

Remigiusz SOSNOWSKI

Jerzy LATUSEK

METODA OKREŚLANIA STĘŻENIA NASYCENIA WĘGLA  
W CIEKŁYCH WIELOSKŁADNIKOWYCH ROZTWORACH ŻELAZA

**Streszczenie.** Wyprowadzono ogólne równanie na graniczną rozpuszczalność składnika w roztworze wieloskładnikowym. Zdefiniowano pierwszego i drugiego rzędu parametry zmiany rozpuszczalności badanego składnika w roztworach wieloskładnikowych. Wg. opracowanych zależności zinterpretowano roztwory  $Fe-C_{max} - Si$  i  $Fe - C_{max} - Mn$ . Wyznaczono parametry  $\omega_C^{Si}$ ,  $\omega_C^{SiSi}$ ,  $\omega_C^{Mn}$ ,  $\omega_C^{MnMn}$ .

### 1. Wstęp

W procesie komponowania składów chemicznych stopów spotykamy się z ograniczeniem wynikającym z granicznej rozpuszczalności pierwiastka w roztworze. W przypadku roztworów dwuskładnikowych typu Fe-i, maksymalna rozpuszczalność składnika "i" w ciekłym żelazie zależy od parametrów termodynamicznych roztworu. Przy założeniu stałego ciśnienia, stężenie nasycenia "i" w ciekłym żelazie jest funkcją temperatury. Jeżeli do omawianego roztworu wprowadzony zostanie pierwiastek trzeci, to aktywność termodynamiczna składnika "i" oraz jego stężenie nasycenia w roztworze ulegną zmianom. W zakresie stopów żelaza z węglem i innymi pierwiastkami, zagadnienie rozpuszczalności granicznej było przedmiotem szeregu badań i publikacji; badania te dotyczyły zmiany stężenia nasycenia pierwiastków w ciekłym żelazie w wyniku wprowadzenia do roztworu kolejnego składnika. Określono doświadczalnie oraz opracowano zależności dla oceny zmiany stężenia nasycenia węgla w żelazie pod wpływem dodatku trzeciego składnika. H. Schenck [1] wprowadził wielkość  $\omega_i^x$ , określaną jako parametr zmiany rozpuszczalności składnika "i" pod wpływem dodanego składnika x

$$\omega_i^x = \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^{max}}{\partial N_x} \right)_{a_i=1} = - \left( \frac{\partial \ln N_i^{max}}{\partial N_x} \right)_{a_i=1} \quad (1)$$

Przy określaniu stężenia składników w roztworze w procentach wagowych, parametr zmiany rozpuszczalności zdefiniowano jako  $\omega_i^x$  zgodnie z równaniem:

$$w_1^x = \left( \frac{\partial \ln \gamma_{i \max}}{\partial [\%x]} \right)_{T, i=1} = - \left( \frac{\partial \ln [\%i]_{\max}}{\partial [\%i]} \right)_{T, i=1} \quad (2)$$

Dla niewielkich stężeń składnika x określono doświadczalnie równanie [2]:

$$\Delta N_{i \max} = b_x N_x. \quad (3)$$

Przy określaniu składu roztworu w procentach wagowych równanie (3) przyjmie postać:

$$\Delta [\% i]_{\max} = B_x [\% x]. \quad (4)$$

Zależność pomiędzy wielkościami  $x$  i  $b_x$  określono równaniem [3]:

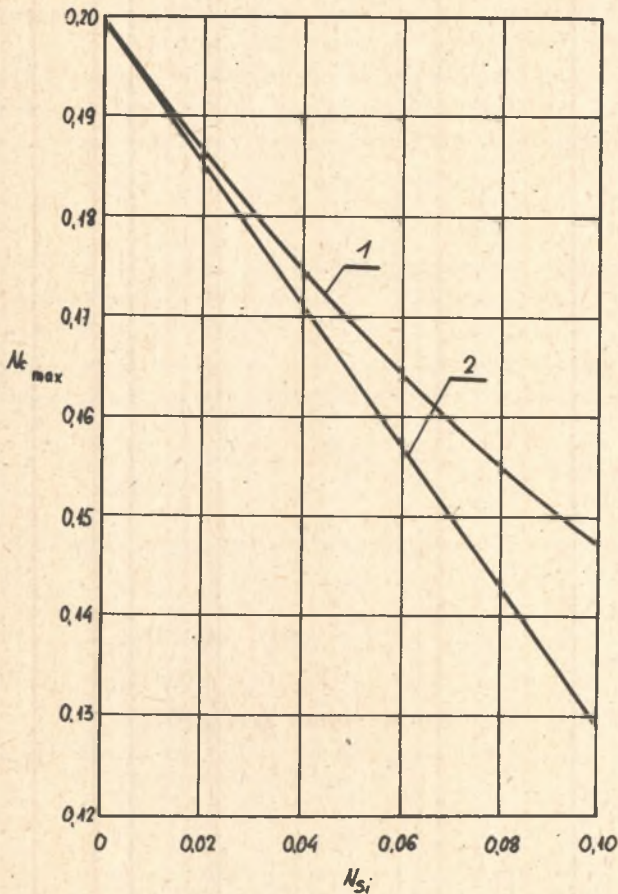
$$\omega_1^x = - \frac{b_x}{N_{i \max}^0 + b_x N_x} \quad (5)$$

W roztworze wieloskładnikowym typu Fe-1-x-k ..... n zmiana stężenia nasycenia składnika "i" jest sumą oddziaływań składników: x, k, ..... n.

$$N_{i \max} = N_{i \max}^0 + \sum_{x=2}^n b_x N_x. \quad (6)$$

Podany sposób postępowania stosowany jest powszechnie do obliczania granicznej rozpuszczalności pierwiastków w ciekłym żelazie. Jeżeli rozważany roztwór zawiera niewielkie stężenia składników x, k, ..... n, to wyrażenie  $\sum b_x N_x$  z równania (6) określa sumę liniowych oddziaływań poszczególnych składników. Wielkością charakteryzującą wpływ poszczególnych składników jest  $b_x$ , a dokładność obliczeń jest wystarczająca. Jeżeli stężenia x, k, ..... n, są rzędu kilku lub kilkunastu procent, do obliczeń przyjmuje się wartość  $b_x$  wyliczoną z równania (5). Wymaga to znajomości parametru  $\omega_1^x$ . Stosowanie przedstawionych metod prowadzi do znacznych odchyłań wartości obliczonych z równań, w stosunku do wartości rzeczywistych określonych doświadczalnie, szczególnie dla większych stężeń.

Na rys. 1 wyznaczono krzywe obliczone dla roztworu trójskładnikowego Fe-C<sub>max</sub>-Si w oparciu o dane literaturowe [1, 2, 4].



$$1 - N_{c \max} = N_{c \max}^{\circ} + b_{Si} N_{Si} \quad ; \quad b_{Si} = \frac{-\omega_c^x N_{c \max}^{\circ}}{1 + \omega_c^x N_x}$$

$$2 - N_{c \max} = N_{c \max}^{\circ} + b'_{Si} N_{Si} \quad ; \quad b'_{Si} = -\omega_c^x N_{c \max}^{\circ}$$

Rys. 1. Rozpuszczalność graniczna węgla w roztworze  $Fe-C_{\max}-Si$  w temperaturze 170 K, obliczona w oparciu o dane literaturowe [1, 2, 4]

## 2. Cel i zakres pracy

Celem prowadzonych rozważań jest przedstawienie metody określania stężenia nasycenia składników w ciekłych wieloskładnikowych roztworach metalicznych. Proponowana metoda charakteryzuje się dużą dokładnością (w stosunku do dotychczas stosowanych), a jej dokładność można zmieniać nie naruszając założeń leżących u podstaw samej hipotezy. Do oceny granicznej rozpuszczalności pierwiastków w ciekłych wieloskładnikowych roztworach żelaza wykorzystano szereg MacLaurina dla funkcji wielu zmiennych. Funkcję

tę rozwinięto do drugiego szeregu wyrażen i określono odpowiednie parametry.

Opracowane zależności zastosowano do roztworów Fe-C<sub>max</sub>-Si i Fe-C<sub>max</sub>-Mn. Na podstawie wyników eksperymentów wykonanych dla trzech temperatur 1723 K, 1773 K i 1873 K wyznaczono parametry zmiany rozpuszczalności w tych temperaturach.

### 3. Określenie granicznej rozpuszczalności w roztworach wieloskładnikowych

W roztworach wieloskładnikowych Fe-i-x-k- ..... -n przy stałej temperaturze i ciśnieniu graniczna rozpuszczalność "i" jest funkcją składu

$$\ln N_{i \max} = f(N_x, N_k, \dots, N_n) \quad (7)$$

Funkcję tę można rozwinąć w szereg MacLaurina uzyskując zależność:

$$\begin{aligned} \ln N_{i \max} = & \ln N(0,0,\dots,0) + \frac{1}{1!} \left( \frac{\partial \ln N_{i \max}}{\partial N_x} N_x + \right. \\ & + \frac{\partial \ln N_{i \max}}{\partial N_k} N_k + \dots + \left. \frac{\partial \ln N_{i \max}}{\partial N_n} N_n \right) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 \ln N_{i \max}}{\partial N_x^2} N_x^2 + \right. \\ & + \frac{\partial^2 \ln N_{i \max}}{\partial N_k^2} N_k^2 + \dots + \frac{\partial^2 \ln N_{i \max}}{\partial N_n^2} N_n^2 + \dots \\ & + \frac{\partial^2 \ln N_{i \max}}{\partial N_x \partial N_k} N_x N_k + \frac{\partial^2 \ln N_{i \max}}{\partial N_k \partial N_x} N_k N_x + \dots \\ & \left. + \frac{\partial^2 \ln N_{i \max}}{\partial N_{n-1} \partial N_n} N_{n-1} N_n \right) + \dots \quad (8) \end{aligned}$$

Po zsumowaniu odpowiednich wyrażen szeregu (8) otrzymano zależność:

$$\begin{aligned} \ln N_{i \max} = & \ln N(0,0,\dots,0) + \sum_{x=2}^n \frac{\partial \ln N_{i \max}}{\partial N_x} N_x + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{x=2}^n \frac{\partial^2 \ln N_{i \max}}{\partial N_x^2} N_x^2 + \frac{1}{2} \sum_{x=2}^n \sum_{\substack{k=2 \\ x \neq k}}^n \frac{\partial^2 \ln N_{i \max}}{\partial N_x \partial N_k} N_x N_k + \dots \quad (9) \end{aligned}$$

Jeżeli stężenia składników  $x, k, \dots, n$  zmierzają do zera ( $N_x \rightarrow 0$ ,  $N_k \rightarrow 0$ ,  $N_n \rightarrow 0$ ), to iloczyny pochodnych cząstkowych i stężeń będą równe zero. Poszukiwana wartość funkcji  $\ln N_{i \max}$  zmierza wtedy do stałej  $\ln N_{i \max}^0$ . Spełniony jest wówczas warunek

$$a_i = a_{i \text{ nas}} = 1. \quad (10)$$

Poszczególne pochodne cząstkowe z równania (8) odpowiadają parametrom zmiany rozpuszczalności składnika "i" w żelazie. W zależności od sposobu wyrażania stężenia parametry te określono równaniami:

$$\left( \frac{\partial \ln N_{i \max}}{\partial N_x} \right)_{a_i=1, N_x \rightarrow 0, T} = -\omega_i^x \quad (11)$$

$$\left( \frac{\partial \ln [\% i]_{\max}}{\partial [\% x]} \right)_{a_i=1, [\% x] \rightarrow 0, T} = -w_i^x \quad (12)$$

Parametry drugiego rzędu

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln N_{i \max}}{\partial N_x^2} \right)_{a_i=1, N_x \rightarrow 0, T} = -\omega_i^{xx} \quad (13)$$

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln [\% i]_{\max}}{\partial [\% x]^2} \right)_{a_i=1, [\% x] \rightarrow 0, T} = -w_i^{xx} \quad (14)$$

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln N_{i \max}}{\partial N_x \partial N_k} \right)_{a_i=1, N_x \rightarrow 0, N_k \rightarrow 0, T} = -\omega_i^{xk} = -\omega_i^{kx} \quad (15)$$

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln [\% i]_{\max}}{\partial [\% x] \partial [\% k]} \right)_{a_i=1, [\% x] \rightarrow 0, [\% k] \rightarrow 0} = -w_i^{xk} = -w_i^{kx} \quad (16)$$

Po wprowadzeniu parametrów zmiany rozpuszczalności składnika "i" w wieloskładnikowych roztworach żelaza równanie (9) przyjmie postać:

$$\ln N_{i \max} = \ln N_{i \max}^0 - \sum_{x=2}^n \omega_i^x N_x - \sum_{x=2}^n \omega_i^{xx} N_x^2 -$$

$$- \sum_{x=2}^n \sum_{\substack{k=2 \\ x \neq k}}^n \omega_i^{xk} N_x N_k$$
(17)

lub

$$\ln [\% i]_{\max} = \ln [\% i]_{\max}^0 - \sum_{x=2}^n W_i^x [\% x] - \sum_{x=2}^n W_i^{xx} [\% x]^2 -$$

$$- \sum_{x=2}^n \sum_{\substack{k=2 \\ x \neq k}}^n W_i^{xk} [\% x] [\% k].$$
(18)

#### 4. Interpretacja roztworów Fe-C<sub>max</sub>-Si i Fe-C<sub>max</sub>-Mn według opracowanych zależności

Zależności (17) i (18) omówione w części 3 zastosowano do obliczenia granicznej rozpuszczalności węgla w roztworach Fe-C<sub>max</sub>-Si i Fe-C<sub>max</sub>-Mn. Podstawą do wyznaczenia parametrów zmiany rozpuszczalności węgla w badanych roztworach były dane eksperymentalne opublikowane w [5]. Metodyka badań polegała na nasycaniu ciekłego żelaza węglem w obecności manganu i krzemu w założonej temperaturze. Dla badanych roztworów trójskładnikowych zależności (17) i (18) przyjmą postać:

$$\ln N_{C \max} = \ln N_{C \max}^0 - \omega_C^x N_x - \omega_C^{xx} N_x^2, \quad (19)$$

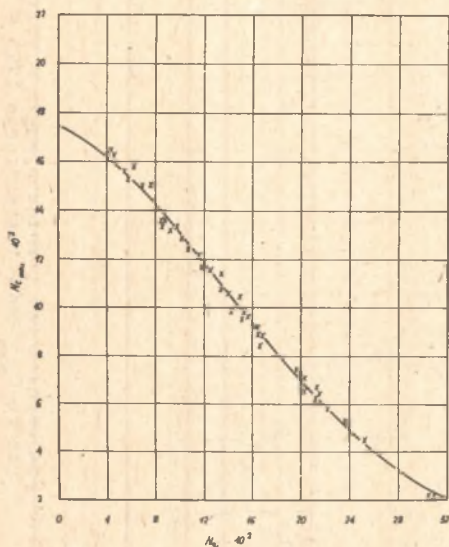
$$\ln [\% c]_{\max} = \ln [\% c]_{\max}^0 - W_C^x [\% x] - W_C^{xx} [\% x]^2 \quad (20)$$

Dla wyliczenia wartości parametrów zmiany rozpuszczalności węgla w roztworach, równania (19) i (20) potraktowano jako wielomiany stopnia drugiego

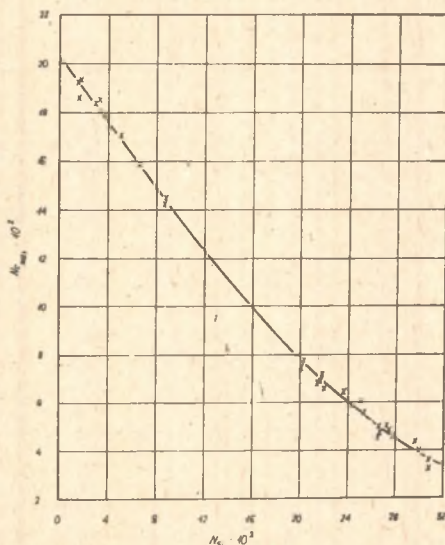
$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 \pm d(x), \quad (21)$$

gdzie:

$d(x)$  - jest wielkością określającą szerokość tzw. przedziału ufności.



Rys. 2. Rozpuszczalność graniczna węgla w roztworze Fe-C<sub>max</sub>-Si w temperaturze 1723 K

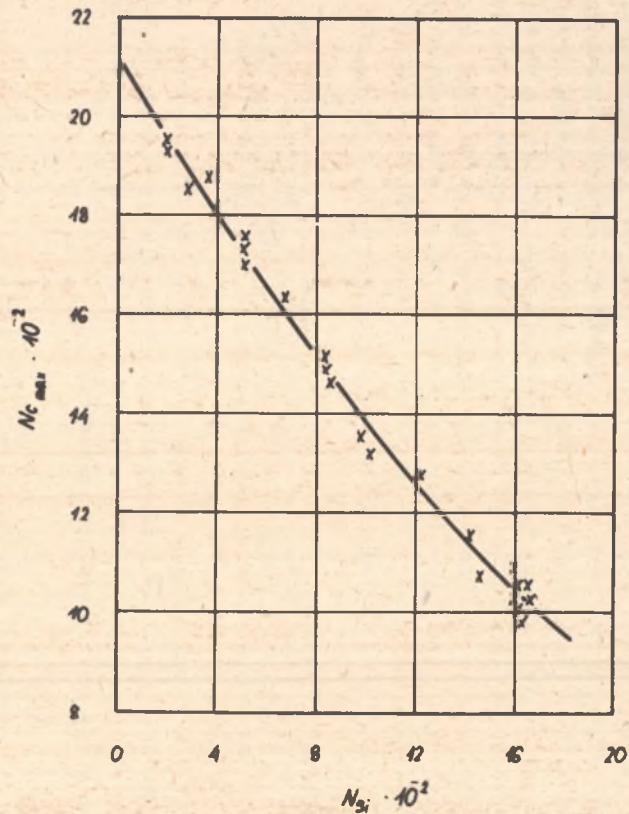


Rys. 3. Rozpuszczalność graniczna węgla w roztworze Fe-C<sub>max</sub>-Si w temperaturze 1773 K

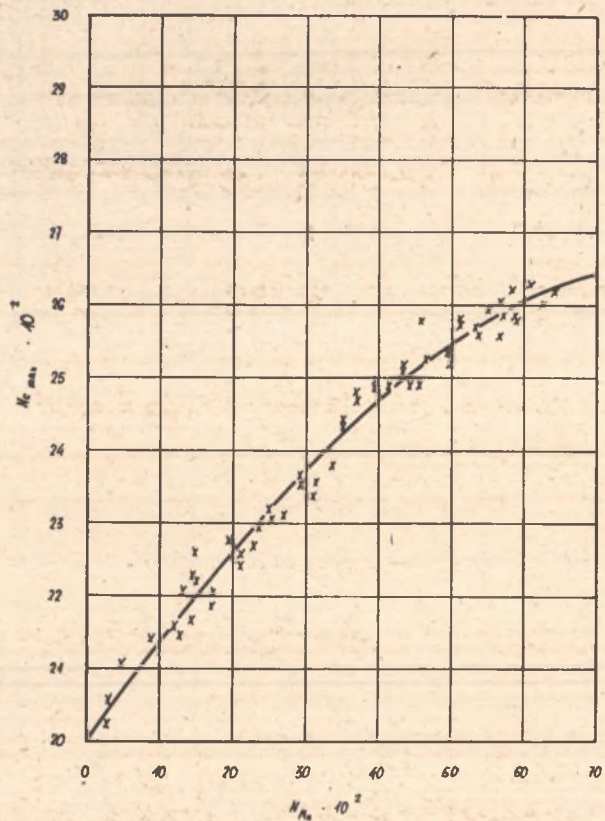
Dane eksperymentalne poddano analizie statystycznej przy wykorzystaniu maszyny matematycznej typu Hewlett-Packard, model 10. Parametry w równaniu (21) dla poszczególnych serii doświadczeń wyznaczono D - optymalną metodą określania współczynników równań. Cechą charakterystyczną przyjętej metody jest określenie szerokości przedziału ufności, w którym z określonym prawdopodobieństwem leżą wyniki doświadczeń. W analizowanych przypadkach prawdopodobieństwo to wynosi 0,90. Wyniki badań rozpuszczalności węgla w roztworze Fe-C<sub>max</sub>-Si przedstawiono na rys. 2, 3, 4. Poszczególne serie pomiarów odpowiadają temperaturom 1723 K, 1773 K i 1873 K. Na rys. 5, 6, 7 podano wyniki badań rozpuszczalności węgla w roztworach Fe-C<sub>max</sub>-Mn dla temperatur 1723 K, 1773 K, 1873 K.

Omawianą uprzednio metodą statystyczną znaleziono parametry ogólnego równania (21) dla każdej serii pomiarów. Współczynniki  $a_1$  i  $a_2$  w równaniu (21) odpowiadają parametrom pierwszego i drugiego rzędu zmiany rozpuszczalności węgla w każdej serii pomiarów.

Określono jednocześnie wielkości  $d(x)$ . Wielkość ta przyjmuje maksymalną wartość na krańcach rozpatrywanego przedziału i w każdym przypadku nie przekracza wartości błędów analizy chemicznej. Dlatego też poprawkę tę można w dalszych rozważaniach zaniedbać.



Rys. 4. Rozpuszczalność graniczna węgla w roztworze Fe-C<sub>max</sub>-Si w temperaturze 1873 K



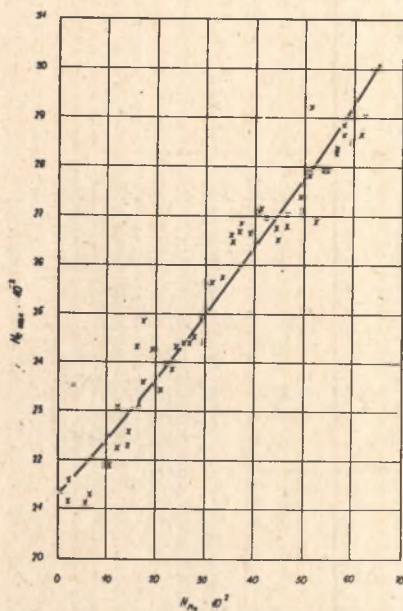
Rys. 5. Rozpuszczalność graniczna węgla w roztworze Fe-C<sub>max</sub>-Mn w temperaturze 1723 K



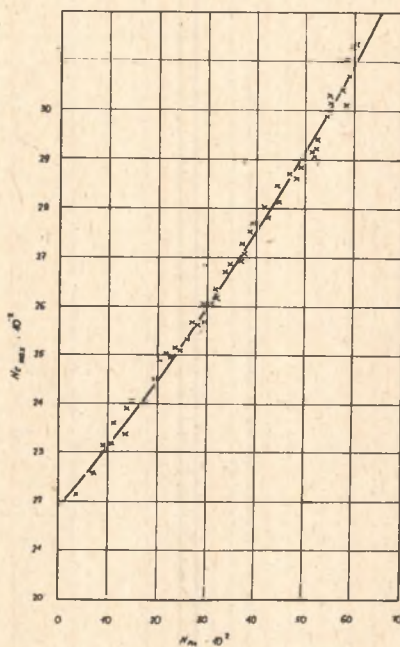
Tabela 1

Parametry zmiany rozpuszczalności oraz współczynniki do obliczania szerokości przedziału ufności

Roztwór	Temperatura K	Parametry		$d(x) = a_0 = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4$				
		$\omega_C^x$	$\omega_C^{xx}$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
Fe-C <sub>max</sub> -Si	1723	1,128	$1,736 \cdot 10^1$	$2,578 \cdot 10^{-2}$	$-7,250 \cdot 10^{-1}$	7,883	$-3,673 \cdot 10^1$	$6,581 \cdot 10^1$
Fe-C <sub>max</sub> -Si	1773	3,261	7,495	$8,855 \cdot 10^{-3}$	$-3,130 \cdot 10^{-3}$	5,050	$-2697 \cdot 10^1$	$4,581 \cdot 10^1$
Fe-C <sub>max</sub> -Si	1873	3,703	4,471	$1,484 \cdot 10^{-2}$	$-7,343 \cdot 10^{-1}$	$1,439 \cdot 10^1$	$-1,112 \cdot 10^2$	$2,956 \cdot 10^2$
Fe-C <sub>max</sub> -Mn	1723	$-6,808 \cdot 10^{-1}$	$4,064 \cdot 10^{-1}$	$4,762 \cdot 10^{-3}$	$-5,626 \cdot 10^{-2}$	$2,721 \cdot 10^{-1}$	$-5,512 \cdot 10^{-1}$	$3,966 \cdot 10^{-1}$
Fe-C <sub>max</sub> -Mn	1773	$-5,448 \cdot 10^{-1}$	$2,679 \cdot 10^{-2}$	$1,759 \cdot 10^{-3}$	$-8,227 \cdot 10^{-3}$	$1,209 \cdot 10^{-2}$	$-1,109 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Fe-C <sub>max</sub> -Mn	1873	$-5,493 \cdot 10^{-1}$	$-4,522 \cdot 10^{-1}$	$6,666 \cdot 10^{-3}$	$-7,571 \cdot 10^{-2}$	$3,452 \cdot 10^{-1}$	$-6,760 \cdot 10^{-1}$	$4,769 \cdot 10^{-1}$



Rys. 6. Rozpuszczalność graniczna węgla w roztworze Fe-C<sub>max</sub>-Mn w temperaturze 1773 K



Rys. 7. Rozpuszczalność graniczna węgla w roztworze Fe-C<sub>max</sub>-Mn w temperaturze 1873 K

## 5. Wnioski

1. Opracowano ogólną zależność zmiany stężenia nasycenia badanego składnika w roztworze wieloskładnikowym, wprowadzając drugiego rzędu parametry zmiany rozpuszczalności.
2. Wyznaczono parametry  $\omega_C$ ,  $\omega_C^{Si}$ ,  $\omega_C^{Mn}$ ,  $\omega_C^{MnMn}$  w roztworach trójskładnikowych żelaza w temperaturach 1723 K, 1773 K i 1873 K.
3. Proponowana zależność oraz wyznaczone parametry mogą służyć do oceny rozpuszczalności węgla w ciekłych surówkach, żeliwach i żelazostopach, co ma szczególne znaczenie przy projektowaniu technologii nowych stopów.

## LITERATURA

- [1] Schenck H., Neuman F.: Archiv Eisenhüttenwesen, 1959, t. 30, nr 8, s. 477-483.
- [2] Neuman F., Schenck H., Patterson W.: Giesserei Techn. Wissen Beihefte, 1959, nr 23, s. 1217-1256.

- [3] Mazanek T., Mamro K.: Podstawy teoretyczne metalurgii żelaza, "Śląsk" 1969, str. 70.
- [4] Mamro K.: Tablice parametrów oddziaływania w wieloskładnikowych stopach żelaza. Skrypt AGH, 1976, s. 102.
- [5] Janas M.: Rozpuszczalność węgla w stopach żelaza z manganem oraz z krzemem. Zeszyty naukowe Politechniki Częstochowskiej, 1976.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НАСЫЩЕНИЯ УГЛЕРОДА  
В ЖИДКИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ В ЖЕЛЕЗЕ

Р е з ю м е

В статье выведено уравнение для предельной растворимости компонентов в многокомпонентных растворах. Определены первого и второго порядка параметры изменения растворимости компонента в многокомпонентном растворе.

На основании полученных уравнений исследованы растворы Fe-C<sub>max</sub>-Si и Fe-C<sub>max</sub>-Mn. Определены параметры  $\omega_C^{Si}$ ,  $\omega_C^{SiSi}$ ,  $\omega_C^{Mn}$ ,  $\omega_C^{MnMn}$ .

THE METHOD OF INVESTIGATION OF THE SATURATED-CONCENTRATION  
OF CARBON IN LIQUID MULTICOMPONENT SOLUTION OF IRON

S u m m a r y

The general equation for limiting solubility of component in multicomponent solution has been introduced. The parameters of first and second order for solubility change of the examined component in the multicomponent solutions have been defined. The parameters have been measured for Fe-C<sub>max</sub>-Si and Fe-C<sub>max</sub>-Mn solutions. Parameters  $\omega_C^{Si}$ ,  $\omega_C^{SiSi}$ ,  $\omega_C^{Mn}$ ,  $\omega_C^{MnMn}$  have been calculated.