und r_C' die Symbole f_C' und f_C gebraucht.

Aus Bild 2 ergibt sich, daß die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit denen von A. Rist und J. Chipman⁸⁾ und A.M. Samarin et al.¹⁵⁾ im Bereich bis zur Kohlenstoffsättigung übereinstimmen.

Die Kurve von L.A. Shvartsman et al.¹⁷⁾ zeigt im Bereich $N_C' > 0.08$ und die Kurve von E.T. Turkdogan et al.¹⁴⁾ im Bereich $N_C' < 0.04$ eine Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen.

Die Kurve von S.Marshall und J. Chipman⁹⁾, die von den Verfassern aus ihren Versuchsergebnissen und dem Wert¹⁸⁾ von p_{CO}^2/p_{CO_2} im Gleichgewicht mit Graphit bei 1550°C berechnet wurde, verläuft niedriger als die übrigen Kurven.

Bild 4 zeigt die Abhängigkeit des Wirkungsparameters $\varepsilon_C^{(C)}$ von der Kohlenstoffkonzentration gemäß den Gleichungen (12), (15), (16) und (18).

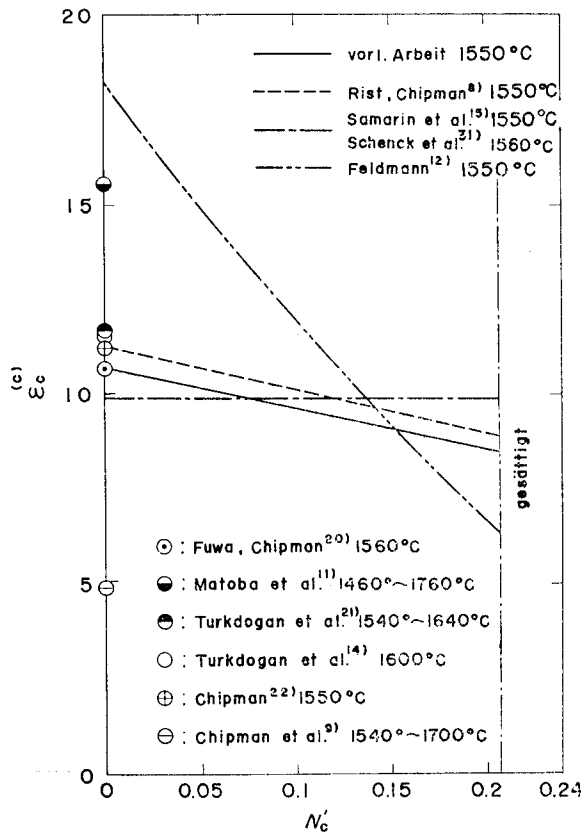


Bild 4. Vergleich der Kohlenstoffkonzentrationsabhängigkeit der Wirkungsparameter $\varepsilon_C^{(C)}$

Der Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(C)}$ läßt sich nach der folgenden Beziehung auf den Wirkungsparameter $e_C^{(C)}$ umrechnen:

$$2.303 e_C^{(C)} = \epsilon_C^{(C)} \left(\frac{100}{M_C} \cdot M_{Fe} \right) / \left\{ \left(\frac{\%C}{M_C} \right) + \left(\frac{100 - \%C}{M_{Fe}} \right) \right\}^2 - \left(\frac{1}{M_C} - \frac{1}{M_{Fe}} \right) / \left\{ \left(\frac{\%C}{M_C} \right) + \left(\frac{100 - \%C}{M_{Fe}} \right) \right\}. \quad (22)$$

M_C, M_{Fe} = Atomgewicht des Kohlenstoffs und Eisens

Der Wirkungsparameter $e_C^{(C)}$ wurde ebenfalls gegen die Gewichtskonzentration des Kohlenstoffs aufgetragen (Bild 5).

Zum Vergleich wurden die im Bereich des verdünnten Kohlenstoffs gefundenen Wirkungsparameter $e_C^{(C)}$ ebenfalls in Bild 5 bei Gew. $\%C=0$ eingetragen, und die hieraus umgerechneten Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(C)}$ in Bild 4 dargestellt; der Wert von E.T. Turkdogan et al.¹⁴⁾ zeigt jedoch den originalen Wert.

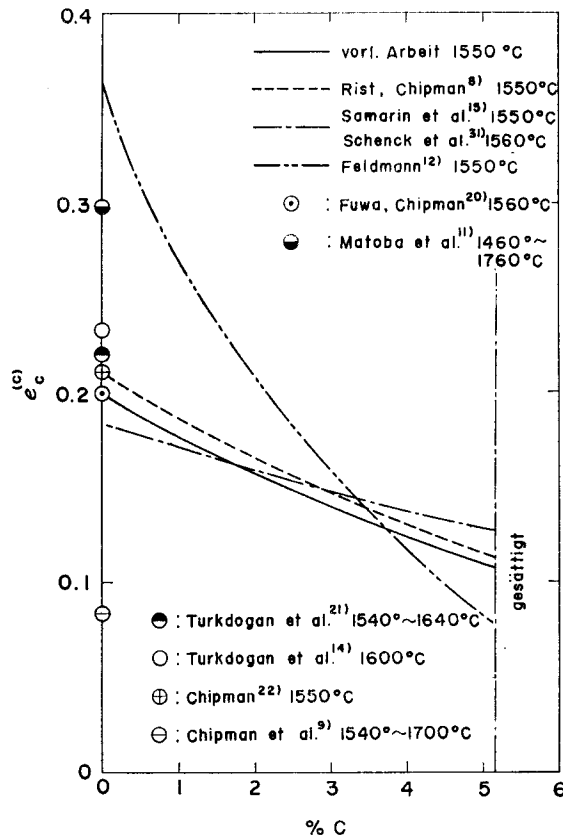


Bild 5. Vergleich der Kohlenstoffkonzentrationsabhängigkeit der Wirkungsparameter $e_C^{(C)}$

Aus den beiden Bildern läßt sich erkennen, daß die Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(C)}$ und $e_C^{(C)}$ eine deutlich abfallende Tendenz (allgemein in Bild 5) oder eventuell eine gleichbleibende Tendenz (Bild 4) mit steigender Kohlenstoffkonzentration aufweisen. Gleichzeitig kann man die Werte der Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(C)}$ und $e_C^{(C)}$ für verschiedene Kohlenstoffkonzentrationen bis zur Kohlenstoffsättigung ablesen.

E.T. Turkdogan et al.¹⁴⁾ haben ein Bild der Abhängigkeit des $\log r_C'$ von N_C' angegeben, woraus die Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(C)}$ und $e_C^{(C)}$ im Bereich bis zur Kohlenstoffsättigung berechnet werden können; wegen der Ungenauigkeit der aus dem Bild von E.T. Turkdogan et al.¹⁴⁾ abgelesenen Werte sind die entsprechende Kurve aber nicht dargestellt.

4.2 Die Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(Cr)}$, $\epsilon_C^{(Cu)}$ und $\epsilon_C^{(Sn)}$

In den Tafeln 2,3 und 4 sind die Versuchsergebnisse für die Fe-C-Cr, Fe-C-Cu und Fe-C-Sn Lösungen bei 1550°C aufgeführt.

Die Änderung der Kohlenstoffkonzentration durch Zusatzelemente bei 1550°C ist in Bild 6 für die Systeme Fe-C-Cr und Fe-C-Sn und in Bild 7 für das System Fe-C-Cu dargestellt.

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

$$\epsilon_C^{(X)} = (\partial \ln r_C / \partial N_X)_{N_C} = -2.303 \{ 1 + 2.303 (\partial \log r_C / \partial N_C)_{N_X} \cdot N_C \} (\partial \log N_C / \partial N_X)_{a_C} \quad (23)$$

Tafel 2. Versuchsergebnisse für die Fe-C-Cr Lösungen bei 1550°C.

| Nr. | %C (berechnet) | %C (analysiert) | %Cr (analysiert) | N_C | N_{Cr} | $\log N_C$ |
|-----|-------------------|--------------------|---------------------|--------|----------|------------|
| 171 | 0.900 | 0.88 | 4.79 | 0.0395 | 0.0497 | -1.403 |
| 203 | 0.800 | 0.78 | 4.78 | 0.0351 | 0.0497 | -1.455 |
| 207 | 0.700 | 0.74 | 4.77 | 0.0334 | 0.0497 | -1.476 |
| 208 | 0.800 | 0.85 | 9.72 | 0.0381 | 0.1005 | -1.419 |
| 209 | 0.880 | 0.91 | 9.55 | 0.0407 | 0.0986 | -1.390 |
| 210 | 0.900 | 1.12 | 14.2 | 0.0495 | 0.1450 | -1.305 |
| 218 | 1.303 | 1.16 | 14.4 | 0.0512 | 0.1469 | -1.291 |
| 219 | 1.019 | 0.98 | 9.74 | 0.0437 | 0.1003 | -1.360 |
| 220 | 1.300 | 1.29 | 19.0 | 0.0565 | 0.1923 | -1.248 |
| 222 | 1.500 | 1.36 | 18.9 | 0.0595 | 0.1908 | -1.225 |
| 223 | 1.200 | 1.27 | 18.9 | 0.0557 | 0.1914 | -1.254 |

N: Molenbruch

Tafel 3. Versuchsergebnisse für die Fe-C-Cu Lösungen bei 1550°C.

| Nr. | %C (berechnet) | %C (analysiert) | %Cu (analysiert) | N_C | N_{Cu} | $\log N_C$ |
|-----|-------------------|--------------------|---------------------|--------|----------|------------|
| 172 | 0.700 | 0.68 | 1.44 | 0.0309 | 0.0124 | -1.510 |
| 173 | 0.600 | 0.67 | 3.56 | 0.0305 | 0.0307 | -1.516 |
| 187 | 0.700 | 0.68 | 2.07 | 0.0309 | 0.0178 | -1.510 |
| 188 | 0.601 | 0.63 | 2.92 | 0.0287 | 0.0252 | -1.542 |
| 191 | 0.652 | 0.64 | 1.44 | 0.0291 | 0.0124 | -1.536 |
| 192 | 0.697 | 0.66 | 3.78 | 0.0301 | 0.0326 | -1.521 |
| 198 | 0.628 | 0.66 | 2.05 | 0.0300 | 0.0176 | -1.523 |
| 199 | 0.696 | 0.68 | 2.88 | 0.0310 | 0.0248 | -1.509 |
| 205 | 0.638 | 0.66 | 1.46 | 0.0300 | 0.0126 | -1.523 |
| 206 | 0.630 | 0.67 | 2.83 | 0.0305 | 0.0244 | -1.516 |
| 211 | 0.550 | 0.56 | 5.55 | 0.0257 | 0.0481 | -1.590 |
| 212 | 0.500 | 0.52 | 8.45 | 0.0240 | 0.0736 | -1.620 |
| 213 | 0.639 | 0.60 | 8.29 | 0.0276 | 0.0720 | -1.559 |
| 214 | 0.648 | 0.61 | 5.22 | 0.0279 | 0.0452 | -1.554 |
| 215 | 0.500 | 0.52 | 7.07 | 0.0239 | 0.0615 | -1.622 |
| 216 | 0.550 | 0.57 | 5.63 | 0.0261 | 0.0488 | -1.583 |

N: Molenbruch

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

| Nr. | %C (berechnet) | %C (analysiert) | %Sn (analysiert) | N_C | N_{Sn} | $\log N_C$ |
|-----|-------------------|--------------------|---------------------|--------|----------|------------|
| 184 | 0.620 | 0.59 | 3.83 | 0.0274 | 0.0184 | -1.562 |
| 185 | 0.610 | 0.55 | 6.71 | 0.0260 | 0.0321 | -1.585 |
| 189 | 0.500 | 0.50 | 7.23 | 0.0237 | 0.0347 | -1.625 |
| 190 | 0.350 | 0.48 | 7.19 | 0.0228 | 0.0345 | -1.642 |
| 193 | 0.480 | 0.48 | 10.2 | 0.0232 | 0.0498 | -1.635 |
| 194 | 0.340 | 0.42 | 10.8 | 0.0204 | 0.0530 | -1.690 |
| 196 | 0.320 | 0.37 | 15.6 | 0.0185 | 0.0788 | -1.733 |
| 202 | 0.500 | 0.44 | 11.1 | 0.0214 | 0.0546 | -1.670 |
| 224 | 0.400 | 0.38 | 15.2 | 0.0189 | 0.0766 | -1.724 |
| 225 | 0.560 | 0.58 | 3.67 | 0.0269 | 0.0172 | -1.570 |

N: Molenbruch

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

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

Aus der Gleichung (23) folgt für $N_X \rightarrow 0$:

$$\left(\frac{\partial \ln r_C}{\partial N_X}\right)_{N_C} = -2.303\{1 + 2.303(\frac{\partial \log r_C'}{\partial N_C'})_{N_X=0} \cdot N_C'\} \left(\frac{\partial \log N_C}{\partial N_X}\right)_{a_C} \quad (24)$$

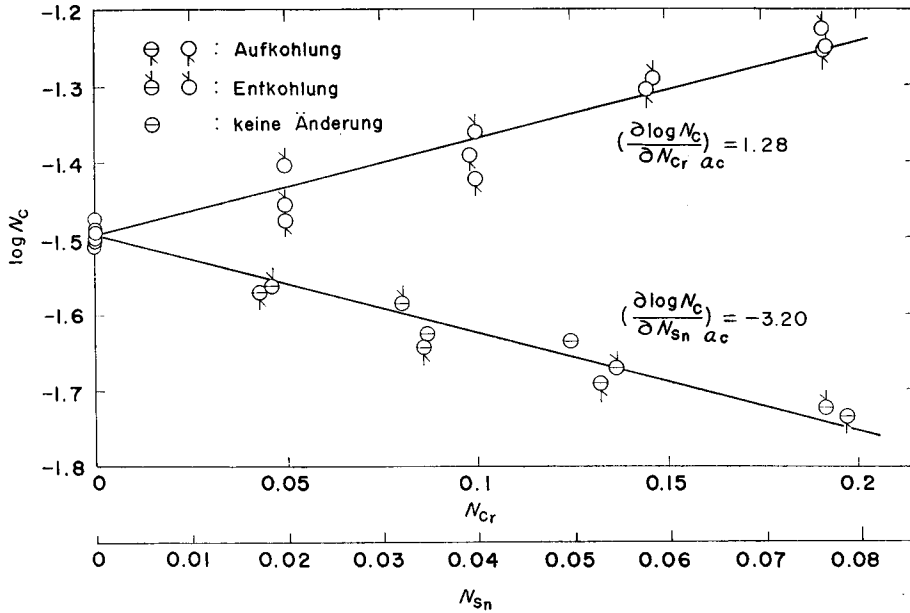


Bild 6. Änderung der Kohlenstoffkonzentration ($\log N_C$) bei einem Zusatz von Chrom oder Zinn bei 1550°C

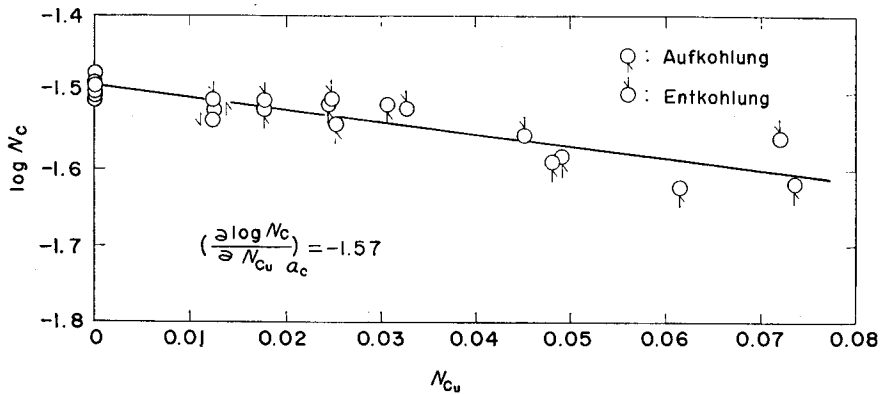


Bild 7. Änderung der Kohlenstoffkonzentration ($\log N_C$) bei einem Zusatz von Kupfer bei 1550°C

Der Quotient $(\partial \log r_C' / \partial N_C')_{N_X=0}$ in der Gleichung (24) läßt sich nach den Gleichungen (12), (15), (16), (18) u.s.w. berechnen.

Der Quotient $(\partial \log N_C / \partial N_X)_{a_c}$ in Gleichung (24) stellt die Tangente an die Kurve der Abhängigkeit des $\log N_C$ von N_X dar.

Aus den Bildern 6 und 7 scheint $\log N_C$ im Meßbereich eine lineare Funktion

von N_x zu sein. Daher wurden aus den gemessenen Punkten die folgenden Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate festgestellt:

$$\log N_C = -1.497 + 1.28 N_{Cr}, \quad (25)$$

$$\log N_C = -1.490 - 1.57 N_{Cu}, \quad (26)$$

$$\log N_C = -1.495 - 3.20 N_{Sn}. \quad (27)$$

Da $\log N_C$ bei $N_x=0$ gleich $\log N_C'$ ist, konnten die folgende N_C' -Werte für die verschiedenen Zusatzelemente aus den Gleichungen (25), (26) und (27) berechnet werden:

$$N'_{C(N_{Cr}=0)} = 0.0318, \quad (28)$$

$$N'_{C(N_{Cu}=0)} = 0.0323, \quad (29)$$

$$N'_{C(N_{Sn}=0)} = 0.0320. \quad (30)$$

Da ferner der Koeffizient von N_x dem Quotient $(\partial \log N_C / \partial N_x)_{ac}$ entspricht, ergibt sich:

$$(\partial \log N_C / \partial N_{Cr})_{ac} = 1.28, \quad (31)$$

$$(\partial \log N_C / \partial N_{Cu})_{ac} = -1.57, \quad (32)$$

$$(\partial \log N_C / \partial N_{Sn})_{ac} = -3.20. \quad (33)$$

Nach Einsetzen der Werte (28) bis (30) in die Gleichungen (12) oder (15) konnten die folgenden Aktivitäten des Kohlenstoffs berechnet werden:

$$a_{C(Cr)} = 0.0293 (0.0270), \quad (34)$$

$$a_{C(Cu)} = 0.0299 (0.0276), \quad (35)$$

$$a_{C(Sn)} = 0.0296 (0.0273), \quad (36)$$

wobei die Werte in der Klammer der Gleichung (15) entsprechen.

Aus Gleichungen (12), (24) und den Werten (28) bis (33) ergaben sich die Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(X)}$:

$$\epsilon_C^{(Cr)} = -3.9 (-4.0), \quad (37)$$

$$\epsilon_C^{(Cu)} = 4.8 (4.9), \quad (38)$$

$$\epsilon_C^{(Sn)} = 9.8 (9.9). \quad (39)$$

Die Werte, die sich bei der Verwendung von Gleichung (15) anstatt Gleichung (12) ergaben, sind in der Klammer angegeben, und diese Werte stimmen mit den aus Gleichung (13) gewonnenen Wirkungsparametern überein.

Wegen der Ähnlichkeit der Gleichung (12) mit der Gleichung (15) kann ein bedeutender Unterschied zwischen den zwei Werten nicht erwartet werden.

In Tafel 5 sind die $\epsilon_C^{(X)}$ -Werte der vorliegenden Untersuchung zusammen mit denen anderer Autoren angeführt.

Tafel 5. $\epsilon_C^{(X)}$ -Werte bei den verschiedenen Potentialen des Kohlenstoffs.

| Konzentration des Kohlenstoffs | $\epsilon_C^{(Cr)}$ | $\epsilon_C^{(Cu)}$ | $\epsilon_C^{(Sn)}$ | Bemerkung |
|--------------------------------|--|--|---|---------------------------------------|
| verdünnt | -5.1 | 4.2 | 0 | 1560°C 0.1~0.3% C |
| höher | -3.9 ²⁰⁾ | 4.8 ²⁰⁾ | 9.8 ²⁰⁾ | 1550°C vorl. Arbeit |
| gesättigt | -3.55 ²³⁾ -2.7 ²⁴⁾ * -2.8 ¹⁹⁾ | 4.77 ²⁵⁾ 11.8 ²⁶⁾ 6.67 ²⁷⁾ *3.7 ¹⁹⁾ | 20.1 ²⁸⁾ 23.1 ²⁷⁾ *9.4 ¹⁹⁾ | 1400°~1600°C *berechnet bei 1550°C |

Die Wirkungsparameter, die von T. Fuwa und J. Chipman²⁰⁾ angegeben wurden, wurden im Kohlenstoffkonzentrationsbereich zwischen 0.1~0.3 Gew. % bei 1560°C gemessen. Die mit * gekennzeichneten Werte wurden aus dem Quotient $(\partial \ln N_{C(max)}/\partial N_X)_{a_C=1}$, der aus seiner Ordnungszahlabhängigkeit¹⁹⁾ erhalten wurde, berechnet, wozu man die Gleichung (24) benutzen kann.

Um die Abhängigkeit des Wirkungsparameters von dem chemischen Potential oder der Konzentration des Kohlenstoffs bei einer Temperatur zu diskutieren, benötigt man die Wirkungsparameter für die verschiedenen chemischen Potentiale des Kohlenstoffs.

Bild 8 zeigt die Abhängigkeit der Wirkungsparameter von der Kohlenstoffkonzentration im Zweistoffsystem Fe-C.

Die geraden Linien durch die Punkte ● und ○ zeigen eine lineare Abhängigkeit des $\epsilon_C^{(X)}$ von N_C' .

Die Werte in Bild 8 deuten aber eher auf einen nicht-linearen Zusammenhang zwischen $\epsilon_C^{(X)}$ und N_C' hin.

Es dürfte aber sehr schwer sein, die richtige Abhängigkeit des $\epsilon_C^{(X)}$ von N_C' aus den wenigen hier angegebenen Werten zu ermitteln, da hierbei die Genauigkeit der gemessenen Werte und auch der Wirkungsparameter im Bereich des hohen chemischen Potentials eine wesentliche Rolle spielen.

Zur Abschätzung der $\epsilon_C^{(X)}$ -Werte bei den verschiedenen chemischen Potentialen des Kohlenstoffs könnte man jedoch—wie bereits veröffentlicht—die aus der statistischen Thermodynamik von H. Wada und K. Saito²⁹⁾ hergeleiteten Gleichungen verwenden:

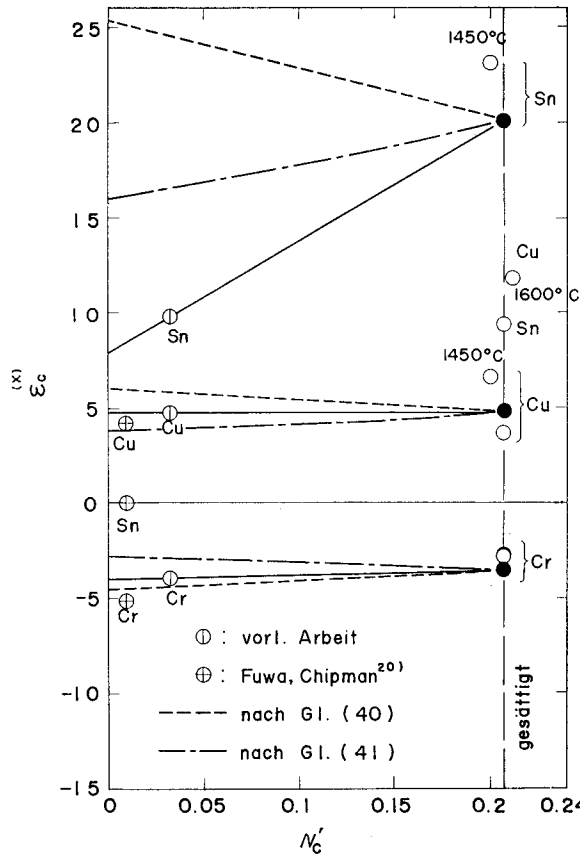


Bild 8. Abhängigkeit der Wirkungsparameter $\epsilon_C^{(X)}$ von der Kohlenstoffkonzentration (N_C')

$$\epsilon_C^{(X)} = \left(\frac{\partial \ln r_C}{\partial N_X} \right)_{N_C} = \frac{1}{RT} (-W_{FeC} - W_{FeX} + W_{XC})(1 - N_C'), \quad (40)$$

$$\epsilon_C^{(X)} = \left(\frac{\partial \ln r_C}{\partial N_X} \right)_{N_C} = \frac{1}{RT(1 - N_C')} (W_{FeC} - W_{XC}). \quad (41)$$

Aus diesen zwei Gleichungen kann man die $\epsilon_C^{(X)}$ -Werte für beliebige N_C' -Werte berechnen. Da es aber gegenwärtig schwer sein dürfte, den Wert W (interchange energy³⁰⁾) theoretisch streng zu bestimmen, wurden die die W -Werte enthaltenden Glieder aus den $\epsilon_C^{(X)}$ -Werten (Punkte ● in Bild 8) abgeschätzt. Die so erhaltenen, ungefähren Geraden sind ebenfalls in Bild 8 dargestellt.

Gemäß Bild 8 könnte man unter Berücksichtigung der Versuchsgenauigkeit auf eine lineare Abhängigkeit des $\epsilon_C^{(Cr)}$ oder $\epsilon_C^{(Cu)}$ von N_C' schließen, aber bei Zinn wurde

ein großer Unterschied zwischen dem vorliegenden Ergebnis und dem Wert von T. Fuwa und J. Chipman²⁰⁾ gefunden.

Wenn man die gemessenen Werte mit den aus Gleichungen (40) und (41) abgeschätzten Kurven vergleicht, so liegen die Werte für Cr und Cu, ε_C^{Cr} und ε_C^{Cu} , beinahe auf den entsprechenden Kurven. Hieraus ergäbe sich bei dem kleinen absoluten Wert des ε_C^{X} die Möglichkeit, ε_C^{X} für beliebige N_C -Werte abzuschätzen.

Bei Zinn ist der Unterschied jedoch sehr groß. Dies deutet darauf hin, daß bei der Existenz großer Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Zusatzelementatom wie bei Zinn die hier angegebene Abschätzungsmethode nicht so erfolgreich anwendbar ist.

5. Zusammenfassung

- 1) Die Kohlenstoffaktivität in Zweistoffsystem Fe-C wurde bei 1550°C bestimmt.
- 2) Die Abhängigkeit des Wirkungsparameter $\varepsilon_C^{(C)}$ oder $e_C^{(C)}$ von der Kohlenstoffkonzentration wurde im Bereich bis zur Kohlenstoffsättigung bei 1550°C ermittelt.
- 3) Die Aktivität des Kohlenstoffs nimmt bei dem Zusatz von Kupfer und Zinn zu, nimmt aber bei dem Zusatz von Chrom ab.
- 4) Aus den Versuchsergebnissen ergaben sich die folgenden Wirkungsparameter ε_C^{X} bei 1550°C:

$$(\partial \ln r_C / \partial N_{Cr})_{N_C=0.032} = -3.9,$$

$$(\partial \ln r_C / \partial N_{Cu})_{N_C=0.032} = 4.8,$$

$$(\partial \ln r_C / \partial N_{Sn})_{N_C=0.032} = 9.8.$$

- 5) Die ε_C^{X} -Werte für die verschiedenen chemischen Potentiale des Kohlenstoffs wurden mit den aus der statistischen Thermodynamik hergeleiteten ε_C^{X} -Werten verglichen.

Schrifttum

- 1) T. Mori K. Fujimura und I. Noda; THIS MEMOIRS, **29**, 271~286 (1967)
- 2) 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 $\underline{O} + \underline{CO} = \underline{CO}_2$, $\underline{C} + \underline{CO} = 2\underline{CO}$ and $\underline{C} + \underline{O} = \underline{CO}$, (1960)
- 3) JIS G-1211 (1958); Determination of Carbon in Iron and Steel
- 4) JIS G-1217 (1963); Determination of Chrome in Iron and Steel
- 5) JIS G-1219 (1958); Determination of Copper in Iron and Steel
- 6) JIS G-1226 (1963); Determination of Tin in Iron and Steel
- 7) T. Mori, K. Fujimura and H. Kanoshima; THIS MEMOIRS, **25**, 83~105 (1963)
- 8) A. Rist and J. Chipman; Rev. Mét., **53**, 796~807 (1956)
- 9) S. Marshall and J. Chipman; Trans. Amer. Soc. Metals, **30**, 695~741 (1942)
- 10) F.D. Richardson and W.E. Dennis; Trans. Faraday Soc., **49**, 171~180 (1953)
- 11) S. Banya and S. Matoba; Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part 1, 373~402 (1961)

- 12) U. Feldmann; Arch. Eisenhüttenwes., **34**, 49~54 (1963)
- 13) K. Sanbongi and M. Ohtani; Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A 5, 263~270 (1953)
- 14) E.T. Turkdogan, L.E. Leake and C.R. Masson; Acta. Met., **4**, 396~406 (1956)
- 15) Sjuj Czen-Czi, A. Ju. Polyakov, A.M. Samarin; Izvestija Vyssich Ucebnych Zavedeni Cernaja Metallurgija, **11**, 3~12 (1959)
- 16) T. Yagi and Y. Ono; Tetsu-to-Hagané, **49**, 133~138 (1963)
- 17) L. A. Shvartsman and I.A. Tomilin; Soviet-Japanese Symposium Physical Chemistry of Metallurgical Processes (1967, May, 13~15)
- 18) F.D. Richardson; J. Iron Steel Inst., **175**, 33~51 (1953)
- 19) H. Schenck and M.G. Froberg; STEELMAKING The CHIPMAN CONFERENCE The M.I.T. Press, 95~101 (1965)
- 20) T. Fuwa and J. Chipman; Trans. AIME, **215**, 608~716 (1959)
- 21) E.T. Turkdogan, L.S. Davis, L.E. Leake and C.G. Stevens; J. Iron Steel Inst., **181**, 123~128 (1955)
- 22) J. Chipman; J. Iron Steel Inst., **180**, 97~106 (1955)
- 23) K. Sanbongi, M. Ohtani and K. Toita; Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku Univ., **12**, 97~106 (1956)
- 24) S. Matoba and S. Banya; Tetsu-to-Hagané, **44**, 643~649 (1958)
- 25) T. Mori, K. Aketa, H. Ono and H. Sugita; THIS MEMOIRS, **22**, 401~421 (1960)
- 26) P. Koros and J. Chipman; J. Metals, **8**, 1102~1104 (1956)
- 27) S. Matoba, T. Fuwa and M. Fujikura; Jap. Soc. for the Promotion of Science, The 19 th Committee, 5430 (1959)
- 28) T. Mori and T. Yamada; Suiyokwai-Shi, **14**, 387~392 (1962)
- 29) H. Wada and K. Saito; J. Jap. Inst. Met., **25**, 159~163 (1961)
- 30) J.H. Hildebrand and R.L. Scott; Solubility of Non-Electrolyte, 3rd. Ed., Reinhold, p. 144 (1950)
- 31) H. Schenck u. E. Steinmetz; Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen. Düsseldorf 1968 = Stahleisen-Sonderberichte H. 7.