



Károly Gyula

AZ ACÉLMETALLURGIA ALAPJAI

Miskolci Egyetem
2012/2013

Nemzeti Fejlesztési Ügynökség
www.ujszechenyiterv.gov.hu
06 40 638 638



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Károly Gyula
a műsz.tud.doktora
Professor emeritus

AZ ACÉLMETALLURGIA ALAPJAI

A digitális tananyag a TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0071 számú, Kompetencia alapú, korszerű, digitális komplex tananyagmodulok létrehozása és on-line hozzáférésük megvalósítása fémtechnológiákhoz kapcsolódó felsőfokú műszaki képzési területeken című projekt keretében készült

Lektorálta:

Dr.Szegedi József
a műsz.tud.kandidátusa
ny.főisk.tanár

TARTALOMJEGYZÉK

TARTALOMJEGYZÉK	3
ELŐSZÓ	5
1. BEVEZETÉS	6
2. FIZIKAI-KÉMIAI ALAPOK, AZ ACÉLGYÁRTÁS FONTOSABB TERMODINAMIKAI ÉS REAKCIÓKINETIKAI ÖSSZEFÜGGÉSEI	11
2.1. A normál szabadentalpia-változás (ΔG°) és az egyensúlyi állandó (K) szerepe az acélgyártás folyamataiban	11
2.2. Az acélgyártási folyamatok mechanizmusának, a folyamatok sebességének meghatározása	17
2.2.1. Anyagszállítási sebesség	17
2.2.2. A kémiai reakció sebessége	19
2.2.3. Az acélgyártási folyamatok mechanizmusa	19
3. A FÉMES OLVADÉKFÁZIS JELLEMZÉSE	21
3.1. Az elemek oldódása a fémolvadékban	22
3.1.1. Ideális Fe-Me rendszer	23
3.1.2. Reális Fe-Me rendszer	24
3.1.3. Nemfémek elemek oldódása a folyékony vasban	25
3.1.4. Gázok oldódása a folyékony vasban	29
3.1.5. Az elemek oldódásának termodinamikai összefüggései a vas többalkotós rendszereiben	32
3.2. A fémek olvadékfázis. fizikai-kémiai jellemzése	36
4. AZ ACÉLGYÁRTÁS SALAKJAI	37
4.1. A salakok legfőbb alkotói, a salakok szerepe	37
4.2. A salakok fizikai és kémiai tulajdonságai	39
4.2.1. A salakok bázikussága	41
4.2.2. A salakok olvadáspontja	41
4.2.3. A salakok viszkozitása	45
4.2.4. A salakok sűrűsége	49
4.2.5. A salakok elektromos vezetőképessége	49
4.3. A salakok osztályozása	50
4.3.1. A salakok osztályozása az acélgyártó-eljárás jellege szerint. A bázikus eljárás salakjai	51
4.3.2. A salakok osztályozása az acélgyártó eljárás módja szerint	53
4.3.3. A salakok osztályozása az elérendő metallurgiai cél alapján	54
5. GÁZFÁZIS, KEMENCEFALAZAT	55
6. A FÉM-, SALAK- ÉS A GÁZFÁZIS KÖLCÖNHATÁSÁBAN LEJÁTSZÓDÓ LEGFONTOSABB FIZIKAI-KÉMIAI FOLYAMATOK SAJÁTOSságai	55
6.1. A fémfűrdő oxidációja során könnyen oxidálódó elemek (Si, Mn, P, C) reakciói	56
6.1.1. Oxigénátadás a fém-, salak- és gázfázis kölcsönhatásában	56
6.1.2. A karbon oxidációja és a frissítés alapfeltételei	60
6.1.3. A szilícium oxidációja és redukciója	69
6.1.4. A mangán oxidációja és redukciója	71
6.1.5. A foszfortartalom szabályozásának fizikai-kémiai lehetőségei	74
6.2. Az acél kéntelenítése	78
6.2.1. A kén megoszlása a fűrdő és a salak között	80
6.2.2. Kéntelenítés szulfidképző elemekkel	85
6.2.3. A gázfázis szerepe a kéntelenítésben	87
6.3. Az acélok egyéb ötvözőelemeinek reakciói	90
6.3.1. A Cr reakciói	91
6.3.2. A Mo és a W reakciói	94

6.3.3. A V, Ti, Zr és Al reakciói	95
6.4 Az acélok dezoxidálása	96
6.4.1. Kicsapásos dezoxidáció	96
6.4.2. Dezoxidálóelemek dezoxidációs képességének összevetése	97
6.4.3. Kicsapásos dezoxidáció komplex dezoxidálószerekkel.....	109
6.4.4. Nemfémes zárványok képződése és növekedése	111
6.4.5. Diffúziós dezoxidáció	116
6.4.6. Dezoxidáció vákuumban.....	117
6.5. Az acélok gáztartalma	120
6.5.1. Hidrogén az acélban.....	121
6.5.2. Nitrogén az acélban.....	124
IRODALOMJEGYZÉK.....	126
TESZTFELADATOK.....	Hiba! A könyvjelző nem létezik.

ELŐSZÓ

250 évvel ezelőtt, Mária Terézia királynő 1762. október 22-i rendeletével indult be – a világon elsőként – a bányász-kohász akadémiai szintű képzés a selmeci tanintézetben. Az 1867-es osztrák-magyar politikai kiegyezéssel a selmeci akadémia magyar állami intézmény lett. Kerpely Antal professzor az 1872-ben alapított Vaskohászat és Vasgyártás Tanszéken még az 1872/73-as tanévben megjelentette az első magyar nyelvű kohászati tankönyvet, a kétkötetes Vaskohászat-t. A hazai kohómérnökképzés azóta eltelt 140 éve során – Selmecen-Sopronban-Miskolcon – a tematikában, az oktatásszervezésben, a jegyzetellátottságban számos változás következett be, most, a 2012/2013-as tanév során a kor követelményeinek megfelelően – a TÁMOP-4.1.2.A-11/1 sz. pályázat elnyerése alapján megindult jegyzetkorszerűsítés során – elsőként jelennek meg digitális jegyzetek az acélgyártás témakörében (az egymásra épülés sorrendjében az alábbiak):

Károly Gyula:
Acélmetallurgia alapjai

Károly Gyula - Józsa Róbert:
Konverteres acélgyártás

Károly Gyula - Kiss László - Harcsik Béla:
Elektroacélgyártás

Károly Gyula - Kiss László - Károly Zoltán:
Acélok üstmetallurgiai kezelése

Károly Gyula - Réger Mihály - Harcsik Béla:
Acélöntés, speciális acélgyártás

Tardy Pál - Kiss László - Károly Gyula:
Speciális acélok gyártásának metallurgiai, energetikai, környezetvédelmi, minőségbiztosítási szempontjai

Tardy Pál - Károly Gyula:
Acélgyártásnál a technológia fejlesztés, adagvezetés elméleti megfontolásai, vertikális szempontjai

Kiss László - Józsa Róbert - Harcsik Béla:
A primér acélgyártás technológia tervezésének, technológiafejlesztésének gyakorlati szempontjai

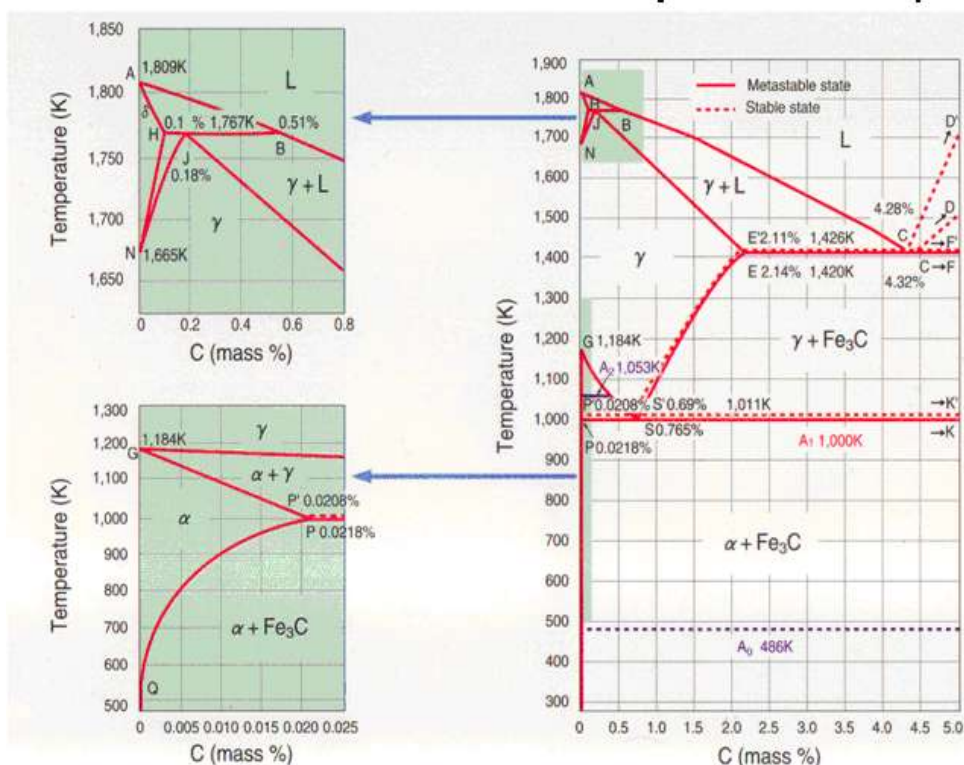
Kiss László - Józsa Róbert - Harcsik Béla:
Az üstmetallurgia és a folyamatos öntés technológia tervezésének, technológiafejlesztésének gyakorlati szempontjai

Az utóbbi 3 jegyzet az Európai Unióban mindmáig egyetlenként elfogadott közös tananyag, a steeluniversity magyar nyelvű adaptációját ill. hazai vonatkozásokkal kiegészítését jelenti, mely rövidesen a www.steeluniversity.org honlapon található. Jegyzetkorszerűsítéseink során figyelembe kellett vennünk, hogy az a mai kohómérnökképzés négyes lépcsőjének (felsőfokú szakképzés-BSc képzés-MSc képzés-PhD képzés) megfeleljen, segítse az elméleti felkészülés mellett a gyakorlati-entált mérnökképzést is. Ezen jegyzetek mindegyike a www.tankönyvtar.hu honlapon, ill. a Vaskohászat és Vasgyártás tanszék mai jogutódjának, a Miskolci Egyetemen működő Metallurgiai és Öntészeti Intézet-nek a honlapján (www.metont.uni-miskolc.hu) tekinthető meg.

1. BEVEZETÉS

Az acél fogalma. Az ipari vasötvözetek közül a gyakorlatban azt a Fe-C ötvözetet nevezzük acélnak, mely megfelelően nagy hőmérsékleten képlékeny, s így alakítható.

- általában legfeljebb 2% korbont tartalmazhat, hiszen az alakíthatóság határa kb. a γ -vas legnagyobb C-oldóképességének – a Fe-C diagram E-pontjának – felel meg (1.ábra [1.1]). Az alakíthatóságot azonban az összetételen túl jelentősen befolyásolhatja a szövetelemek sajátossága, elrendeződésük módja stb. is, így pl. a 0,1 %-nál kevesebb korbont, de 5 %-nál több szilíciumot tartalmazó ötvözetek teljesen ridegek, ugyanakkor a 2 %-nál több korbont tartalmazó krómacélok többsége, avagy a szupergyorsacélok kifogástalanul alakíthatók. Más ipari vasötvözetek (pl. nyersvasak, öntöttvasak) viszont hidegen is, melegen is ridegek, nem képlékenyek [1.2-1.7].



1.1 ábra Fe-C diagram

- kísérőelemet (Mn, Si) csak az adott acélgyártási eljárásnál alkalmazandó metallurgia megkívánta mennyiségben, szennyezőelemet (P,S,gázok) a lehető legkisebb mennyiségben tartalmaz.
- ötvözőelemet (Cr, Ni, Mo, W, V, Co, Ti, Al, stb) a felhasználási cél szabta követelmények kielégítése érdekében biztosítandó fizikai és/vagy kémiai és/vagy egyéb tulajdonságok igényelte mennyiségben tartalmaz.

Használati tulajdonságaik

Az acélok szinte valamennyi fontos anyagtulajdonsággal rendelkeznek, s a tulajdonságok mértéke (ötvözéssel, hőkezeléssel vagy egyéb fémtani módszerekkel) viszonylag tág határok között szabályozható. Képesek elviselni statikus vagy dinamikus igénybevételeket, ellenállni klimatikus, korródáló és koptató hatásoknak; alkalmazhatók alacsony és magas hőmérsékleten; alakíthatók, forgácsolhatók, hegeszthetők; felületük bevonható fémekkel, polimerekkel, kerámiákkal. Jó tulajdonsá-

gaik további fokozásához a műszaki gyakorlat számára csaknem kimeríthetetlen lehetőségeket kínálnak a folyamatosan bővülő fémtani ismeretek.

Az acélokat a felsorolt használati tulajdonságaik miatt világszerte széles körben, az ismert fémek közül a legnagyobb mennyiségben alkalmazzák.

Csoportosításuk

A számos csoportosítási elv közül legelterjedtebb:

- gyártó eljárás szerint,
- felhasználási cél szerint,
- ötvözöttség mértéke szerint,
- szövetszerkezetre vagy ötvözöttségre utalás szerint.

Gyártó eljárás szerint: bessemeracél, thomasacél, tégelyacél, martinacél, oxigénos konverteres acél, elektroacél, különleges eljárásokkal gyártott acél.

Felhasználás szerint vannak szerkezeti acélok, szerszámacélok és egyéb, különleges célokra felhasznált acélok (ld.1.1.táblázat)

A felhasználás szerinti másfajta csoportosítás: kereskedelmi acélok, minőségi acélok és nemesacélok.

A kereskedelmi acélok jellemzője, hogy szövetszerkezetük a melegalakítás és lehülés folyamán spontán alakul ki. A feldolgozóipar rendszerint csak olyan tulajdonságokat követel tőlük, amelyek a karbontartalom szabályozásával könnyen teljesíthetők. Ezen ötvözetlen szénacélok is jelentősen változtatják mechanikai tulajdonságaikat a karbontartalom és a felhasználás hőmérséklete függvényében (ld.1.2.ábra).

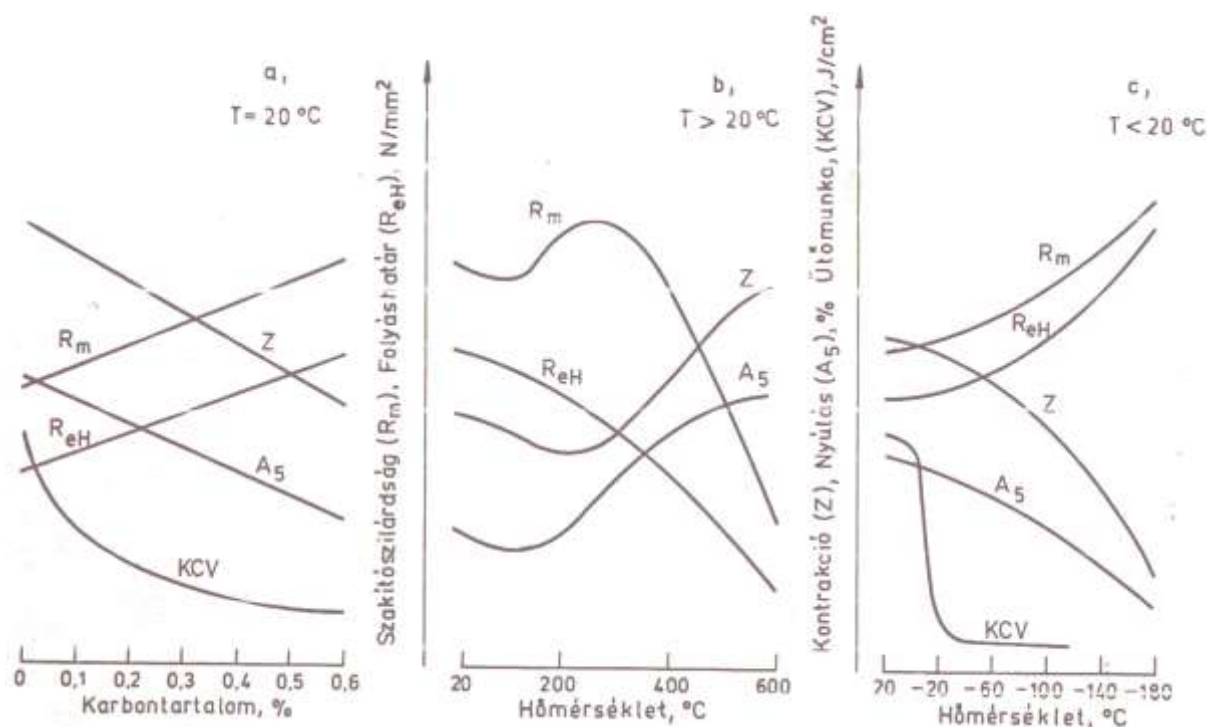
1.1. táblázat. A felhasználás szempontjából legfontosabb acélfajták

Szerkezeti acélok	Szerszámacélok	Különleges acélok
Ált.szerkezeti acél Növelt folyáshatárú acél Betétben edzhető acél Nemesíthető acél Felületedzésű acél Kopásálló acél Csapágyacél Sodronykötélacél Betonacél Rúgóacél Automataacél Kazánlemezacél Csavaracél Sínacél Vasúti futóművek acéljai Hajólemezacél Mélyfúrási csövek acéljai Szerkezeti acélöntvény	Ötvözött szerszámacél Forgácsoló szerszámacél Melegszerszámacél Hidegszerszámacél Gyorsacél	Hőálló acélok Savállóacél Turbinaacél Szelepacél Nyomásálló acél Elektrotechnikai acél

A minőségi acélok (pl. tengelyek, fogaskerekek, gépalkatrészek, hajó- és kazánlemezek, rúgók) fontos és szigorúan megkövetelt használati tulajdonságaihoz tartozó szövetszerkezetét legtöbbször ötvözéssel és szükség szerint hőkezeléssel alakítják ki. Az ötvözőelemek tulajdonságokra ható hatá-

sairól az idők folyamán sokat megtudtunk, néhány kiemelt tulajdonságra vonatkozóan az egyes elemek hatásainak jellegét mutatja az 1.2. táblázat [1.3], azonban a nehézségeket az adja (s egyben a kohászat szépségét), hogy az egyes ötvözőelemek növekvő mennyiségükkel nem mindig egyenes arányban változtatják meg az egyes tulajdonságok értékeit, s általában az ötvözők hatásai sem összegeezhetők.

A nemesacélok különleges fizikai és kémiai tulajdonságú pl. nem rozsdásodó, saválló, hőálló, nyomásálló acélok, erősen ötvözött forgácsoló, megalakító és hidegalakító szerszámok acéljai. Megfelelő szövetszerkezeteik aránylag sok (akár 50%-ig terjedő) ötvözőanyaggal, speciális megalakítással és hőkezeléssel hozhatók létre.



1.2.ábra Az ötvözetlen, 0,1-0,6 % C-tartalmú acél mechanikai tulajdonságainak változása a hőmérséklet függvényében

Ötvözöttség mértéke alapján megkülönböztethetők ötvözetlen acélok, gyengén ötvözött acélok (legfeljebb 5% ötvözőelemmel), közepesen ötvözött acélok (5-10% ötvözőelemmel) és erősen ötvözött acélok (10%-nál több ötvözővel). Az ötvözetlen és gyengén ötvözött acélok közé sorolhatók be a mikroötvözésű acélok; ezek kitűnő használati tulajdonságaikat a néhány ppm-től legfeljebb egy-két tizedszázalékban jelenlévő ötvözőktől (V, Ti, Nb, Zr, Al, B, Bi, Te stb.) kapják.

A szakirodalomban gyakran neveznek el acélokat *szövetszerkezetre vagy ötvözőelemre való hivatkozással* is. Pl. perlitmentes acél, perlitszegény acél, perlites acél, ferrites acél, ausztenites acél, bénites acél, martenzites acél, DP (Dual Phase) = kettős fázisú, ferritbe ágyazott martenzites acél. HSLA (High Strenght Low Alloy) = nagy szilárdságú gyengén ötvözött, mikroötvözőket is tartalmazó acél, ULC (Ultra Low Carbon) = nagyon kevés karbont tartalmazó acél, IF (Interstitial Free) = az α -Fe rácsba interstíciósan beépülő elemtől (C-tól és N-től) gyakorlatilag mentes acél. BH (Bake Hardening) = a lakkbeégetés 180-200 °C hőmérsékletén keményedő acél, P-al ötvözött növelt szilárdságú acél. Forgácsolhatóságot megkönnyítő S-nel, Pb-mal ötvözött acél, Si-nélküli csillapítatlan acél, Si-nélküli, Al-mal csillapított acél stb. Mindezeknek az acéloknak megvannak a maguk speciális felhasználási területeik.

2. táblázat Az acélgártásban végzett ötvözés sajátossága

	FORRÁS			ÁLLAPOT			TULAJDONSÁGRA HATÁS					
	Metallurgiai céllal	Ötvözőként	Mikroötvözőként	Elemi	Keverékkristály	Vegyület	Folyáshatár	Szívósság	Edzhetőség	Melegalakíthatóság	Hidegalakíthatóság	Húzóhatóság
H			o	•	o			↓			↓	
B		•	•		•	•		↑	↑	↓		
C	•	•	•	•	•	•	↑	↓	↑	↓	↓	
N		•	o		o	•	↑	↓		↓	↓	
O	•		o			o		↓		↓	↓	↓
Al	•	•		•		•	↑	↑	↑	↓		↓
Si	•	•	•		•	•	↑	↓	↑		↓	↑
P		•	o		o	•	↑	↓			↓	↑
S		•	o	•		o		↓		↓	↓	↑
Co	•					•		↑		↑		↑
Ti	•	•			•	•	↑	↑	↓		↓	↓
V		•			•	•	↑	↑	↑		↓	↓
Cr		•	•		•	•	↑		↑	↓	↓	↓
Mn	•	•	•		•	•	↑	↑	↑	↑		↑
Cu		•	o	•			↑	↓	↑	↓	↓	
Ni		•	•	o		•	↑	↑	↑	↓		
As			o		o	•		↓		↓	↓	
Se		•			o	•						↑
Zr	•	•	•		•	•	↑	↑	↓		↓	↑
Nb		•	•		•	•	↑	↑	↓	↓	↓	↓
Sn			o	•			↑	↓		↓	↓	
Sb			o	•				↓		↓	↓	↑
Te		•			o	•				↓		↑
Ce	•				o	•		↑		↑		
W		•	•		•	•	↑	↓	↑	↓		↑
Pb		•	o	•						↓		↑
Bi		•		•						↓	↓	↑
Mo		•	•		•	•	↑	↑	↑	↓	↓	↓

Jelölések: • gyakran előforduló

o ritkán előforduló

↑ pozitív hatás várható

↓ negatív hatás várható

↑↓ mindkét irányú hatás lehetséges

Az acélcatalógusok több ezer acélmárkát különböztetnek meg nemzeti és nemzetközi szabványok vagy gyártó cégek sajátos elnevezéseivel, betűjeleivel vagy számjegyeivel. Ezek között eligazodásra ma a legelfogadottabb az MSZ EN 10020-as szabvány, amely az acélok fogalmának meghatározásával és csoportosításával foglalkozik.

*

Az acélok napjainkban rohamos fejlődési időszakaszukat élik; az anyagszerkezeti ismeretek bővülése nyomán újabb és jobb tulajdonságú acélok születnek, a fizikai-kémiai(metallurgiai) összefüggések mélyebb ismerete és pontosabb szabályozhatósága pedig újabb és gazdaságosabb gyártástechnológiákat eredményez. Következésképpen átalakul az acélpiacon választéki kínálata, mert ugyanazon

mérnöki cél eléréséhez az új acélokból (a hagyományoshoz viszonyítva) lényegesen kevesebbet kell felhasználni.

Versenytársak. Az acélok fejlődése (fejlesztése) mellett a műszaki kerámiák és polimerek (műanyagok), továbbá a különféle összetett műszaki anyagok (kompozitok) tulajdonságai is rohamosan fejlődnek, s – amint ezt a társadalom is tapasztalhatja – ezek az anyagok egyre több felhasználási területet vesznek el az acéloktól [1.4, 1.5]

A fontosabb szerkezeti anyagok szobahőmérsékleten mért szakítószilárdságát hasonlítja össze az alábbi táblázat (1.3.táblázat):

1.3.táblázat A fontosabb szerkezeti anyagok szilárdsága

ANYAG	SZILÁRDSÁG (20 °C), MPa
Gyengén ötvözött acél	500-700
Erősen ötvözött acél	1500
Ötvözött alumínium	300-500
Titánötvözet	800-1000
Műszaki műanyag	50-100
Keramikus anyag (1400°C-on)	800
Keramikus szál (szálirányban)	2000-3000
Karbonszál (szálirányban)	2000-5500
Üvegszál (szálirányban)	2000-3500
Bórszál (szálirányban)	3600
Polimerszál, aramidszál (szálirányban)	3000
Keramikus tűkristály, γ -SiC (szálirányban)	15 000

A műszaki műanyag szilárdsága csupán tizedrésze az acélénak, tehát a szilárdság tekintetében nem versenytárs. A keramikusan anyagok szilárdsága eléri, sőt meghaladja a gyengén ötvözött acéloké, és szilárdságukat még 1400 °C-on is megtartják, amire az acélok nem képesek; de ridegek, emiatt dinamikus igénybevételt csak korlátozott keretek között viselnek el.

A különféle száanyagok és tűkristályok többszörösen nagyobb szilárdsággal rendelkeznek, mint az acélok, de méreteik és alakjaik miatt nem lehetnek önálló szerkezeti anyagok; viszont műanyagokba, kerámiákba vagy fémekbe építve sokszorosra növelhetik a szilárdságot. A társítás következményeképp tehát növelhető a műszaki műanyagok szilárdsága, csökkenthető a keramikusan anyagok ridegsége; különlegesen jó anyagtulajdonságú (szilárdságú, szívósságú, keménységű, vezetőképességű vagy szigetelő képességű, hőálló, korrózióálló stb.) szerkezeti anyagok (kompozitok) hozhatók létre.

A társított műszaki kerámiák nagy keménységükkel, kopásállóságukkal, termikus és kémiai ellenállóképességükkel, hő- és elektromos vezetőképességükkel más anyagok számára utolérhetetlen anyagtulajdonságokkal bővítik a szerkezeti és szerszámanyagok palettáját. Előnyükre szolgál, hogy

gyártástechnológiájuk az alapanyag előkészítésétől a késztermék alakjáig megszakítás nélküli folyamat.

A társított szintetikus polimerekről méltán állítható, hogy a XX. század második felének robbanás-szerűen fejlődő technikájához a legeredményesebben alkalmazkodó szerkezeti anyagok. Nélkülük a hangsebesség közeli légi közlekedés, a mikrohullámú hírközlés, az elektronika, a számítástechnika nem érte volna el mai fejlettségét, vagy egyáltalán nem is létezne. Ezért ezek az anyagok a ma és a jövő nélkülözhetetlen szerkezeti anyagai.

Következésképpen a társadalom szerkezeti- és szerszámanyag felhasználásához

- kiváló – sőt különleges – tulajdonságú acélok
- könnyű, tartós műanyagkompozitok
- hőálló, kemény, szívós társított kerámiák
- szuperötvözetek (könnyű és nehéz fémekből)

együttesen olyan széles választékot nyújtanak, amit a mai technika még ki sem tud használni.

E jegyzet – *az acélmetallurgia alapjai* – nevében tükrözi, hogy az acélgyártás során –technológiától és a gyártandó acél minőségétől függetlenül – az acélgyártás során lejátszódó legfontosabb metallurgiai folyamatok törvényszerűségeivel, sajátosságaival foglalkozik. Abból indul ki, hogy az acélgyártás 4 fázis: a fémolvadék, a salak, a gáztér és a tűzálló falazat egymásra hatásában lejátszódó fizikai-kémiai folyamatokból áll. E négy fázis közül elsősorban az olvadákfázis és a salakfázis egymásra hatásában lejátszódó folyamatokat fizikai-kémiai törvényszerűségek vezérelnek. A fizikai-kémiai alapfogalmak tisztázása a Fizikai-kémia c. tárgy feladata, ezek közül csupán a legfontosabbakat kell itt ismételtnünk és rögzítenünk, a specialitásokat megértenünk. Azért, hogy az olvadék és a salakfázis közötti folyamatok érthetőek lehessenek, előbb részletesebben meg kell ismernünk az acélgyártás salakjainak jellemző tulajdonságait, szerkezetét, a fémolvadékok sajátosságait, s ezek után lehet sorra venni a kísérő, ötvöző és szennyezőelemek reakcióit. Az acélgyártás elméletének tanulmányozása nem nélkülözheti továbbá az acélok gáztartalmának ismeretét sem, hiszen ennek szabályozottsága jelentős felhasználói igény.

2. FIZIKAI-KÉMIAI ALAPOK, AZ ACÉLGYÁRTÁS FONTOSABB TERMODINAMIKAI ÉS REAKCIÓKINETIKAI ÖSSZEFÜGGÉSEI

2.1. A normál szabadentalpia-változás (ΔG°) és az egyensúlyi állandó (K) szerepe az acélgyártás folyamataiban

Az acélmetallurgia, mint a metallurgia általában, *fizikai-kémiai alapokra* épül. A legfontosabb területet a *termodinamikai* vizsgálatok mellett a *reakciókinetika* alkotja. A termodinamikai módszerek segítségével a folyamatok hőhatásának elemzését, a reakciók lejátszódásának lehetőségét tanulmányozhatjuk. A vizsgálatokat a termodinamikai potenciál függvények segítségével végezhetjük, melyekkel meghatározható, hogy fennáll-e egy adott reakció lejátszódásának lehetősége. Az adott körülmények között milyen a reakció lefolyásának iránya és azon állapot, amely felé az adott reakció törekszik, továbbá arra is választ kaphatunk – tekintettel arra, hogy az acélgyártási folyamatok nagy hőmérsékleteken, viszonylag szélsőségesen változó feltételek között játszódnak le, gyakorta több reakció egyidőben, avagy egymást követően játszódik le – milyen a számításba vehető folyamatok lejátszódásának a sorrendje. [1.3, 1.7, 2.1-2.4].

A kohászati folyamatokban a változások egyrészt a rendszerek szerkezetében, másrészt a rendszerek energiaállapotában jelentkeznek. Ennek megfelelően a kohászati termodinamika elsősorban a

fizikai és kémiai változások energiaegyenletének meghatározásához és a folyamatok irányának eldöntéséhez szükséges ismeretekkel foglalkozik.

Valamely rendszerben energiaváltozás kétféle formában történhet: hőmennyiség változás vagy munkavégzés útján. A kohászati folyamatok egyensúlyára vonatkozó korábbi tanulmányainkból [2.1, 2.2] ismeretes, hogy ha egy rendszerrel állandó nyomáson hőt közlünk, a hőközlés hatására a rendszerben bekövetkező összes energiaváltozást entalpiaváltozásnak nevezzük. Az entalpiaváltozás jele: ΔH . A kémiai reakció entalpiaváltozása és a reakcióhő között

$$\Delta H = - \Delta Q \quad (2.1)$$

összefüggés érvényes, vagyis az entalpiaváltozás (ΔH) a reakcióhő (ΔQ) mínusz egyszerese.

A legfontosabb acélgyártási folyamatokra vonatkozó reakcióhőket a 2.1. táblázat mutatja.

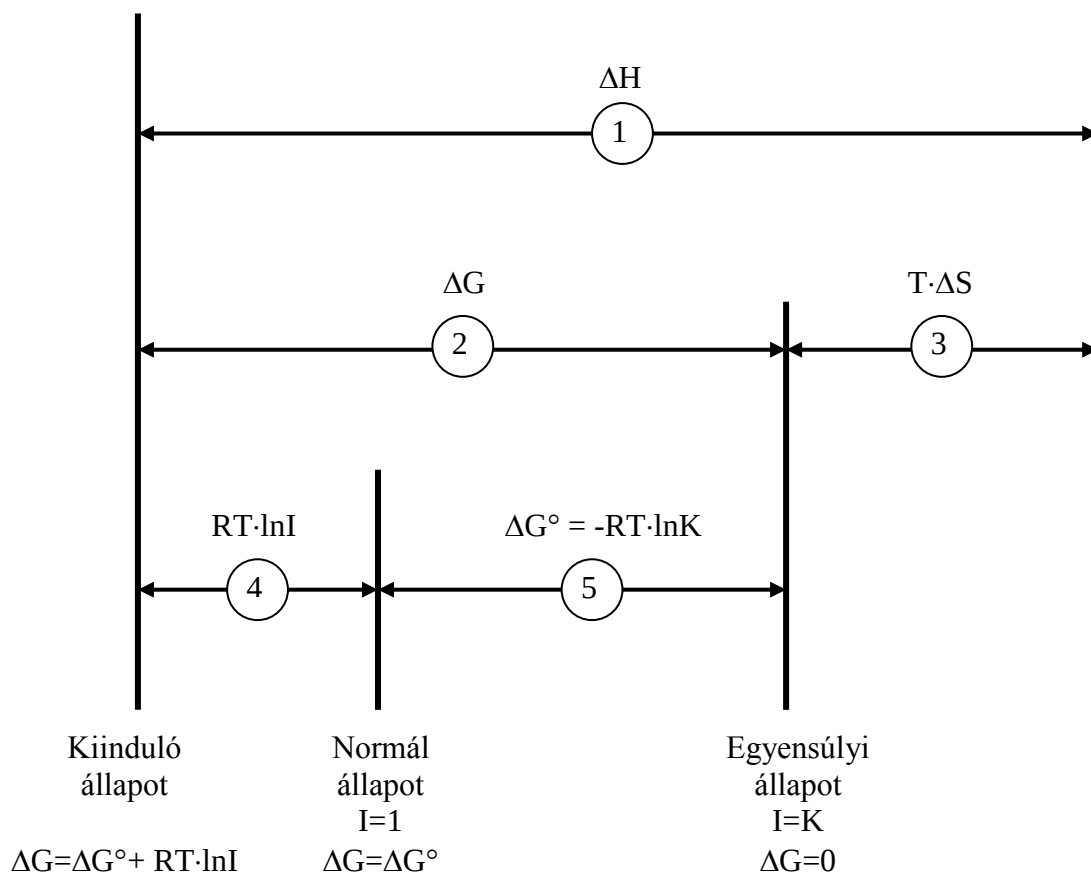
2.1. táblázat Acélgyártási folyamatok reakcióhője [2.3]

REAKCIÓ	REAKCIÓHŐ, KJ/KG ME
$2 [\text{Fe}] + \{\text{O}_2\} = 2 (\text{FeO})$	4815
$4 [\text{Fe}] + 3 \{\text{O}_2\} = 2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$	7319
$2 [\text{C}] + \{\text{O}_2\} = 2 \{\text{CO}\}$	9152
$2 [\text{CO}] + \{\text{O}_2\} = 2 \{\text{CO}_2\}$	23 740
$2 [\text{Mn}] + \{\text{O}_2\} = 2 \{\text{MnO}\}$	7352
$[\text{Si}] + \{\text{O}_2\} = (\text{SiO}_2)$	31 330
$4 [\text{P}] + 5\{\text{O}_2\} = 2 (\text{P}_2\text{O}_3)$	25 008
$(\text{SiO}_2) + 2 (\text{CaO}) = (2\text{CaO}.\text{SiO}_2)$	4501
$(\text{P}_2\text{O}_5) + 3 (\text{CaO}) = (3\text{CaO}.\text{P}_2\text{O}_5)$	11 087
$(\text{P}_2\text{O}_5) + 4(\text{CaO}) = (4\text{CaO}.\text{P}_2\text{O}_5)$	11 155

A táblázatban a kísérőelemekre vonatkozó, ill. a salakképződési hőhatások szerepelnek. Az adatokból kitűnik pl. hogy a reakcióhőnek különösen a konverterezésnél van fontos szerepe, mivel a kísérő elemek (C, Mn, Si, P, Fe) oxidációjából származó reakcióhő (a betét kémiai hőtartalma) a teljes hőbevétel mintegy felét szolgáltatja, de igen jelentős hőbevételi tétel a $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ -vé történő utánégése is!

A 2.1. ábra szemlélteti az állandó nyomásra vonatkozó legfontosabb fizikai-kémiai állapotjelzőket és összefüggéseiket. Az ábrából kitűnik, hogy az entalpiaváltozás két részből tevődik össze. A munkává átalakítható részt szabadentalpia-változásnak (ΔG), a munkává át nem alakítható részt kötött energiának nevezzük és $T \cdot \Delta S$ -sel jelöljük, ahol T az abszolút hőmérséklet, ΔS az anyagok entrópiaváltozását jelenti.

1. valamely rendszerben – állandó nyomáson közölt hő hatására – bekövetkező összenergia-változás az ún. entalpia-változás (ΔH);
2. az összenergia-változás munkává alakítható része, a szabadentalpia (ΔG);
3. az összenergia munkává át nem alakítható része, a kötött energia ($T \cdot \Delta S$);
4. a kiinduló és a normál állapot ($I=1$) között munkává alakítható szabadentalpia-mennyiség ($\Delta G - \Delta G^\circ$);
5. az egyensúlyi állandóval (K) kifejezhető szabadentalpia-változás.



2.1. ábra Állandó nyomásra vonatkozó legfontosabb fizikai-kémiai állapotjelzők és azok összefüggései [2.2]

A termodinamikai állapotfüggvények felhasználásával – figyelembe véve Hess-törvényét, miszerint bármely kémiai folyamat reakcióhője csak a kezdeti és a végső állapottól függ, s független a kémiai folyamat lefolyásától, vagy az egyes részfolyamatok sorrendjétől és idejétől – termokémiai egyenleteket írhatunk fel.

A kémiai átalakulások egyenleteihez hozzáírjuk a reakcióhőt, mint az entalpia-változásnak megfelelően felszabadult vagy elnyelt energiát. Természetesen a termokémiai egyenletek akkor egyértelműek, ha megadjuk, hogy az anyagok milyen halmazállapotban, mekkora hőmérsékleten és nyomáson vannak. Ha nincs külön megjegyzés, akkor az egyenletek 25 °C-ra, légköri nyomásra és az ilyen körülmények között stabilis módosulatra, ill. halmazállapotra vonatkoznak. A halmazállapot kifejezésére szolgáló zárójelek közül a [] a folyékony vasban oldott anyagok, a () a folyékony szilárdokban oldott anyagok, < > a tűzálló falazat, míg a { } a gázfázisú anyagok jelölésére szolgál.

A termokémiai egyenleteknél a $\Delta G = f(T)$ függvény jelentősége elsősorban abban áll, hogy értékéből és előjeléből következtetni lehet arra, hogy egy reakció valamilyen irányban megvalósítható-e vagy sem.

ha a $\Delta G > 0$, a reakció nem játszódhat le,

ha a $\Delta G < 0$, a reakció végbemehet,

ha a $\Delta G = 0$, a rendszer egyensúlyban van.

A szabadentalpia-változások abszolút értékeit azonban – az entalpiaértékek abszolút értékeinek ismerete hiányában – általában nem ismerjük; az egyes metallurgiai folyamatok kapcsán csak azt a maximálisan munkává alakítható moláris energiamennyiséget, azaz moláris szabadentalpia-változás értéket tudjuk megállapítani, ami akkor jelentkezik, amikor a rendszer egy standard (normál) állapotból jut egyensúlyi állapotba. A szabadentalpia-változás értékeit tehát két részre kell bontanunk, a választóvonal a felvett standard vagy normál állapot. Normál állapotnak célszerűen azt az állapotot

választjuk, amikor 25 °C-on és légköri nyomáson a reakcióban résztvevő anyagok pillanatnyi aktivitásaival felírt, az egyensúlyi állandóhoz hasonló tört (I) értéke egyenlő 1-gyel. Ilyen megállapodás mellett

- a kiinduló és a normál állapot között maximálisan munkává alakítható energiamennyiséget a

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \cdot \ln I, \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.2)$$

összefüggés adja, míg

- a normál állapot és az egyensúlyi állapot között maximálisan munkává alakítható energiamennyiséget (ΔG°) az egyensúlyi állandó (K) figyelembevételével a

$$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln K, \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.3)$$

összefüggéssel fejezhetjük ki, s moláris normál szabadentalpiaváltozásnak nevezzük.

Racionális okokból acélgyártásnál a folyékony salakra vonatkozó normál szabadentalpia-változások számításaikor általában móltörtet használunk; a folyékony vasfürdőre a vonatkozási állapot 1600 °C, légköri nyomás és a tiszta folyékony vasban való 1 %-os oldat.

A (2.2) és (2.3) képlet természetesen csak ideális oldatokra érvényes. Ideális oldatokban a koncentráció egy adott komponens viselkedését az oldat többi komponensének jellegétől függetlenül fejezi ki. Reális oldatokban viszont (és a vasfürdő általában reális oldatnak tekinthető) a tényleges koncentráció termodinamikailag nem jellemző tulajdonság, mert a többi komponenstől és egyéb körülményektől függően a reakcióképesség vagy nagyobb lesz (az effektív koncentráció nagyobb, mint a tényleges) vagy csökken (az effektív koncentráció kisebb, mint a tényleges). Ezért reális rendszerekben az egyensúlyt jellemző egyenletekben a koncentrációt az aktivitással kell helyettesítenünk. Ez esetben az aktivitást olyan effektív koncentrációnak nevezzük [2.3], amelynél az ideális oldat és az adott reális oldat termodinamikai tulajdonságai azonos értéket vesznek fel: A reális oldatok valamelyik komponense aktivitásának és koncentrációjának viszonyát az aktivitási együttható fejezi ki:

$$\gamma_{\text{Me}} = \frac{a_{\text{Me}}}{C_{\text{Me}}} \quad (2.4)$$

ahol γ_{Me} móltörtben (x) vagy %-ban. kifejezett koncentrációra vonatkozó aktivitási együttható
 a_{Me} az oldott elem aktivitása
 C_{Me} az oldott elem móltörtben vagy %-ban kifejezett koncentrációja.

Az aktivitás definiálásával általában kétféle vonatkozási állapotot választhatunk.

1. Két vagy többkomponensű. salakrendszerek esetében, amikor nem különböztethető meg, hogy melyik az oldószer és melyik az oldatban levő anyag, a tiszta kémiai vegyületek aktivitását tekintjük 1-nek, vagyis azt az állapotot, amikor a móltört (x) = 1, tehát

$$a = x = 1$$

$$\text{ha } x \rightarrow 1, \text{ akkor } \gamma_x \rightarrow 1.$$

2. Vasfürdőnél – ahol oldószernek a folyékony vas tekinthető – célszerűbb az oldószer standard állapotának a tiszta oldószert választani, míg az oldott anyag (C_{Me}) standard állapotaként a végtelen hígítású oldat állapotát nevezzük, amikor ennek aktivitása egyenlővé válik a koncentrációval, tehát

$$\lim \gamma_x = 1$$

$$\text{ha } x \rightarrow 0, \text{ s ekkor } a = x,$$

ill.

$$\lim \gamma\% = 1,$$

$$\text{ha } \% \rightarrow 0, \text{ s ekkor } a = C_{\text{Me}}\%$$

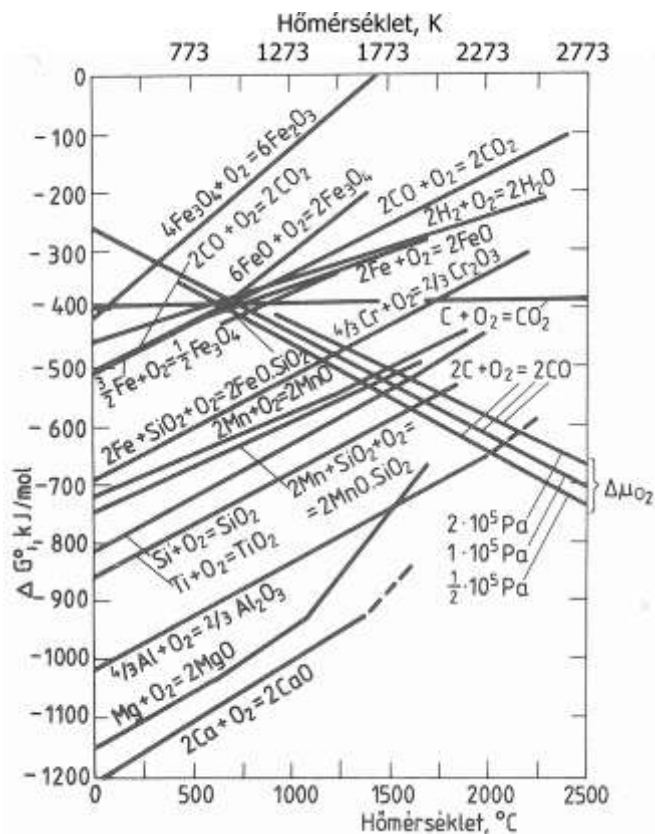
Vasfűrdőre vonatkozó-számításokban inkább a $\gamma\%$ aktivitási együtthatót alkalmazzák, és ritkábban a móltörttekkel kifejezett aktivitási együtthatót.

A $\Delta G^\circ = f(T)$ összefüggések számos fontos metallurgiai megállapításra alkalmasak [2.4]. Ezek közül acélgyártás szempontjából azt kell kiemelnünk, hogy az egyes görbék lefutásai egymáshoz viszonyítva

- igazolják valamely reakció lejátszódásának lehetőségét,
- utalnak adott hőmérsékleten a reakció oxidációs vagy redukciós jellegére, a reakció exoterm vagy endoterm voltára.

A 2.2. ábra számszerűség nélkül mutatja az acélgyártásban számításba jövő fontosabb oxidok képződésének normál szabadentalpia-változását a hőmérséklet függvényében. A görbék lefutásai alapján egyértelműen megállapíthatók pl., hogy

- korlátozott mértékben az Al még a MnO-ból is képes az oxigént elvonva oxiddá alakítani, hiszen az Al_2O_3 képződésének ΔG° értéke az acélgyártásnál előforduló hőmérséklet tartományban lényegesen negatívabb érték (az Al_2O_3 képződésének moláris képződéshője nagyobb, mint az MnO képződésének moláris képződéshője)
- a MnO és az alatta elhelyezkedő oxidok karbonnal redukálhatók ugyan magasabb hőmérsékleteken, de endotermás reakcióként.
- a CaO képződése igen heves reakció eredménye, hiszen a CaO moláris képződéshője igen nagy negatív érték stb.



2.2. ábra A $\Delta G^\circ = f(T)$ összefüggés néhány oxid képződésére vonatkozóan

A (2.3) képlet alapján a $\Delta G^\circ = f(T)$ összefüggések arra is alkalmasak, hogy valamely reakció normál szabadentalpia-változásából a folyamat egyensúlyi állandóját számíthassuk, ugyanis

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K = -19,144 T \cdot \lg K, \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.5)$$

ahol $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, s ebből

$$K = 10^{-\Delta G^\circ / 19,144 T} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.6)$$

Szemléletesebb, ha a $K = f(T)$ összefüggést a

$$\Delta G^\circ = H - T\Delta S = -19,144 T \cdot \lg K$$

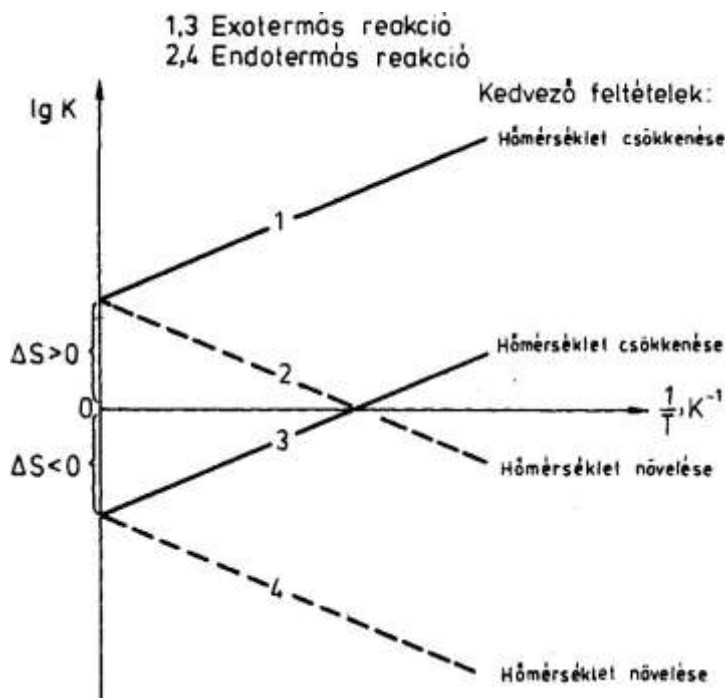
figyelembevételével

$$\lg K = -\frac{\Delta H}{19,144 \cdot T} + \frac{\Delta S}{19,144} \quad (2.7)$$

szerint fejezzük ki, hiszen így a 2.3. ábra szerinti jelleggörbék lefutásai alapján azonnal megítélhetjük valamely reakció exoterm vagy endoterm voltát, a reakció hevességét.

Azok a reakciók, amelyek ΔH értéke negatív, exotermás reakciók. A (2.7) összefüggés szerint ez úgy jelentkezik, hogy exotermás reakcióknál a hőmérséklet növekedésével a görbe süllyed, azaz a $\lg K$ értéke csökken. A legkisebb kényszer elve alapján a hőmérséklet növelése az endotermás ($\Delta H > 0$) reakcióknak kedvez, ez a 2.3. ábrán úgy jelentkezik, hogy a hőmérséklet növekedésével a görbe emelkedik, azaz a $\lg K$ értéke nő,

Mindazon reakcióknál, ahol a $\lg K$ értéke az abszolút hőmérséklet értékeknél pozitív, azaz az entrópiaváltozás értéke pozitív (ami akkor igaz, ha a reakcióban keletkező gáz állapotú termékek móljainak száma meghaladja a reakcióban résztvevő kiinduló anyagok móljainak számát), a reakciók elősegítésének - a legkisebb kényszer elve alapján - a nyomás csökkentése kedvez, és fordítva.



2.3. ábra A $K = f(T)$ összefüggések lehetséges variációi a reakciók lejárásának elősegítő feltételek feltüntetésével

A 2.2. és a 2.3. ábra átfogó jellegű elvi diagram, csak általános összefüggések megállapítására alkalmas, az egyes elemekre vonatkozó konkrét összefüggéseket részleteiben a későbbiekben tárgyaljuk. Ez a két elvi diagram is utal azonban a termodinamikai adatok ismeretének fontosságára, hiszen kellő útmutatással szolgálnak a reakciók lejátszódásának lehetőségéről; a lejátszódás termodinamikai sajátosságairól.

2.2. Az acélgyártási folyamatok mechanizmusának, a folyamatok sebességének meghatározása

Valamely termodinamikailag lehetséges reakció lejátszódását a kinetikai feltételek kedvező vagy nem kedvező volta számottevően befolyásolhatja, érthető ezért, hogy az utóbbi időben mind nagyobb érdeklődéssel fordulnak a kutatók a kinetikai gátló tényezők hatásainak vizsgálatára. Korántsem olyan kikutatott terület ez, mint a termodinamika, de már ma is igen sok ismeretanyag birtokában vagyunk [2.1-2.4]. A folyékony acél gyártása szempontjából különösképp az alábbiakra kell a vizsgálatokat kiterjeszteni:

- a reakcióban résztvevő anyagok anyagszállítási sebességének meghatározására
- a kémiai reakciók sebességének meghatározására
- a heterogén kémiai reakciók mechanizmusának feltárására.

2.2.1. Anyagszállítási sebesség

A folyékony fűrdőben lejátszódó reakciók kiinduló anyagainak a reakció helyére eljutása részben a rendszer áramlása, részben diffúzió révén megy végbe. A rendszer áramlása valamilyen mechanikus erőhatás (pl. fővés, oxigénbefúvatás, argonátöblítés) eredménye; a diffúziós anyagáramlás a kémiai potenciálkülönbség következménye.

Az áramlás hatására bekövetkező koncentráció-változás sebessége ($v_a = \partial c / \partial t$) a rendszer áramlási sebességének (v_a) és a vizsgált komponens koncentrációjának (c) a függvénye, azaz:

$$v_a = \frac{\partial c}{\partial t} = \partial c \cdot \frac{v}{\partial x} \quad (2.8)$$

ahol x a reakcióhelytől való távolság
 t az áramlás ideje.

A (2.8) képlet kifejtése:

$$v_a = v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + c \cdot \frac{\partial v}{\partial x} \quad (2.9)$$

alapján az áramlás hatására a bekövetkező koncentráció-változás két részből tevődik össze. Az első rész a koncentráció hely szerinti változását jelenti (v grad c) és a mechanikai fűrdőmozgással létrejövő anyagszállítás sebességének felel meg. A második rész sebessége az áramlási sebesség hely szerinti változását jelenti, ami pl. a forrással előidézett koncentráció-változásnak felelhet meg. Ha ez utóbbit az acél forrása hozza létre, akkor az áramlás sebességét is ez határozza meg:

$$\frac{\partial v_{\text{forrás}}}{\partial x} = \alpha_c \cdot v_c \quad (2.10)$$

ahol α_c a karbonoxidáció arányossági tényezője
 v_c a fővési sebesség.

A (2.9) és a (2.10) képletek felhasználásával az áramlás hatására kialakuló koncentráció-változás sebességét a

$$v_a = v \cdot \text{grad } c + \alpha_c \cdot v_c \cdot c \quad (2.11)$$

összefüggés fejezi ki, amiből a koncentrációt kiemelve,

$$v_a = c \left[v \cdot \frac{\text{grad } c}{c} + \alpha_c \cdot v_c \right] \quad (2.12)$$

összefüggés írható, ami

$$\frac{\text{grad } c}{c} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

$$\Delta c = c_{\text{pillanatnyi}} - c_{\text{egyensúlyi}} = c - c_0$$

$$\Delta x = h_{\text{fürdőmélység}}$$

egyszerűsítésekkel

$$v_a = c \cdot \left[\frac{v}{h} \cdot \left(1 - \frac{c_0}{c} \right) + \alpha_c \cdot v_c \right] = c \cdot k_a \quad (2.13)$$

-ra adódik. A (2.13)-ból látszik, hogy az áramlásos anyagátadás a koncentráció és az anyagátadási szám (k_a) függvénye; ez utóbbi a mechanikus fürdőmozgási sebesség és a karbonoxidáció-sebesség függvénye.

A diffúziós anyagáramlás sebességét a Fick-törvények írják le. A Fick II. törvénye a tér adott helyén a térfogategységben levő anyag mennyiségnek az idővel való változását adja meg

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (D \text{ grad } c) \quad (2.14)$$

összefüggéssel kifejezve, míg Fick I. törvénye arról tájékoztat, hogy a tér adott helyén a diffúzió irányára merőleges keresztmetszet (F) egységén az időegységi alatt hány mol (n) halad át:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -D \cdot F \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.15)$$

Meghatározó befolyása van a diffúzió sebességére a diffúziós állandó (D) nagyságának, melynek értékét a hőmérséklet (T), az oldadék viszkozitása (η), ill. a diffundáló anyag ionrádiusza (r_i) határozza meg az alábbi képletek alapján:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.16)$$

ill.

$$D = k \cdot \frac{T}{6\pi \cdot r_i \cdot \eta} \quad \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.17)$$

ahol: E a diffúzió aktiválási energiája
 η a közeg dinamikus viszkozitási koefficiense
k a Boltzman állandó,
r a diffundáló elem atomsugara.

2.2. táblázat Az acélgyártásban legfontosabb elemek diffúziós állandóinak értékei a fém-, ill. a salakfázisban 1600 °C-on [2.3]

Elem	Fázis	$10^5 D, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Karbon	Fém	60-400
Mangán		10-40
Szilícium		10-40
Foszfor		~ 10
Kén		~ 2
Oxigén		12-15
Kén	Salak	~ 0,1
Oxigén		~ 1

A diffúzió aktiválási energiájának meghatározására több módszer áll rendelkezésre, segítségükkel a diffúziós állandó értékeit számos elemre nézve kiszámították, ismerjük. Az acélgyártásban a legfontosabb elemek diffúziós állandó értékeit az 2.2. táblázat mutatja.

2.2.2. A kémiai reakció sebessége

Valamely kémiai reakciónak a sebessége a

$$v = -\frac{\partial c}{\partial t} = k_{\text{eff}} \cdot c^n \quad (2.18)$$

összefüggéssel számítható, ahol

k_{eff} a reakció effektív sebességi állandója
 n a reakció rendűsége.

A reakció sebességi állandója a diffúziós állandóhoz (2.16 képlet) hasonlóan az Arrhenius-összefüggés szerint változik:

$$k_{\text{eff}} = k_0 \cdot e^{-E/R \cdot T} \quad (2.19)$$

ahol E a reakció aktiválási energiája
 k_0 állandó, az un. frekvencia faktor.

A (2.19) képlet kifejtése alapján – mivel a lejátszódó reakcióknál az aktiválási energia negatív – a reakció sebessége a hőmérséklet növekedésével nő.

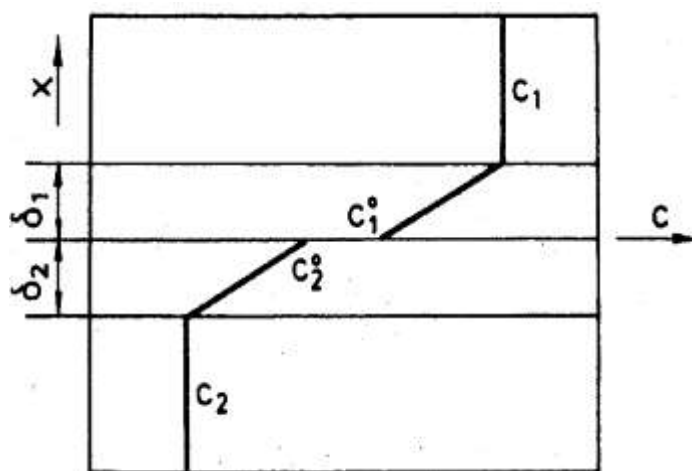
Összehasonlítva az anyagátadás sebességét a kémiai reakciók sebességével, azt kell megjegyeznünk, hogy nagy hőmérsékleten általában a diffúzió sebessége a meghatározó, mert ennek a sebessége a legkisebb. Alacsonyabb hőmérsékleten a két sebességi érték közelít egymáshoz, a folyamat előrehaladását a kémiai reakció és a diffúzió együttesen határozza meg. Alacsonyabb hőmérsékleteken inkább a kémiai reakció sebessége a domináló, de az acélgyártás gyakorlatában - lévén magas munkahőmérséklet - ezzel nem kell számolnunk, sokkal inkább a diffúziós folyamatok sebességének a meghatározása a feladat. A diffúzió befolyásolja lényegében a folyamatok lejátszódásának a mechanizmusát is.

2.2.3. Az acélgyártási folyamatok mechanizmusa

Az acélgyártás kémiai folyamatai a gáz-, salak- és a fémfázis, továbbá bizonyos mértékig a tűzálló falazat kölcsönhatásának eredményeként játszódnak le, többnyire heterogén folyamatként, a különböző fázisok határfelületén, több lépcsőben:

- a reagáló anyagok a fázisok határfelületére jutnak
- a határfelületen új fázis képződése nélkül vagy új fázis képződése mellett a kémiai átalakulás lezajlik
- a reakciótermék a határfelületről távozik.

Az általánosítható folyamat leglassúbb részfolyamata, az előző esetben elmondottak alapján az anyagok eljutása a reakcióhelyre, ill. reakciótermékek eltávozása. Heterogén kémiai folyamatoknál általában a határfelületi rétegen keresztül történő anyagtranszport, a diffúzió az egész bruttó folyamat sebességének a meghatározója.



2.4.ábra Heterogén kémiai reakcióknál a koncentráció változása a kettős határrétegben

A δ_1 , δ_2 vastagságú fázishatár felületeken (2.4.ábra) természetesen koncentráció-változás lép fel, a fázisokban levő c_1 , c_2 koncentrációk, helyett c_1^0 , c_2^0 a koncentráció. A kettős határrétegben keresztül a diffúzió sebességét (v_d) Fick I. törvénye írja le,

$$v_d = \frac{\partial n}{\partial t} = -D \cdot F \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = \pm D \cdot F \cdot \frac{c - c^0}{\delta} \quad (2.20)$$

Bevezetve az anyagátviteli szám ($k = D/\delta$) fogalmát, a diffúzió sebessége

$$v_d = \pm k \cdot F (c - c^0) \quad (2.21)$$

összefüggéssel írható fel. Mivel a δ_1 , δ_2 határfelületi rétegekben a sebessége azonos,

$$k_1 (c_1 - c_1^0) = k_2 (c_2^0 - c_2) \quad (2.22)$$

ezért a határrétegekben mérhető koncentrációk hányadosa a

$$\frac{c_1^0}{c_2^0} = L_{1,2} \quad (2.23)$$

megoszlási hányadosnak ($L_{1,2}$) felel meg. A határrétegekben ugyan a koncentrációk mérése meglehetősen nehéz, de a (2.22), ill. a (2.23) képletekből kifejezhetők az alábbiak szerint: a (2.23) képletből a $c_1^0 = L_{1,2} \cdot c_2^0$ összefüggésnek a (2.22.) képletbe helyettesítésével

$$c_2^0 = \frac{k_1 \cdot c_1 + k_2 \cdot c_2}{k_2 + L_{1,2} \cdot k_1} \quad (2.24)$$

A (2.24) képletnek a (2.22)-be helyettesítésével a diffúzió sebessége

$$v_d = k_2 \cdot \left[\frac{k_1 \cdot c_1 + k_2 \cdot c_2}{k_2 + L_{1,2} \cdot k_1} - c_2 \right] \quad (2.25)$$

melyből egyszerűsítéssel

$$v_d = \frac{c_1 - L_{1,2} \cdot c_2}{\frac{1}{k_1} + \frac{L_{1,2}}{k_2}} \quad (2.26)$$

Az effektív anyagátviteli szám ($k_{\text{eff}} = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{L_{1,2}}{k_2}}$) bevezetésével a diffúzió sebessége

$$v_d = k_{\text{eff}} \cdot (c_1 - L_{1,2} \cdot c_2) \quad (2.27)$$

Az acélgyártásnál játszódó heterogén reakciók sebessége tehát egyenesen arányos – a megoszlási hányados és a kérdéses anyagokra vonatkozó anyagátviteli szám meghatározta – effektív anyagátviteli számmal és a koncentrációkkal. A (2.13) képletből adódóan az anyagátadási szám a mechanikus fürdőmozgási sebesség függvénye; turbulens fürdőmozgásnál legnagyobb, ez esetben a diffúziós határréteg minimálisra csökkenhet. Sok esetben csak az egyik fázis anyagátviteli száma marad befolyásoló tényező. Adott fürdőmozgást figyelembe véve, az anyagátviteli számot meghatározza a fázis viszkozitása, a vizsgált fázisban az anyag diffúziós állandója.

Természetesen az acélgyártáskor játszódó, lezajló egyes kémiai folyamatok mechanizmusának tanulmányozása csak a reakciók sajátosságának figyelembevételével történhet. A mechanizmusra vonatkozó általános összefüggések azonban rávilágítanak arra, hogy a heterogén folyamatok sebességeinek ismerete lényeges szempont a fém-, salak- és gázfázis kölcsönhatásainak tanulmányozásakor.

3. A FÉMES OLVADÉKFÁZIS JELLEMZÉSE

Acélgyártásnál a fémfázis folyékony halmazállapotú, sokalkotós rendszer, amely oldat jellegű olvadéknak tekinthető. Az oldószer a vas, az oldott anyagok a kísérő, szennyező és ötvöző elemek.

Az olvadék elemei a fémfázisban atomosan (pl. a hidrogén), vagy molekulárisan (pl. a FeS, Fe(II)-oxid) oldott állapotúak, az oldatban azonban számos diszperz állapotú anyag is jelen lehet. A C és még néhány elem (pl. N, P) a vassal intermetallikus vegyületet alkot; ezek disszociációjának foka azonban közel egységnyi, ezért úgy tekinthetők, mintha atomosan oldott állapotúak lennének.

A fémes olvadékfázisban játszódnak le az acélgyártás legfontosabb fizikai-kémiai folyamatai:

- a kísérő elemek oxidációja,
- az acél dezoxidációja,
- az acél ötvözése,
- a nemfémes zárványok képződése és eltávolítása,
- a fürdő kémiai és fizikai homogenizációja,
- a gáztalanítás stb.

ezért az olvadékfázis sajátosságainak ismerete igen fontos. Ezek közül két tényezőt kell kiemelni;

1. az elemek oldódásának sajátosságai a fémolvadéokban
2. a fémes olvadékfázis fizikai és egyéb tulajdonságai.

3.1. Az elemek oldódása a fémolvadéokban

A kondenzált fázisú fémes és nemfémes elemeknek olvadékfázisbeli oldhatóságát a hőmérséklet függvényében a Clausius-Clapeyron egyenlettel lehet kifejezni:

$$\frac{d \ln a_{Me}}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (3.1)$$

ahol a_{Me} az oldott elem aktivitása
 Q az oldáshő

A Clausius-Clapeyron egyenlet megoldásából

$$\ln a_{Me} = -\frac{Q}{RT} + \ln C \quad (3.2)$$

ahol a (2.4) képlet alapján az oldott elem aktivitása az elem százalékos mennyiségének (C_{Me}), ill. a Henry-féle aktivitási együtthatónak (γ_{Me}) a szorzata, ezért az oldott elem %-os mennyisége:

$$\ln c_{Me} = -\frac{Q}{R \cdot T} + \ln C - \ln \gamma_{Me} \quad (3.3)$$

általános összefüggéssel írható, azaz az oldhatóság adott hőmérsékleten az oldáshő, ill. az oldott elem aktivitási együtthatójának a függvénye. A szilárd és olvadt állapotú elemek oldhatósága a nyomástól független, hiszen mind az oldott anyag, mind az oldószer kondenzált fázis, térfogatuk kevésbé függ a nyomástól. Gázok oldhatósága a hőmérséklet mellett a nyomás függvénye is, amit az ún. Siewerts-törvény ír le:

$$C_{Me} = k \cdot \sqrt{p_{Me}} \quad (3.4)$$

ahol k a folyamat egyensúlyi állandója,
 p_{Me} a gáznak az oldat feletti nyomása.

A Siewerts-törvény értelmében az atomosan oldott kétatomos gáz oldhatósága a fémes olvadék feletti parciális gáznyomás négyzetgyökével arányos. Az oldódás mechanizmusa szerint magasabb hőmérsékleten a gázmolekulák atomjaikra bomlanak, így kisebb térszükségletüknel fogva könnyebben beilleszkednek az erősen kötött fémrészecskék közé, kölcsönhatásuk is erősebb lesz az oldószerolvadékkal, mintha molekulárisan történne az oldódás.

A fémes, ill. nemfémes elemek folyékony vasban történő oldódását kísérő normál szabadentalpia-változások értékeire nézve több és pontosabb adattal főleg a vas binér rendszereire rendelkezünk, de az oldhatóság tárgyalásakor a többkomponensű rendszerek ismertetésére is ki kell térni, mert a gyakorlati, reális acélfürdő ilyennek tekinthető.

A folyékony vasban legalább részben oldódó fontosabb fémes vagy nemfémes elemeket oldhatóságuk alapján a 3.1. táblázat szerint csoportosítjuk.

3.1. táblázat Az acélok legfontosabb elemeinek oldhatósága a folyékony vasban az acélgártás hőmérsékletén

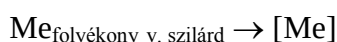
Tökéletesen Oldódók	Részben oldódók		
	fémes elemek	nemfémes elemek	gázok
Alumínium Cirkon Kobalt Króm Mangán	Molibdén Volfrám	Karbon Foszfor Kén	Hidrogén Nitrogén Oxigén

Nikkel			
Réz			
Szilícium			
Titán			
Vanádium			

3.1.1. Ideális Fe-Me rendszer

Az acél fontosabb ötvözőelemei közül a Mn, Co, Cr, Mo és W az atomméretek és más egyéb tulajdonságok tekintetében annyira hasonlít vashoz, hogy vele közel ideális oldatot alkot. Ezek az elemek a vassal folyékony állapotban nem hoznak létre vegyületet, és oldékonyságuk számos kutató [2.4, 3.1, 3.2] vizsgálata szerint – a Mo és a W kivételével – korlátlan

Az oldódási folyamat:



moláris normál szabadentalpia-változása az alábbiak szerint számítható.

a) A vas olvadáspontján folyékony halmazállapotú fémekre (Mn, Co)

$$\Delta G^{\circ} = RT \cdot \ln x_{\text{Me}} \quad (3.5)$$

összefüggéssel számítjuk ki, ahol x_{Me} a Mn, vagy a Co molfrakciója a binér oldatban. Mivel az oldatok koncentrációját a vas- és acélgégyártás metallurgiai folyamatainak termodinamikai számításai általában tömegszázalékban adjuk meg (feltételezve, hogy a vonatkozási állapot az adott elemnek vasban való végtelen híg oldata, s egységnyiinek tekintjük az 1 %-nál fennálló aktivitást), a (3.5) képlet az alábbi szerint módosul:

$$\Delta G^{\circ} = RT \cdot \ln \frac{0,5585}{A_{\text{Me}}} \quad (3.6)$$

ahol $0,5585$ az oldószer, a Fe atomtömegének 100-ad része
 A_{Me} az oldódó elem atomtömege.

A (3.6) egyenlet szerint pl.



$$\Delta G^{\circ} = 19,144 \cdot \lg \frac{0,5585}{54,94} = -38,12 \cdot T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.7a)$$

b) A vas olvadáspontján szilárd halmazállapotú fémeknél (Cr, Mo, W) az oldódás termodinamikai normál szabadentalpia-változásának értékét a (3.5) egyenletből úgy kapjuk, hogy az egyenlet jobb oldalához még hozzáadjuk az olvadás szabadentalpia-változását is.

Pl. a króm olvadáspontja 2171 K, becsült olvadási hője 20,934 kJ/kmol

Az olvadás szabadentalpia-változása:



$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T \cdot \Delta S = 20,934 - 9,66 T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.8a)$$

Az oldódás szabadentalpia-változása (3.6) szerint



$$\Delta G^{\circ} = 19,144 \cdot \lg \frac{0,5585}{52,00} = -37,72 T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.9a)$$

A szilárd króm tiszta vasban való oldódásának egyenlete a (3.8) és a (3.9) összevonásából:



$$\Delta G^\circ = 20,934 - 47,30 T, \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.10a)$$

Hasonló módon számítható a Mo és a W oldódásának szabadentalpia-változása is, a 3.2. táblázat adatainak felhasználásával.

3.2. táblázat A folyékony vasban való oldódást kísérő normál szabadentalpia-változás értékeinek számításához szükséges alapadatok az acél legfontosabb elemeire vonatkozóan [2.3]

ELE M	RELATÍV ATOM- TÖMEG	OLVADÁS- PONT, 0K	OLVA- DÁSHŐ, J/MOL	FORRÁS- PONT, 0K	FORRÁS HŐ, J/MOL	SŰRŰ- SÉG, KG/M3
Al	26,98	932	10 886	2723	290 983	2700
B	10,82	2573	22 175	4200	539300	2540
Ca	40,08	1123	8660	1765	149 950	1540
Ce	140,12	1077	5443	3200	314 000	6800
Co	58,93	1768	17 166	3174	367 434	8920
Cr	52,00	2171	20 930	2938	386 000	7140
Cu	63,55	1357	13 063	2864	303 543	8960
Mn	54,94	1517	14 640	2324	224 831	7440
Mo	95,94	2890	27 820	4924	589 501	10 200
Nb	92,91	2741	26 360	5273	697 100	8570
Ni	58,71	1728	17 626	3193	375 137	8900
Si	28,09	1685	5024	2873	303 543	2320
Ti	47,90	1933	18 630	3575	426 635	4510
V	50,94	2190	21 143	3562	457 200	6100
W	50,94	3680	35 420	5936	807 215	19 300
Zr	183,85	2125	20 934	4777	590 883	6490

3.1.2. Reális Fe-Me rendszer

A sokalkotós acélfürdő általában reális oldatnak tekintendő, hiszen az acél gyakoribb ötvözőelemei közül az Al, Cu, Ni, Si, V, Ti és a Zr is a folyékony vassal reális Fe-Me rendszert alkot. A felsorolt elemek egyébként a vas olvadáspontján a folyékony vasban tökéletesen oldódnak (3.1.táblázat).

Ismeretes, hogy a reális rendszerekben az alkotók extenzív sajátosságai nem összegezéssel adódnak, az alkotók közötti kölcsönhatás miatt a mérhető és a tényleges koncentráció egymástól eltérő. Amennyire eltér a reális rendszer termodinamikai viselkedése az ideálistól, annyira tér el az aktivitási együttható (γ) értéke is az egységtől, ezért az oldódás normál szabadentalpia-változását ezekre a fémekre a

$$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln a_{\text{Me}} \quad (3.11)$$

összefüggésből kiindulva aktivitási értékeik figyelembevételével számítjuk. Feltételezve, hogy az 1600 °C-ra vonatkozó aktivitási koefficiensek (3.3.táblázat) értékei az acélgyártás hőmérsékletén lényegesen nem változnak:

$$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln \left(\gamma \frac{0,5585}{A_{\text{Me}}} \right) = 19,144 \cdot T \cdot \lg \gamma + 19,144 \cdot T \cdot \lg \left(\frac{0,5585}{A_{\text{Me}}} \right) \quad (3.12)$$

A vas olvadáspontján folyékony halmazállapotú fémekre (Al, Cu, Ni, Si) alkalmazható közvetlenül a (3.12) összefüggés; a vas olvadáspontján szilárd halmazállapota fémeknél (V, Ti és Zr)., a (3.12) egyenlet jobb oldalához még hozzá kell adni az olvadás szabadentalpia-változását is. Az egyes elemek folyékony vasban való oldódását kísérő normál szabadentalpia-változások értékeit a 3.3. táblázat foglalja össze.

3.3. táblázat Az acélgártásban legfontosabb elemek folyékony vasban történő oldódását kísérő normál szabadentalpia-változások értékei (vonatkozási állapot az oldott elem 1 %-os hipotetikus oldata vasban)

Reakcióegyenlet	$\gamma_{Me}1600^{\circ}\text{C}$	$\Delta G^{\circ}, \text{J.mol}^{-1}$
$\text{Al}_{\text{foly}} \rightarrow [\text{Al}, \%]$	0,063 [14]	-43 124 - 32,28 T
$\text{C}_{\text{gráfit}} \rightarrow [\text{C}, \%]$	-	21 353 - 42,30 T
$\text{Cr}_{\text{szilárd}} \rightarrow [\text{Cr}, \%]$	1	20 934 - 47,35 T
$\text{Co}_{\text{foly}} \rightarrow [\text{Co}, \%]$	1	- 38,98 T
$\text{Cu}_{\text{foly}} \rightarrow [\text{Cu}, \%]$	8,5 [11]	33 494 - 39,36 T
$\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{ gáz} \rightarrow [\text{H}, \text{g/t}]$	-	31 987 - 44,46 T
$\text{Mn}_{\text{foly}} \rightarrow [\text{Mn}, \%]$	1	- 38,12 T
$\text{Mo}_{\text{szilárd}} \rightarrow [\text{Mo}, \%]$	1	24 283 - 55,68 T
$\text{Ni}_{\text{foly}} \rightarrow [\text{Ni}, \%]$	0,66 [14]	-20 934 - 31,07 T
$\frac{1}{2} \text{N}_2 \text{ gáz} \rightarrow [\text{N}, \text{g/t}]$	-	3600 - 52,75 T
$\frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ gáz} \rightarrow [\text{O}, \text{g/t}]$	-	-117 230 - 2,89 T
$\text{FeO}_{\text{foly}} \rightarrow [\text{O}, \%] + \text{Fe}_{\text{foly}}$	-	120 998 - 52,38 T
$\frac{1}{2} \text{P}_2 \text{ gáz} \rightarrow [\text{P}, \%]$	-	-122 139 - 19,05 T
$\text{Si}_{\text{foly}} \rightarrow [\text{Si}, \%]$	0,0011 [14]	-119 324 - 25,49 T
$\frac{1}{2} \text{S}_2 \text{ gáz} \rightarrow [\text{S}, \%]$	-	-131 968 + 22,06 T
$\text{Ti}_{\text{szilárd}} \rightarrow [\text{Ti}, \%]$	0,011 [15]	-54 847 - 44,79 T
$\text{W}_{\text{szilárd}} \rightarrow [\text{W}, \%]$	1	33 494 - 56,10 T
$\text{V}_{\text{szilárd}} \rightarrow [\text{V}, \%]$	0,08 [16]	-15 149 - 45,64 T
$\text{Zr}_{\text{szilárd}} \rightarrow [\text{Zr}, \%]$	0,037 [17]	-53 591 - 50,24 T

A táblázathoz kiegészítésképp szükséges megemlíteni, hogy a γ aktivitási együttható értékének a jelentősége igen lényeges. A Cu esetében pl. $\gamma > 1$, ami azt jelenti, hogy $RT \ln \gamma > 0$, vagyis a, Fe-Cu rendszer képződésekor az elegyedési entalpiaváltozás pozitív. Az acélgártás szempontjából kedvező, hogy a fontosabb dezoxidáló és mikroötvöző elemek közül a Si, V, Al, Ti és a Zr aktivitási együtthatója lényegesen kisebb az egységénél, ezért elegyedésük entalpiaváltozása negatív. A Ti, Zr és a V szilárd halmazállapota miatt az olvadás termodinamikai normál szabadentalpia-változása valamelyest csökkent az oldódás exoterm voltán, a Si és az Al oldódása viszont erőteljesen exotermikus folyamat, amit dezoxidálásnál és ötvözéskor figyelembe kell venni.

3.1.3. Nemfémek elemek oldódása a folyékony vasban

Tágabb értelemben a nemfémek elemek közé sorolandók a gázok is, jelentőségüknél fogva azonban külön fejezetben tárgyaljuk oldódásukra vonatkozó sajátosságaikat. Itt most három nemfémek elem: az acélban mindig jelenlevő C és a két legkárosabb szennyezőelem, a P és a S oldódási körülményeit tárgyaljuk.

A Fe-C egyensúlyi diagram az acélgyártás legfontosabb binérdiagramja. Az 1.1 ábrából jól látható, hogy a karbon korlátozott mértékben oldódik mind a folyékony, mind a szilárd vasban. Az oldhatóság a hőmérséklet emelkedésével természetesen nő, ez az acélgyártás szokásos hőmérséklet tartományára vonatkoztatva Chipman és tsai [3.3] szerint az alábbi empirikus képlettel fejezhető ki:

$$[C] = 1,34 + 2,54 \cdot 10^{-3} T \quad (^{\circ}\text{K}) \quad (3.13)$$

Lehűléskor – tekintettel arra, hogy a karbon a szilárd vas γ -módosulatában nagyobb, α -módosulatában kisebb mértékben oldódik – egyensúlyi állapotban a γ - α átalakulás karbon felszabadulásával jár; a karbon kilép a szilárdoldatból és grafit vagy cementit fázisként jelenik meg.

Az egyensúlyi állapot elérése azonban nem egyszerű folyamat, sokkal inkább az 1.1 ábrán feltüntetett metastabilis Fe-cementit rendszer a mérvadó. A karbon oldódására vonatkozó termodinamikai adatok kiszámításával számos kutató foglalkozott. Általánosan elfogadott, hogy közvetett úton, a



ill.



reakciók tanulmányozása vezet a leghelyesebb eredményre. E két reakció egyensúlyi állandója a legutóbbi mérések szerint [3.1,3.5]

$$\lg K = -\frac{7280}{T} + 6,65 \quad (3.14a)$$

ill.

$$\lg K = -\frac{8460}{T} + 8,85 \quad (3.15a)$$

s az egyensúlyi állandók értékeiből számított szabadentalpia-változások értéke

$$\Delta G^{\circ} = 139\,366 - 127,3 T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.14b)$$

$$\Delta G^{\circ} = 161\,956 - 169,4 T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.15b)$$

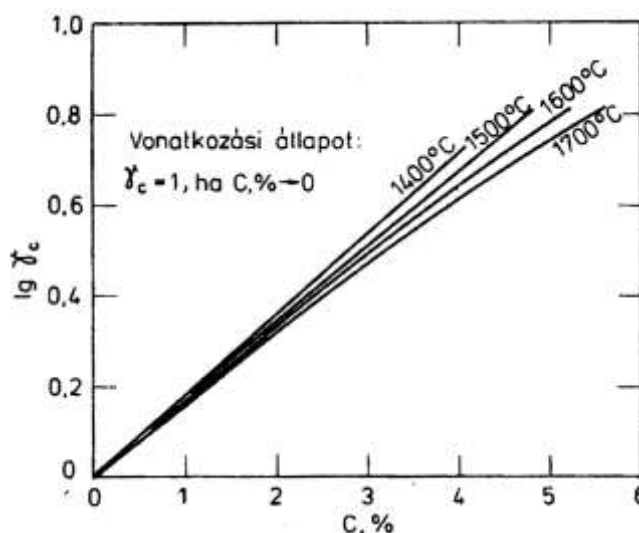
A (3.14b), ill. a (3.15b) egyenletekből a karbon oldódásának normál szabadentalpia-változása és a reakció egyensúlyi állandója számítható:



$$\lg K = -\frac{1180}{T} + 2,2 \quad (3.16a)$$

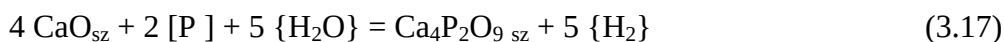
$$\Delta G^{\circ} = 22\,590 - 42,1 T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.16b)$$

A Fe-C rendszer reális oldatnak tekinthető, azaz figyelembe kell venni a karbon aktivitási koefficiensének alakulását a hőmérséklet és a vasfürdőben oldott C mennyiség függvényében. Amint a 3.1. ábra mutatja, a hőmérséklet hatása az acélgyártás szokásos hőmérséklet intervallumában elenyésző az aktivitási koefficiens alakulására, a karbontartalom hatása pedig közel lineáris összefüggést mutat. A (3.16 a-b) egyenletek Rist és Chipman [3.5] mérési eredményeit felhasználva, az acélgyártás szokásos C-tartományában és 1600 °C-ra vonatkoznak.

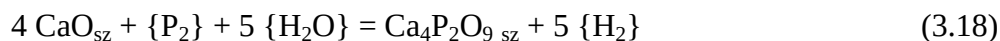


3.1. ábra A vasban oldott C aktivitási koefficiensének változása a C-tartalom és a hőmérséklet függvényében

A foszfor a folyékony vasban jól, a szilárd vasban nem számottevően oldódik. Oldódásának normál szabadentalpia-változását Schenck, Turkdogan, Richardson és tsai [3.6-3.9] – a karbon oldódásához hasonlóan – közvetett úton határozták meg, az alábbi reakciók segítségével:



ill.



a bruttó reakció:

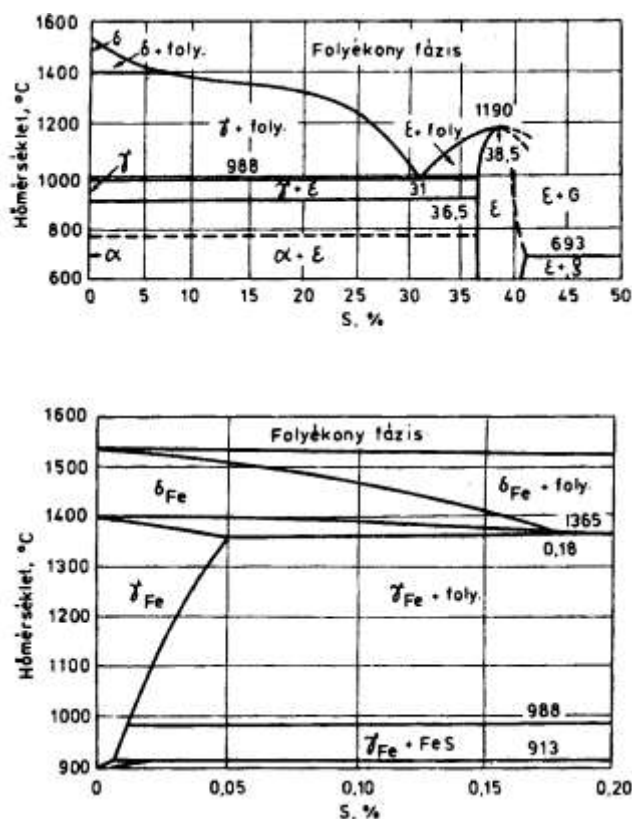


$$\lg K = \frac{6380}{T} + 0,995 \quad (3.19a)$$

$$\Delta G^\circ = -122\,139 - 19,05 T \text{ J.mol}^{-1} \quad (3.19b)$$

A foszfor aktivitási koefficiense az 1600 °C-os vASFürdőben, az acélgyártásnál előforduló foszfortartalmaknál ~1. Az aktivitási koefficiens értéke csak 4 %-nyi foszfortartalom felett növekszik jelentősebben, de ilyen koncentrációkkal acélgyártásnál már nem kell számolnunk.

A foszforhoz hasonlóan, a kén is a folyékony vasban jól, a szilárd vasban számottevően nem oldódik. Kristályosodáskor a folyékony fázis fokozatosan feldúsul FeS-ban, melynek olvadáspontja 1193 °C, de amint azt a 3.2. ábra mutatja, a FeS a vassal 988 °C-on olvadó eutektikumot hoz létre.



3.2. ábra A Fe-S rendszer egyensúlyi diagramja

A kén oldódásának termodinamikai normál szabadentalpia-változása is csak közvetett módszerekkel számítható. A legrészletesebben tanulmányozott folyamat az oldott kénnek hidrogéngázzal végbemenő



reakciója, melynek egyensúlyi állandója - az aktivitási értékek ismeretében - W. Sherman és tsai [3.10] mérése szerint

$$\lg K = -\frac{2150}{T} - 1,429 \quad (3.20a)$$

s az egyensúlyi állandóból számított szabadentalpia-változás értéke

$$\Delta G^\circ = 41\,160 + 27,38\,T \quad J \cdot mol^{-1} \quad (3.20b)$$

A kénhidrogénnek H_2 és S_2 gázokból való képződését kísérő normál szabadentalpia-változás értéke az acélgéártás hőmérsékletére vonatkozóan



$$\lg K = \frac{4738}{T} - 2,58 \quad (3.21a)$$

$$\Delta G^\circ = -90\,704 + 49,39\,T \quad J \cdot mol^{-1} \quad (3.21b)$$

A (3.20b) és a (3.21b) egyenletekből számítható a kén vasban való oldódásának normál szabadentalpia-változása.



$$\lg K = \frac{6889}{T} - 1,15 \quad (3.22a)$$

$$\Delta G^\circ = -131\,883 + 22,02\,T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.22b)$$

3.1.4. Gázok oldódása a folyékony vasban

Amíg a gázok közönséges folyadékokban való oldódása általában hőfejlődéssel jár együtt, addig a folyékony vasban - s általában fémolvadékokban - történő oldódásnál az entalpiaváltozás pozitív, azaz $\Delta H > 0$. Már korábban szó volt róla, hogy ennek oka az oldódás mechanizmusában keresendő, hiszen jelentős energia fordítódik oldódás során a molekulák disszociálódására és a fématomok széttolására, s ezt az energiát nem tudja pótolni teljes mértékben az oldáshő. Ebből eredően a Siewerts-törvényt leíró (3.4) képletben az egyensúlyi állandó (K) értéke a hőmérséklet növekedésével nő, amiből egyenesen következik, hogy az oldhatóság is nőni fog, a hőmérséklet csökkenésével pedig csökken. Gyakorlatilag ez azt jelenti, hogy az acél dermedése során gázfelszabadulással kell számolnunk, ami a termék lunkerességéhez zárványosságához vezethet.

Tekintettel arra, hogy a gázok is a reális oldatot alkotó elemek közé tartoznak, oldhatóságukat a hőmérsékleten és a nyomáson kívül a jelenlevő egyéb elemek is befolyásolhatják az aktivitási koefficiensekre kifejtett hatásukon keresztül.

A hidrogén és a nitrogén a folyékony és a szilárd vasban egyaránt oldódik, de az oldhatóság mértéke különböző, amint a 3.3. ábra mutatja. Amíg a hidrogén oldhatósága a hőmérséklet növekedésével minden szilárd módosulatban lineárisan nő, addig a nitrogén oldhatósága a γ -vasban csökken (ami arra vezethető vissza, hogy a γ -vasban a nitrogén nem atomos állapotban van jelen, hanem nitridet alkot). A vASFüldőben a nitrogén jobban oldódik, mint a hidrogén. Számszerűleg 1600°C-on, atmoszférikus nyomáson a vASFüldőben 0,0027 % H_2 , és 0,0450% N_2 oldódik.

Az

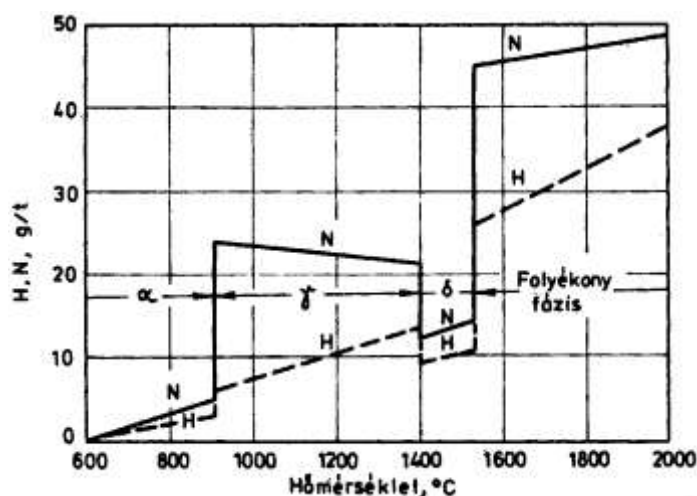


ill.



reakciók egyensúlyi állandójának változása a hőmérséklettel:

$$\lg K_{\text{H}_2,\%} = -\frac{1670}{T} - 1,68 \quad (3.23a)$$



3.3. ábra A H_2 és a N_2 oldódása a tiszta vasban a hőmérséklet függvényében

ill.

$$\lg K_{N_2, \%} = -\frac{188}{T} - 1,246 \quad (3.24a)$$

a nyomással:

$$K_{H_2} = \frac{[H]}{\sqrt{p_{H_2}}}$$

ill.

$$K_{N_2} = \frac{[N]}{\sqrt{p_{N_2}}}$$

Az oldódás normál szabadentalpia-változása (hipotetikus 1%-os oldatra, mint normál állapotra vonatkoztatva):

$$\Delta G_{H_2, \%} = 31987 + 32,15T \quad J \cdot mol^{-1} \quad (3.23b)$$

$$\Delta G_{N_2, \%} = 3600 + 23,91T \quad J \cdot mol^{-1} \quad (3.24b)$$

A gázok oldhatóságát szokásos g/t-ban is kifejezni, tekintettel arra, hogy mennyiségük nagyságrendileg egyszerűbben kifejezhető g/t-ban, mint %-ban. Ez esetben a (3.23) és a (3.24) egyenletek az alábbiak szerint módosulnak:

$$\lg K_{H_2, g/t} = \lg \frac{[H, g/t]}{\sqrt{p_{H_2}}} = -\frac{1670}{T} - 1,68 + 4 = -\frac{1670}{T} + 2,32 \quad (3.25a)$$

$$\Delta G_{H_2, g/t} = 31987 - 44,46T \quad J \cdot mol^{-1} \quad (3.25b)$$

ill.

$$\lg K_{N_2, g/t} = \lg \frac{[N, g/t]}{\sqrt{p_{N_2}}} = -\frac{188}{T} - 1,246 + 4 = -\frac{188}{T} + 2,754 \quad (3.26a)$$

$$\Delta G_{N_2, g/t} = 3600 - 52,75T \quad J \cdot mol^{-1} \quad (3.26b)$$

Ha a p_{H_2} , ill. a p_{N_2} kicsi ($< 10^4$ Pa), akkor a hőmérséklet és a nyomás hatását együtt kezelve a (3.25) és (3.26) összefüggések az alábbiak;

$$\lg[H, \%] = -\left[\frac{1670}{T} + 1,68\right] + \frac{\lg p_{H_2}}{2} \quad (3.27)$$

ill.

$$\lg[H, g/t] = -\left[\frac{1670}{T} - 2,32\right] + \frac{\lg p_{H_2}}{2} \quad (3.28)$$

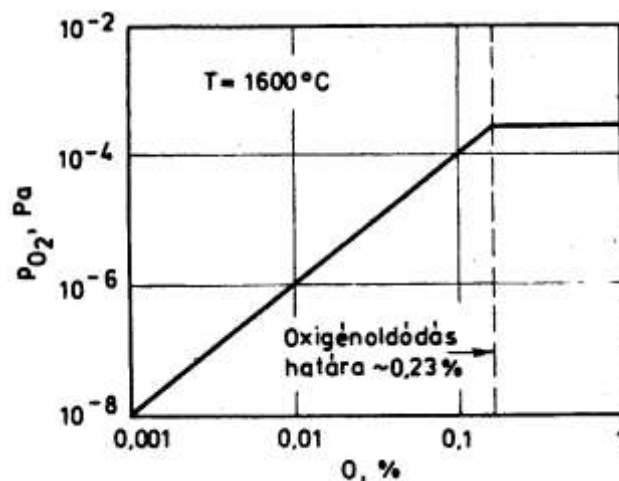
és

$$\lg[N, \%] = -\left[\frac{188}{T} + 1,246\right] + \frac{\lg p_{N_2}}{2} \quad (3.29)$$

ill.

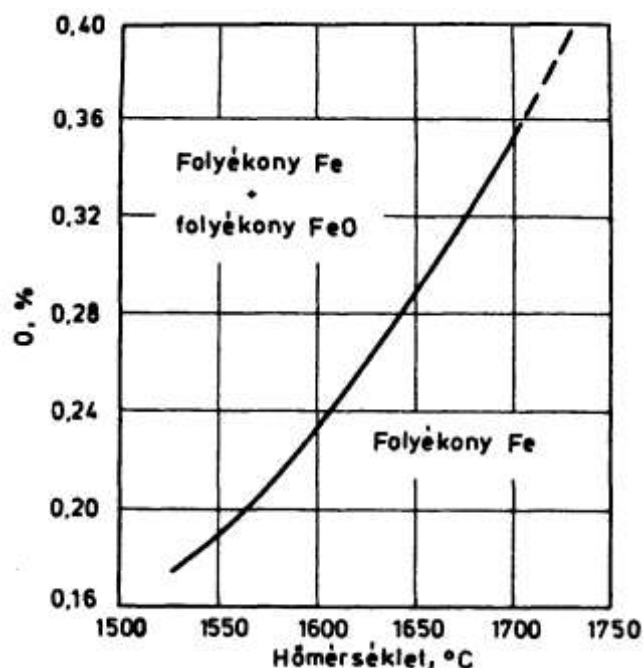
$$\lg[N, g/t] = -\left[\frac{188}{T} - 2,754\right] + \frac{\lg p_{N_2}}{2} \quad (3.30)$$

Az oxigén is oldódik a folyékony vasban, a szilárd vasban gyakorlatilag oldhatatlan. A folyékony vasban való oldhatósága is korlátozott, amit folyékony FeO-fázis megjelenése bizonyít. Az oxigén-oldhatóság határa, amint az a 3.4.ábrán látható, 1600 °C-on ~0,23 % oxigéntartalomnál van.



3.4. ábra A tiszta vASFürdőben oldódó O_2 mennyisége 1600 °C-on a P_{O_2} függvényében

Az ún. molekuláris elmélet szerint az oxigén vas(II)-oxid alakban van oldva a folyékony vasban, tehát nem oxigéngáz oldódásáról van szó. Helyes azonban az az – ionos elmélet szerinti – elképzelés is, hogy az oxigén a fémben O^{2-} -anion alakban van jelen, fémkation mellett. Mivel a folyékony vasban a fémoxidok közül csak a FeO oldódik számottevő mértékben, és mert benne a kötés ionos, az oldott oxigént tekinthetjük oldott ionnak is. Sőt, azt a feltételezést is el kell fogadnunk, amely szerint az oxigén a hidrogénhez és nitrogénhez hasonlóan atomosan oldódik a vasban, mert ennek az állításnak megdöntésére sincsenek bizonyítékaink.



3.5. ábra Az oxigén oldódása a tiszta vASFürdőben a hőmérséklet függvényében

Az ötvözőmentes folyékony vasban oldott oxigén és a hőmérséklet közötti összefüggést a 3.5. ábra szemlélteti, s ez az összefüggés Taylor és Chipman vizsgálatait alapján az alábbi közelítő egyenlettel fejezhető ki:

$$\lg[O, \%]_{\max} = -\frac{6320}{T} + 2,734 \quad (3.31)$$

ha az oxigén oldhatóságát FeO-ra számítva adjuk meg, akkor

$$\lg[\text{FeO, \%}]_{\max} = -\frac{6320}{T} + 2.734 + \lg \frac{M_{\text{FeO}}}{A_{\text{O}}} \quad (3.32)$$

összefüggés szerinti, ahol M_{FeO} a vas(II)-oxid moláris tömege, A_{O} az oxigénatom tömege.

Az oxigén oldódásával járó normál szabadentalpia-változás értékeinek számítására több lehetőség kínálkozik. Közvetett módszerként alkalmas pl.



ill. a



azaz a $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ közötti reakciók termodinamikai elemzése [3.11-3.12].

Elterjedt másik módszer [3.13] a



ill. a



Azaz a CO-CO_2 közötti reakciók egyensúlyi állandóinak felhasználása a számításokhoz. Az



reakció normál szabadentalpia-változásának számításához újabban közvetlenebb elektrokémiai vizsgálatokat is felhasználnak Fischer és tsai [3.14, 3.15]. A felsorolt módszerek egymáshoz közeli eredményeket adnak. Jó átlageredménynek tekinthető pl. Floridis és Chipman vizsgálatának eredménye [3.16],

$$\lg K = \frac{6123}{T} + 0,15 \quad (3.37a)$$

$$\Delta G^\circ = -117\,230 - 2,89\,T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.37b)$$

3.1.5. Az elemek oldódásának termodinamikai összefüggései a vas többalkotós rendszereiben

Az acélban az oldott komponensek száma mindig több, mint kettő, ezért a termodinamikai számításokban az egyes elemek egymásra való hatását is figyelembe kell venni. Az elemek egymásra való hatása főleg a vASFüRDÖben oldott elemek aktivitásértékeinek meghatározásánál jelentkezik. A 3.6. ábrán látható, hogy a kén aktivitási koefficiense nagyobb kén tartalom mellett még a tiszta vas-kén ötvözetekben sem 1, a kén tartalom növekedésével csökken, a karbon és a szilícium ezzel szemben erősen növeli a kén aktivitási koefficiensét, és ennek megfelelően reakcióképességét. A 3.6. ábra adatainak felhasználásával egy adott összetételű vASFüRDÖben az oldott kén aktivitását az alábbi módon számíthatjuk ki.

Tételezzük fel, hogy a vASFüRDÖ 0,05 % S-t, 1% Si-ot, 5 % C-t, 2 % Mn-t tartalmaz. Ez esetben az. ábra adatai szerint

$$0,05\% \text{ S-nél } \lg \gamma_{\text{S}}^{\text{S}} = 0,00$$

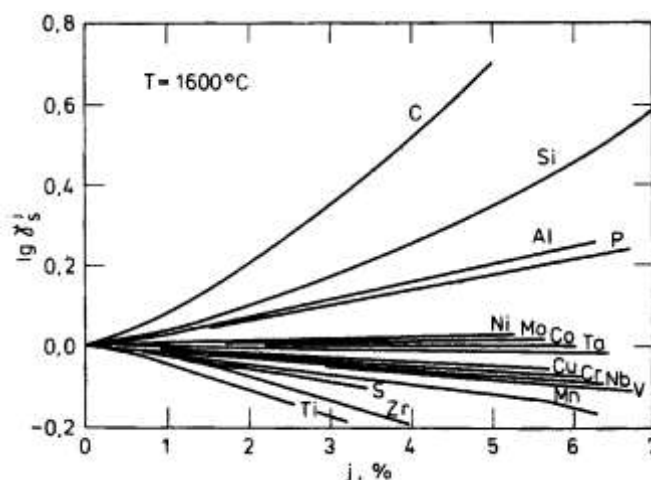
$$1,00\% \text{ Si-nél } \lg \gamma_{\text{S}}^{\text{Si}} = +0,07$$

$$5,00\% \text{ C-nál } \lg \gamma_{\text{S}}^{\text{C}} = +0,70$$

$$2,0\% \text{ Mn-nál } \lg \gamma_{\text{S}}^{\text{Mn}} = -0,05$$

Összesen: $\lg \gamma_S^{\sum \text{ötv.}} = 0,72$

azaz $\gamma_S = 5,5$, ami azt jelenti, hogy a kénnek ebben a vASFüRDÖben 5,5-szer akkora az aktivitása, mint egy olyan fÜRDÖben, amelyben csak 0,05% S van.



3.6. ábra A vasban oldott elemek hatása a kén aktivitási koefficiensére

A 3.6. ábrához hasonló diagramok más elemekre is szerkeszthetők, amelyekből az egyes elemek aktivitási koefficiensének értéke többalkotós rendszerre kielégítő pontossággal számítható. Számításokhoz a $\lg \gamma_i^j$ és az egyes elemek koncentrációja közötti összefüggéseket matematikailag is kifejezték és táblázatba foglalták. Az acélgYártásnál fontosabb aktivitási koefficiens értékeit a 3.4. táblázat adataiból az alábbi módon határozhatjuk meg.

Jelöljük az oldott ötvözőket vegyjelükkel: Mn, C, Co stb. Az Al aktivitásának meghatározásához ismernünk kell az Al, C, Co stb. hatását az alumínium aktivitási koefficiensére.

Legyen

- γ_{Al}^{Al} az Al saját hatását kifejező aktivitási koefficiens,
- γ_{Al}^C a C hatását kifejező aktivitási koefficiens,
- γ_{Al}^{Co} a Co hatását kifejező aktivitási koefficiens stb.

akkor:

$$\gamma_{Al}^{\sum \text{ötv.}} = \gamma_{Al}^{Al} \cdot \gamma_{Al}^C \cdot \gamma_{Al}^{Co} \quad (3.38)$$

Logaritmizálva a (3.38) egyenletet és általánosítva:

$$\lg \gamma_{Al}^{\sum \text{ötv.}} = \lg \gamma_{Al}^{Al} + \sum_{x=3}^n \lg \gamma_{Al}^x \quad (3.39)$$

ahol $x = 1$ a vASFüRDÖt, $x = 2$ adott esetben az Al-ot jelenti, $x = 3 \rightarrow n$ a vASFüRDÖben oldódó, egyéb elemeket. A (3.39) összefüggés a koncentrációkkal kifejezve

$$\lg \gamma_{Al}^{\sum \text{ötv.}} = [Al, \%] \cdot \frac{\partial \lg \gamma_{Al}^{Al}}{\partial [Al, \%]} + [x, \%] \cdot \sum_3^n \frac{\partial \lg \gamma_{Al}^x}{\partial [x, \%]} \quad (3.40)$$

szerint alakul, melynél általánosságban az

$$e_i^j = \frac{\partial \lg \gamma_i^j}{\partial [j, \%]} \quad (3.41)$$

hatásparaméter bevezetésével a $\lg \gamma_{Al}^{\sum \text{ötvözö}}$ az alábbi módon fejezhető ki:

$$\lg \gamma_{\text{Al}}^{\sum \ddot{\text{ot}}\text{v}} = [\text{Al},\%] \cdot e_{\text{Al}}^{\text{Al}} + [\text{x},\%] \cdot \sum_3^n e_{\text{Al}}^{\text{x}} = [\text{Al},\%] \cdot e_{\text{Al}}^{\text{Al}} + [\text{C},\%] e_{\text{Al}}^{\text{C}} + [\text{Co},\%] \cdot e_{\text{Al}}^{\text{Co}} + \dots [\text{j},\%] e_{\text{Al}}^{\text{j}} \quad (3.42)$$

Határozzuk meg pl. a 0,05 % Al-ot, 1 % C-t, 0,2 % Si-ot, 0,008 % oxigént tartalmazó acélfürdőben az Al aktivitását a 3.4.táblázat adatai alapján:

$e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = +0,048 ;$	$\lg \gamma_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0,05 \cdot 0,048 = + 0,0024$
$e_{\text{Al}}^{\text{C}} = +0,11 ;$	$\lg \gamma_{\text{Al}}^{\text{C}} = 1 \cdot 0,11 = + 0,11$
$e_{\text{Al}}^{\text{Si}} = +0,06 ;$	$\lg \gamma_{\text{Al}}^{\text{Si}} = 0,2 \cdot 0,06 = + 0,0120$
$e_{\text{Al}}^{\text{O}} = -1,60 ;$	$\lg \gamma_{\text{Al}}^{\text{O}} = - 0,008 \cdot 1,6 = - 0,0128$
$\lg \gamma_{\text{Al}}^{\sum \ddot{\text{ot}}\text{v}} = 0,1116$	

A $\gamma_{\text{Al}}^{\sum \ddot{\text{ot}}\text{v}}$ értékét a $\lg \gamma_{\text{Al}}^{\sum \ddot{\text{ot}}\text{v}}$ -ből visszakeresve 1,3-at kapunk, amellyel az Al aktivitása;

$$[\text{Al},\%] \cdot \gamma_{\text{Al}}^{\sum \ddot{\text{ot}}\text{v}} = 0,05 \cdot 1,3 = 0,065$$

A közölt számítási módszerrel és a táblázat adataival kiszámítható adott összetételű acélfürdőben oldott bármely elem aktivitása. A táblázat adatai 1600 °C hőmérsékletre vonatkoznak, tehát alkalmazhatók az acélgyártási folyamatok vizsgálatához, hiszen a reakciók közel ezen a hőmérsékleten mennek végbe. Másrészt a kísérleti eredmények azt bizonyítják, hogy az aktivitási értékek általában még $\pm 100^\circ\text{C}$ hőmérséklet-változásnál is azonosak vagy csak kismértékben változnak meg.

3.4. táblázat Többszörös rendszerek egyes ötvözőelemeire vonatkozó $e_i \cdot 10^2$ értékek 1600 °C-on [3.17]

	Összetétel, %																		
	Al	B	C	Co	Cr	Cu	H	Mn	Mo	N	Nb	Ni	O	P	S	Si	Ti	V	W
Al	4,8	-	11	-	-	-	23	-	-	0,8	-	0,7	-160	-	-4,8	6	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	48,5	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	4,2	-	19	1,2	-2,4	1,6	49,2	-	-0,9	11,2	-6	1,2	-34	5,7	9	10,6	-	-3,8	-0,3
Co	-	-	4,2	-	-2,2	-	-1	-	-	1,6	-	-	1,4	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	11,8	1,9	2,4	-87	-14	-	0,2	-14	-	-0,9	-14,3	-0,4	-	2,3	-	-	-
Cu	-	-	6,6	-	-0,7	-2,1	-23,6	-	-	2,5	-	-	-5	-	-3	-	-	-	-
H	1,3	5,0	6	0,2	-0,2	0,1	-	-0,1	0,1	-	-0,1	-	-	1,1	0,8	2,6	-6	-0,3	0,5
Mn	-	-	-	-	-	-	-31,1	-0,3	-	6,5	-	-	-7,9	-	-4,6	54,6	-	-	-
Mo	-	-	10,2	-	-	-	-27,4	-	-	-19,7	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-
N	0,6	13	13	0,7	-4	0,9	-	-2	-2,5	-	-6,7	1	-16	4,5	1,3	6,5	-63	-10	-0,1
Nb	-	-	49,2	-	-	-	-60,7	-	-	-46,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	4,2	-	-1,1	-	-25	-	-	2,8	-	0,2	1,4	-	-	-	-	-	-
O	-100	-	-41	0,7	-4,1	-0,9	-	-2	0,3	-18,3	-	0,6	-20	-14,7	-13,3	-13,3	-	-11	0,9
P	-	-	24	-	8,3	-	21	-	-	9,4	-	-	-28,8	12,2	-	-	-	-	-
S	-	-	11,3	-	-	-1,3	12	-2,5	-	2,4	-	-	-27	4,3	-2,8	6,5	-	-	-
Si	5,9	-	24	-	1,5	-	63	28,1	-	13,5	-	-	-23,4	-	5,7	11,2	-	15	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-305	-	-	-224	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V	-	-	17,4	-	-	-	-72	-	-	-37,3	-	-	-36,9	-	-	27	-	-	-
W											-	-	-5,7	-	-	-	-	-	-

3.2. A fémes olvadékfázis. fizikai-kémiai jellemzése

A színvas olvadáspontja 1535-1545 °C, melyet a fürdőben oldódó elemek az olvadáspont-csökkenés törvényének megfelelően csökkentenek [3.9]. A legfontosabb elemek egy tömegszázalékos mennyisége az alábbi mértékben csökkenti a színvas olvadáspontját:

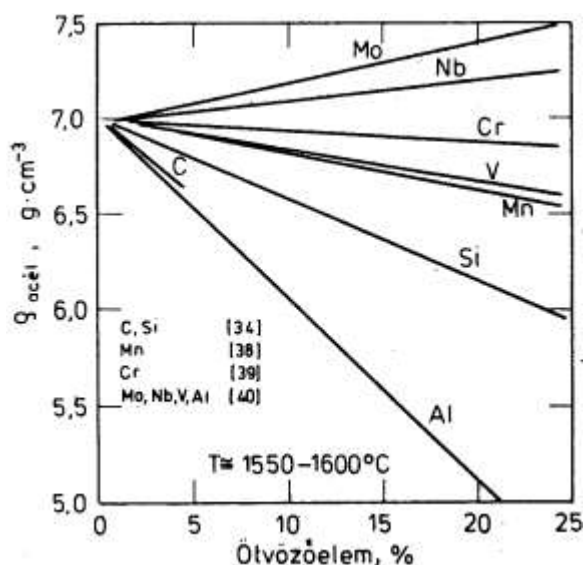
karbon	~ 90 °C
mangán	~ 1,7 °C,
szilícium	~ 6,2°C,
foszfor	~ 28 °C,
kén	~ 40 °C,
oxigén	~ 65 C.

Az ötvözőelemeknek az összhatása a keverési szabállyal számítható megközelítő pontossággal, ami elsősorban a csapolási és az öntési hőmérséklet beállításához szükséges.

A színvas sűrűsége az olvadáspont és 1700 °C között megközelítő pontossággal több kutató [3.18-3.21] adatainak átlagolása alapján az alábbi képlet szerint számítható:

$$\rho_{\text{Fe}} = 8,851 - 1,15 (T-273), \quad (3.43)$$

ahol ρ_{Fe} a színvas-olvadék sűrűsége g.cm³-ben,
T a hőmérséklet K-ban.



3.7.ábra A legfontosabb ötvözőelemek hatása az acélfürdő sűrűségére

Az acél alkotóelemei természetesen az olvadékfázis sűrűségét is befolyásolják. Sok kísérleti adat utal erre, megbízható összefüggések azonban az eltérő kísérleti körülmények, továbbá az eredmények szóródásai miatt nem írhatók fel. Néhány szerző vizsgálati eredményét [3.22-3.24] a legfontosabb elemekre nézve a 3.7. ábrán mutatjuk be.

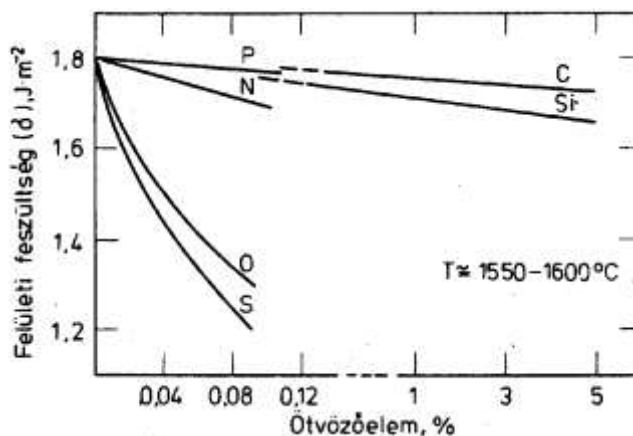
Igen fontos tulajdonság a viszkozitás; szerepe minden diffúziós folyamatnál, továbbá a zárványok csökkentésénél, a gáztalanításnál és az öntésnél is számottevő. Sajnos kevés adat áll rendelkezésre, azok is igen szóródnak. Az biztos, hogy a viszkozitás a hőmérséklettel

$$\eta = A \cdot e^{\Delta E/RT} \quad (3.44)$$

összefüggés alapján változik, ahol „A” konstans, „E” a viszkozitás aktiválási energiája $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ -ben. A tiszta vas viszkozitása az újabb vizsgálati eredmények [3.18] alapján a vas olvadáspontján $5\cdot 5,5\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $1600\text{-}1650^\circ\text{C}$ -on $4,2\text{-}4,8\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. A gyakorlati mérések alapján a C, Mn és a Si valamelyest csökkenti a viszkozitást, a Mo és a W valamelyest növeli. A Cr és a Ni szerepe nem egyértelmű; ez arra utal, hogy az olvadék szerkezete és fáziselrendeződése lényeges hatással van a viszkozitásra. Az oxigén általában csökkenti az olvadék viszkozitását, de attól is függ, hogy a dezoxidáció után visszamaradt zárványok konzisztenciája milyen sajátosságú. Pl. az Al-os dezoxidáció sokkal jobban képes a fürdő kinematikai viszkozitását csökkenteni, mint a Si-os dezoxidáció.

Acélgyártásnál technológiai szempontból sem közömbös, hogy a fürdő milyen mértékben nedvesíti a kemence falazatot, a leöntött acél a kokillának, valamint az öntőgép kristályosítójának a falát. Metallurgiai szempontból a felületi feszültség lényeges szerepet játszik a gáztalanítás és a zárványtartalom-csökkenés során, hiszen a gázbuborék képződésnél a kapilláris nyomás, a heterogén reakciók lejátszódásánál a felület nedvesítése a felületi feszültség függvénye.

A színvas felületi feszültsége $1550\text{-}1600^\circ\text{C}$ hőmérsékleten $1,6\text{-}1,8 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$; jelentősen csökkentik ezt az értéket az acél, szennyezői, különösen az oxigén és a kéntartalom.



3.8. ábra A legfontosabb kísérő- és szennyezőelemek hatása az acélfürdő felületi feszültségére [2.4]

4. AZ ACÉLGYÁRTÁS SALAKJAI

4.1. A salakok legfőbb alkotói, a salakok szerepe

Az acélgyártás salakjai döntően a különböző fémes és nemfémes elemek oxidjainak és a belőlük képződött vegyületeknek az oldata. Kialakításában a metallurgiai céllal bevitt adalékanyagok mellett részt vesznek a fémes betét oxidálásából származó oxidok, valamint a kemence tűzálló bélésének anyagai is. A salakalkotó komponenseket eredetük szempontjából tehát az alábbi módon csoportosíthatjuk:

- általános adalékanyagok, amelyeket a metallurgiai reakciók levezetése céljából szilárd állapotban hozagolnak a fürdőbe: ilyenek a mészkő, égetett mész, frissítőérc, homok, koks, redukálóanyagok, valamint a folyósítóanyagként bevitt folyópát, bauxit vagy samott törmelék stb.
- a vasnak és szennyezőelemeinek az oxidációjából származó oxidok (FeO , MnO , SiO_2 , P_2O_5 stb.), továbbá a kéntelenítés eredményeként salakba jutó szulfidok (CaS , MnS , FeS stb.)
- a kemencefenék és falazat kopásából származó oxidok: ilyenek pl. a SiO_2 , MgO , Al_2O_3 .

A salakalkotó komponensek összetételüket tekintve tehát többnyire oxidok. Kémiai tulajdonságaik szerinti csoportosításuk a 4.1. táblázatban szerepel. Ha a salak nagyobb mennyiségben első csoportba tartozó oxidokat tartalmaz, akkor a salak bázikus; ha a másodikhoz tartozókat, akkor savanyú. A bázikus és savanyú komponensek aránya határozza meg a salak fontosabb tulajdonságait. A CaO és a SiO₂ fő alkotókon kívül a salak tulajdonságait a FeO-tartalom is nagymértékben befolyásolja.

4.1. táblázat Az acélgyártás salakjait alkotó oxidok kémiai tulajdonság szerinti csoportosítása

Bázikus salakalkotók	Savas salakalkotók	Amfoter salakalkotók
CaO*	SiO ₂ *	Al ₂ O ₃ *
MgO	P ₂ O ₅ *	Cr ₂ O ₃
MnO*	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
FeO*	V ₂ O ₅	
K ₂ O	WO ₃	
Na ₂ O	MoO ₃	
CrO		

Megjegyzés: * a legfontosabb salakalkotó oxidok

A legfontosabb salakalkotó oxidok metallurgiai szerepe az alábbiakban foglalható össze.

CaO: bázikus eljárásban főleg a kéntelenítés és a foszfortalanítás céljából adagolják égetett mészh vagy mészkő formájában. A ként kalciumszulfid (CaS), a foszfort kalciumfoszfát (4CaOP₂O₅) alakban köti meg. A salak egyéb alkotóival komplex vegyületeket hoz létre, elsősorban különböző összetételű szilikátokat. Savanyú salakokban a kisebb molekulájú szilikát komplexek létrehozásával alkalmas a salak viszkozitásának csökkentésére. Savanyú salakokban a CaO mennyiségének változtatásával szabályozható a szilícium redukciójának mértéke is.

FeO: bázikus és savanyú eljárásban egyaránt az oxidációs reakciók számára szükséges oxigénnek az acélfürdőbe juttatását biztosítja. A salak vas(II)-oxidot (FeO) és vas(III)-oxidot (Fe₂O₃) egyaránt tartalmaz. Amíg a savanyú salakban a vasoxid főleg szilikáttal, többnyire 2FeOSiO₂ alakban van kötődve, addig bázikus salakban a vas(II)-oxid kötetlen formában, a vas(III)-oxid kalciumhoz és magnéziumhoz kötődve, kalcium- ill. magnéziumferritként található. Ez utóbival magyarázható a Fe₂O₃ folyósító hatása, mivel a ferriteknek viszonylag alacsony az olvadáspontja (~1400 °C). A salak szabad FeO-tartalma határozza meg a salak aktivitását, azaz a salak oxidálóképességét. Ha a szabad FeO sok, akkor oxidáló, ha kevés, akkor redukáló tulajdonságú a salak.

MnO: bázikus és savanyú eljárás salakjaiban egyaránt a mangán mangán(II)-oxid alakban van jelen. Magasabb rendű mangánoxidok az acélgyártás viszonyai között nem stabilak, mivel egyrészt termikusan disszociálnak, másrészt a vas jelenlétében mangán(II)-oxidig redukálódnak.

Az erősen bázikus salakban szabad állapotban, a neutrális és gyengén bázikus salakban mangán-szilikátokat és mangánfoszfátokat képezve, míg savanyú salakokban mangán-szilikátok alakjában fordul elő. Jelenléte a bázikus salakban véd a vasleégés ellen, szabályozza az acél mangántartalmát, és elősegíti az acél kéntelenítését.

P₂O₅: jelentős részben a vasbetét P-tartalmának oxidációjából származó oxidot (P₂O₅-ot) veszi fel a salak. Tartós megkötésére a CaO szolgál (4CaOP₂O₅ alakban), ezért csak bázikus salakokban fordulhat elő.

SiO₂: a bázikus salak híg folyósságát növeli, olvadáspontját csökkenti. Bázikus salakokhoz ritkán adagolják, a salakban levő SiO₂ főleg a fémes betét Si-tartalmának oxidációjából és az egyéb hozaganyagokból származik. Savanyú eljárásban a salak legfőbb komponense védi a tűzálló bélést. Kovasavval telített salakokban a SiO₂ mennyisége jelentősen befolyásolja a szilícium-redukció mértékét és e folyamat lejárásának körülményeit.

Al_2O_3 : amfoter tulajdonsága miatt a bázikus salakokban kalcium-aluminátokat, savanyú salakokban alumínium-szilikátokat képez. Bauxit alakjában adagolva a bázikus frissítő salakok folyósítására használatos, timföld formájában redukáló hatású szintetikus salakokhoz alkalmazzák. A nagyobb Al_2O_3 -tartalomra a nagy bázikusságú vagy az erősen híg folyós salakokhoz van szükség, mert az Al_2O_3 gyorsítja a mész oldódását és növeli a CaO oldhatóságának mértékét.

Az eddig ismertetett főbb oxid-komponenseken kívül a salakok jelentősebb mennyiségben tartalmazhatnak még MgO -ot, CaF_2 -ot, MgF_2 -ot, különböző szulfidokat és CaC_2 -ot is.

Az MgO csak a bázikus salakokban fordul elő, hiszen főleg a kemence beléséből származik. Növeli a salak bázikusságát. Hatása nagyobb mennyiségben káros, mert a salak viszkozitását – még magasabb hőmérsékleteken is – jelentősen növeli.

A CaF_2 -ot a salak viszkozitásának csökkentése céljából adagolják. Előnye, hogy a salakot nagyon gyorsan híg folyóssá teszi anélkül, hogy csökkentené a salak bázikusságát, ami a kéntelenítés szempontjából döntő. Kár, hogy drága, amellott hatása csak rövid ideig tart. Elsősorban a nemesacélgyártás redukáló salakjaihoz használják. Pótlására gyakran használják a samott-törmelékét, mert Al_2O_3 -tartalma révén jó és olcsó folyósítószer.

A MgF_2 folyósító hatása ugyan erősebb, mint a CaF_2 -é, de gazdasági szempontok miatt az ipari salakokhoz folyópátot szokás adagolni. A bázikus salakok alkotói között szulfidok is találhatóak. A kén eltávolítása elsősorban a salak CaO -tartalmával történik, ezért a kén fő tömege CaS alakban van jelen, de kisebb-nagyobb arányban FeS , MnS , MgS alakjában is előfordulhat.

A CaC_2 a salak vas-, mangán- és egyéb nehézfém-oxidjainak redukálására szolgál, emellett erőteljes kéntelenítő hatása is van.

Az egyes komponensekből összetevődő olvadt salak mennyisége és minősége nemcsak a P, S és egyéb szennyezők eltávolítását, s ezzel az acél minőségét szabja meg, hanem az adagvezetés műszaki-gazdasági mutatóit is. A gyakorlat azt bizonyítja, hogy csak megfelelő minőségű és mennyiségű salak kialakításakor kapunk jó minőségű acélt és kielégítő gazdasági mutatókat. A salak legfontosabb feladatait a következőkben foglalhatjuk össze:

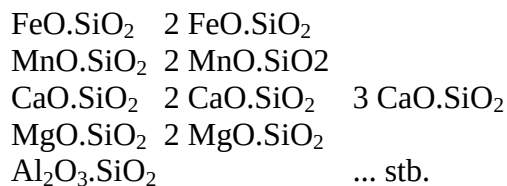
1. meghatározó módon befolyásolja a gázfázis és az acélfürdő közötti hőátadást
2. nagymértékben, de nem kizárólagosan biztosítja az acélfürdő oxigénnel való ellátását az acélgyártás technológiai szükségletének megfelelően
3. bizonyos mértékben védőréteget képez az acélfürdőt szennyező káros gázokkal (nitrogén, hidrogén) szemben
4. biztosítja a gyártási folyamat jellegét (oxidáló vagy redukáló), és azt megfelelő irányban vezeti
5. biztosítja a káros elemek (foszfor, kén) eltávolításához szükséges legkedvezőbb feltételeket
6. felveszi a fémfürdő elemeinek oxidációs termékeit
7. lehetővé teszi, hogy a vasvesztesség és az acélfürdő egyéb értékes ötvözőelemeinek leégése minimális maradjon
8. lehetővé teszi az acélfürdő fővésekor keletkező gázok szabad eltávozását, de ugyanakkor akadályozza az acélfürdő mechanikus veszteségét, az acélcseppek fröccsenését.

4.2. A salakok fizikai és kémiai tulajdonságai

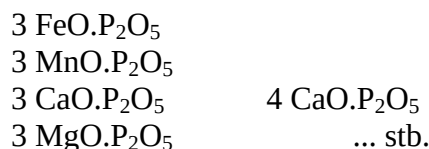
Az olvadt salak – a salakok szerkezetének molekuláris elmélete szerint – elektromosan semleges molekulák oldata, oxidokra disszociált vegyületekből (szilikátokból, foszfátokból, ferritekből stb.) A salakalkotó komponensekből megolvadt salakban ugyanis minden pillanatban kémiai vegyületek képződnek és bomlanak fel, s ennek megfelelően a salak egyidejűleg tartalmaz szabad oxidokat és

vegyileg kötött oxidokat is. A legfontosabb – ásványtani és fémtani módszerekkel kimutatott – többalkotós, vegyileg kötött oxidok:

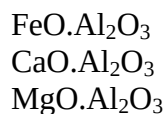
Szilikátok



Foszfátok:



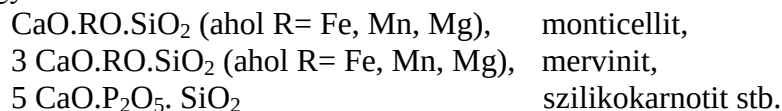
Aluminátok



Ferritek

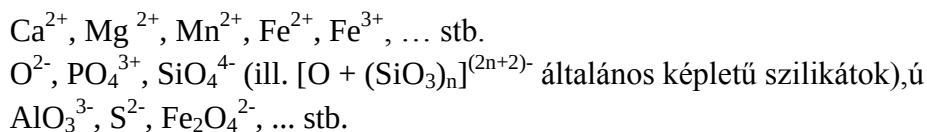


bonyolultabb vegyületek



A molekuláris elméletet alátámasztja az a tapasztalat, hogy a megdermedt salakban meghatározott sztöchiometrikus összetételű vegyületeket találunk.

A megolvasztott salakon végzett, villamos vezetőképességi mérések, továbbá elektrolitikus mérések alapján – a salakok szerkezetének ionos elmélete szerint – az olvadt salak szerkezete iontípusú, azaz a vegyületek ionokra disszociált állapotban vannak. Az iontípusú rácsok rácspontjaiban villamos töltésű egyszerű vagy összetett ionok helyezkednek el, s az ionkristályokat elektrosztatikus vonzóerők tartják össze: A különböző acélgyártási salakokban – általában – az alábbi ionok tételezhetők fel:



A salak és a fém közötti reakciók vizsgálatában az irodalom mind a molekuláris, mind az ionos elméletet alkalmazza, ennek megfelelően a salakösszetételt vagy móltört vagy iontört egységekkel fejezi ki.

A salak-fém-gáz kölcsönhatásban – mind a molekuláris, mind az ionos elmélet szerint – a salaknak csak azok az alkotói vesznek részt, amelyek kémiaiilag nincsenek megkötve vagy disszociált állapotban vannak. A salak szabad vasoxidjainak koncentrációja, valamint a CaO és a SiO₂ mennyisége és aránya határozza meg a salak oxidálóképességén túlmenően a salak legfőbb tulajdonságait: a bázikusságot, az olvadáspontot, a viszkozitást, a sűrűséget, továbbá az elektromos vezetőképességet.

4.2.1. A salakok bázikussága

Noha a folyékony acélgyártást salakok többalkotós rendszerek, amelyek csupán feltételeesen egyszerűsíthetők le főbb jellemvonásaik meghatározása végett egy-két alkotós rendszerekre, a bázikusság jellemzésére leggyakrabban a salak CaO- és SiO₂-tartalmának százalékban vagy móltörtben kifejezett arányát használják:

$$B_1 = \text{CaO, \%} / \text{SiO}_2, \% \quad (4.1)$$

$$B_1 = X_{\text{CaO}} / X_{\text{SiO}_2} \quad (4.2)$$

Akár százalékban, akár móltörtben fejezzük ki a bázicitást, egymáshoz közelálló értékeket kapunk, s mindkét arány elfogadható a kis P₂O₅-tartalmú salakokra is. Sok P₂O₅-ot tartalmazó salakoknál célszerűbb a

$$B_3 = \text{CaO, \%} / \text{SiO}_2, \% + \text{P}_2\text{O}_5, \% \quad (4.3)$$

vagy

$$B_4 = \text{CaO, \%} - 1,18 \cdot \text{P}_2\text{O}_5, \% / \text{SiO}_2, \% \quad (4.4)$$

ill.

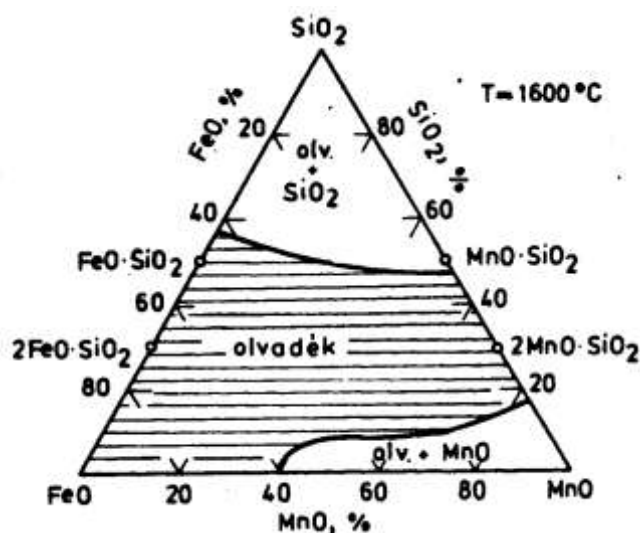
$$B_5 = \text{CaO, \%} / \text{SiO}_2, \% + 0,634 \cdot \text{P}_2\text{O}_5, \% \quad (4.5)$$

összefüggéseket alkalmazni. A. B₄ egyenlet számlálójában az 1,18 az egy molekula trikálcium-foszfátban a CaO/P₂O₅ tömegarány (3·56=168; 168/142 =1,18); míg a B₅ egyenlet nevezőjében a 0,634 az egy molekula trikálcium-foszfát és bikalcium-szilikát által lekötött kalciumoxid tömegarányok hányadosa [2·56=112; 112/60=1,86; 1,18/1,86=0,634].

4.2.2. A salakok olvadáspontja

Az acélgyártásban használt salakok olvadáspontjára vonatkozóan a legfőbb salakalkotó komponenseket figyelembe vevő fázisdiagramokból tájékozódhatunk. Mivel a salakok általában 8-10 komponensből állnak, s a fázisdiagramok legfeljebb 3-4 komponenst tudnak figyelembe venni, ezért a diagramokból levont következtetések mindenkor csupán kvalitatív jellegűek lehetnek, kellő támpontot tudnak nyújtani az üzemi salakok tulajdonságainak megítéléséhez.

Mivel a betétben levő szilícium és mangán nagyobb része már az acélgyártás első szakaszában oxidálódik, s a mészkő csak fokozatosan oldódik, emiatt a kezdeti salak alkotói mind a savas, mind a bázikus kemencében (savanyú, ill. bázikus acélgyártásnál) főleg FeO, MnO és SiO₂. Az ilyen salakok tulajdonságainak megítélésére szolgál a 4.1. ábra.



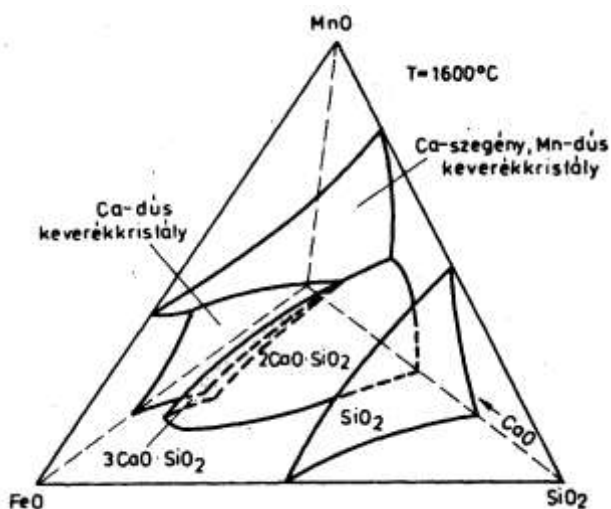
4.1. ábra A (FeO)-(MnO)-(SiO₂)-rendszer egyensúlyi diagramja

Amint az ábrán látható, a FeO-MnO-SiO₂ összetételű salak SiO₂-dal való telítettsége 1600 °C-on 50 % SiO₂-tartalom körül következik be, s erre a FeO/Mn arány csak jelentéktelen befolyással van. Ennél több kovásv az olvadékban már nem oldódik, hanem szilárd állapotban marad, és a telített olvadékkal heterogén rendszert alkot.

A mész fokozatos oldódásával a FeO-MnO-SiO₂ rendszerben változás áll be. A CaO-tartalom növekedése a SiO₂-telítettség növekedést idézi elő. 1600 °C-on a FeO-MnO-SiO₂ salakrendszerben a SiO₂-telítettség és a CaO-tartalom összefüggése:

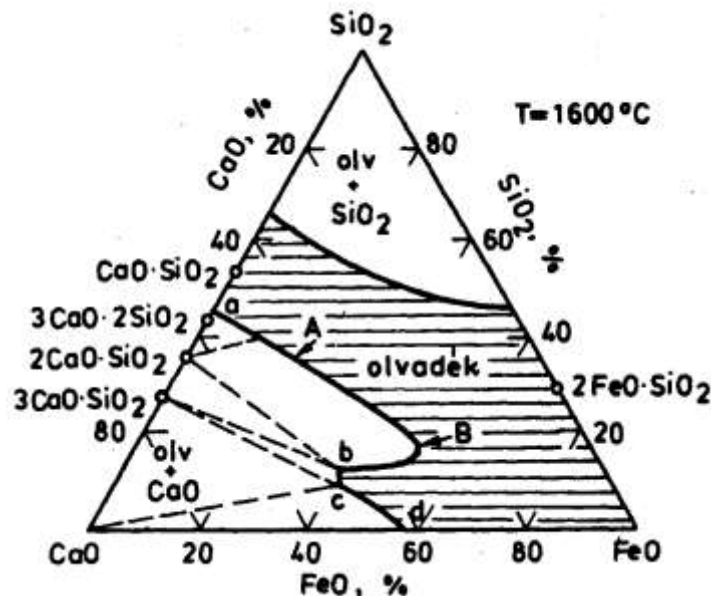
CaO, %	0	12	18	34
SiO ₂ , %	48-52	57	60	63

Erre utal a C. E. Görl [4.1] és munkatársainak vizsgálatát tükröző 4.2. ábra is, ami 1600 °C-on a CaO-FeO-SiO₂-MnO rendszerben létrejövő fázisok likvidusz felületeit mutatja. Négyalkotós rendszerről lévén szó, a térbeli ábrázolás elkerülhetetlen, Igen jól kivehető azonban a SiO₂-nek megfelelő likviduszfelület hajlása a SiO₂ sarok felé, amennyiben nő a rendszerben a CaO-tartalom.



4.2. ábra A (CaO)-(FeO)-(MnO)-(SiO₂)-rendszer egyensúlyi diagramja B. Görl és munkatársai [4.1] vizsgálatai szerint

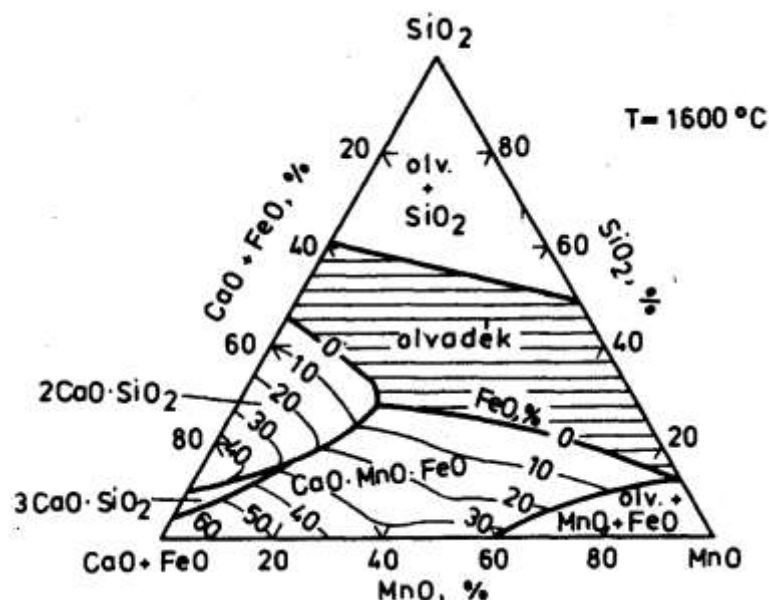
A mészkő fokozatos oldódásával a kezdeti salak egyre bázikusabbá válik, egyre komplexebb Ca-vegyületek képződésével kell számolnunk Ennek a bázikus oxidáló salaknak a vizsgálatára leginkább a CaO-FeO-SiO₂ ternér rendszer állapotábrája alkalmas (4.3. ábra [4.2]).



4.3. ábra (CaO)-(FeO)- (SiO₂)-rendszer egyensúlyi diagramja

Az 1600 °C-on stabilis fázisok közül a folyékony fázist tartalmazó salakok koncentrációs területét a vonalkázott mező jelzi: A mészben dúsabb, de még folyékony salakok koncentrációját az a-b-c-d telítési görbe határozza meg. A c-d telítési görbeszakasz a szilárd kalciumoxiddal telített salakösszetételeket mutatja, e salakok reakcióképessége a tiszta kalciumoxidénak felel meg. Az a-b görbe a 2 CaO·SiO₂-vel, a b-c görbe pedig a 3 CaO·SiO₂-vel telített, tehát a tiszta CaO-nál kevésbé reakcióképes salakok koncentrációját mutatja. Az állapotábrán bejelölt A és B összetétel közelítőleg a kis, ill. a nagy bázicitású oxidáló salakok összetételének felel meg, amelyek további CaO oldódása esetén a CaO-sarokra mutató nyilak irányában változnak (a SiO₂ és a FeO aránya eközben változatlan). A folyékony salak mészben a telítési határnál dúsabb akkor lehet, ha több folyósító anyagot (Al₂O₃, CaF₂) tartalmaz.

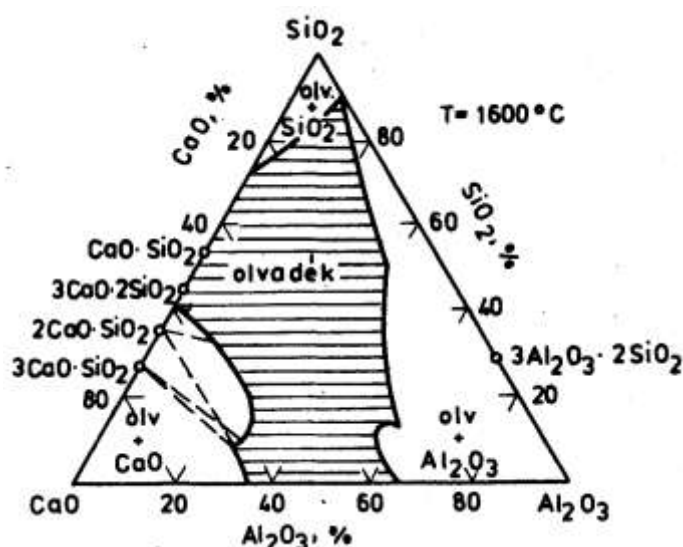
A hőmérséklet növekedésével az oldhatóságra jellemző a-b-c-d görbe a CaO sarok felé közeledik, miközben alakját is megváltoztatja: a c-d görberész a többi rovására hosszabbodik. Nagyobb hőmérsékleten tehát mészben gazdagabb salak érhető el még viszonylag kevesebb folyósítóanyaggal is. A mészben gazdag salak reakcióképességét a salak SiO₂ koncentrációjának csökkenésekor a FeO-tartalom növekedése biztosítja (4.4. ábra).



4.4. ábra A $(\text{CaO}+\text{FeO})$ -(MnO)-(SiO_2)-rendszer egyensúlyi diagramja G. Trömel és E. Görl [4.3] vizsgálatai szerint

A vas(II)-oxidot ebben a hatásában pótolni képes a timföld és a folypát. Trömel és Görl [4.3] vizsgálatának eredményei szerint, ahogy nő a salakrendszerben a FeO -tartalom, úgy bővül a folyékony fázis területe, ami egyértelműen a vas(II)-oxid hígfolyósító hatására utal. Az olvadáspont további csökkentésére gyakorlatban leginkább a CaF_2 és az Al_2O_3 szolgál. A CaF_2 hatása lényegesen erősebb az Al_2O_3 hatásánál, ami olvadáspontjaik különbségéből ered. Az Al_2O_3 hatása viszont tovább tart és olcsóbb.

Az ún. kétperiódusú eljárásoknál (a klasszikus ívfényes elektroacélgyártásnál) a hatékony dezoxidálás és kéntelenítés céljából a bázikus oxidáló salakot bázikus redukáló salak váltja fel. E salak leglényegesebb jellemzője a kis FeO -tartalom, valamint a nagy bázicitás. Az ilyen bázikus redukáló salakokra vonatkozóan a CaO - SiO_2 - Al_2O_3 ternér diagramból (4.5.ábra) vonhatunk le következtetéseket



4.5. ábra A (CaO) -(SiO_2)-(Al_2O_3)-rendszer egyensúlyi diagramja

E diagramban is a vonalkázott mező jelzi az 1600 °C-on folyékony fázisú salakok összetételét. Az ábrából kitűnik, hogy a 10-15 % Al_2O_3 -ot tartalmazó és $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,5\text{-}3,5$ bázikusságú redukáló salakok olvadáspontja 1600 °C-nál magasabb. Noha a szennyezőként jelenlévő egyéb fémoxidok miatt ezeknek, a salakoknak az olvadáspontja alacsonyabb, mint ami a diagramból leolvasható, mégis folyósítóanyagot (CaF_2) kell adagolni megfelelően híg folyós, reakcióképes salak kialakítása céljából.

4.2.3. A salakok viszkozitása

A viszkozitás a salak egyik legfontosabb tulajdonsága. A gyakorlatban gyakran a viszkozitás reciprokát, a folyékonyságot használják a belső súrlódás megítélésére.

A salakok viszkozitásának jelentősége abban áll, hogy erősen befolyásolja az alkotóknak a salakból a fürdőbe, ill. a fürdőből a salakba irányuló diffúzióját, s így hatással van minden olyan diffúziós reakcióra, amely a salak közvetítésével játszódik le.

A legfontosabb salakalkotó oxidok, üzemi salakelegyek viszkozitásának Pa.s-ban kifejezett értékeit a 4.2. táblázatban foglaltuk össze.

4.2. táblázat.. A legfontosabb oxidok, üzemi salakelegyek viszkozitása

az anyag olvadáspontja, °C		a viszkozitásmérés hőmérséklete, °C	Viszkozitás, Pa.s
Salakalkotó oxidok	FeO (1377)	1400	0,03
	SiO ₂ (1713)	1940	$1,5 \cdot 10^4$
	CaO (2600)	2600	0,05
	Al ₂ O ₃ (2030)	2100	0,05
Salak-elegyek	híg folyós salak	1595	0,002
	közepes salak	1595	0,02
	sűrű salak	1595	>0,2

A táblázatból kiolvasható, hogy

- a legfontosabb salakalkotók közül elsősorban a kovásva viszkozitása nagy, noha jóval az olvadáspontja feletti hőmérsékleten határozták meg
- az üzemi salakok viszkozitása általában nagyobb, mint az acélfürdő viszkozitása, s ez a viszkozitásbeli különbség sok esetben 1-2 nagyságrendet is elérhet.

A táblázatban feltüntetett adatok azonban csak tájékoztató jellegűek lehetnek, hiszen a tapasztalatok igazolják, hogy mind a tiszta anyagok, mind az elegyek viszkozitása erősen függ a hőmérséklettől, emellett az elegyek viszkozitása függ az alkotók koncentrációjától is.

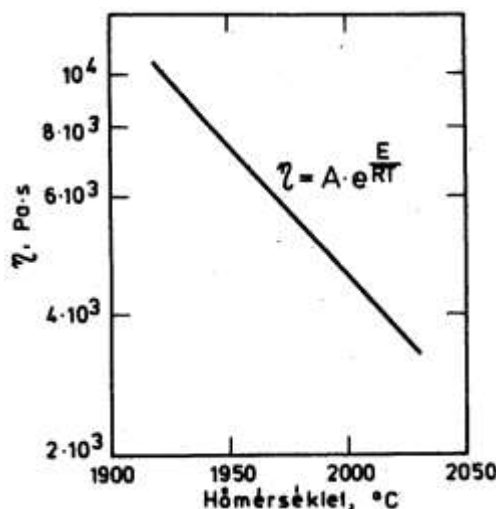
A viszkozitás (η) és a hőmérséklet közötti összefüggést a salakalkotókra is a (3.44) képlet szerinti

$$\eta = A \cdot e^{\frac{AE}{R \cdot T}}$$

Arrhenius egyenlettel fejezhetjük ki, ahol

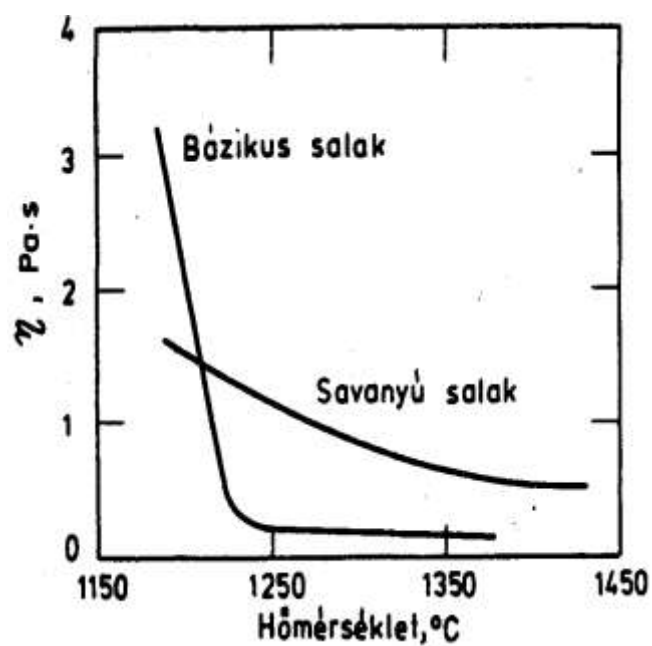
- E a viszkozitás aktiválási energiája,
A az anyagra jellemző, hőmérséklettől független állandó.

A (3.44) összefüggés szerint a salakalkotók. viszkozitása a hőmérséklet növekedésével csökken, a folyékonysága ennek megfelelően nő. A SiO_2 viszkozitása a hőmérséklet függvényében a 4.6. ábra szerint alakul.

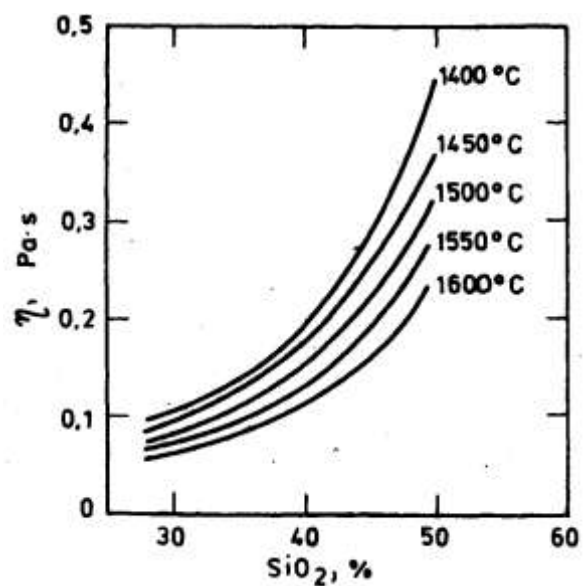


4.6. ábra A SiO_2 viszkozitásának változása a hőmérséklettel

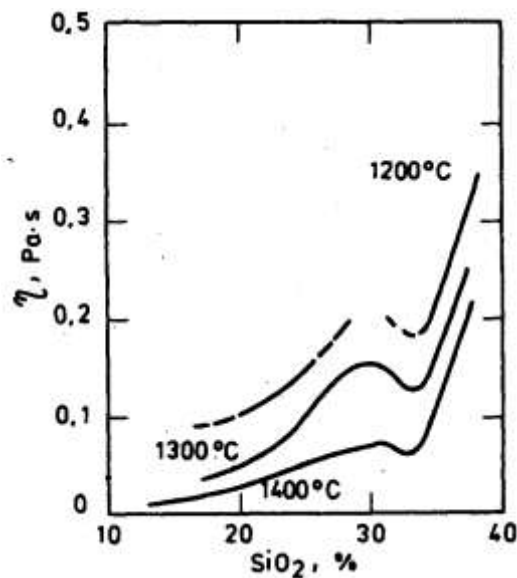
Az acélgyártási salakok viszkozitásának megismeréséhez az alkotók viszkozitásának, az ismerete kevés. Ehhez legalább az MnO-SiO_2 -, az FeO-SiO_2 -, továbbá az $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$ rendszerek elemzése szükséges. Az SiO_2 -t is tartalmazó salakrendszerek esetében azonban az Arrhenius egyenlet nem alkalmazható, mert a hőmérséklet-változás egyben salakszerkezet-változást is eredményez, s a viszkozitás ez esetben sokkal inkább a szerkezettől függ. Hosszú szilikátláncból álló savanyú salakok viszkozitása pl. nagyobb, mint a kisebb molekulákból álló bázikus salakoké. Ezt mutatja a 4.7. ábra, amely a viszkozitás és a hőmérséklet közötti összefüggést mutatja bázikus és savanyú salakokra vonatkozólag. Ugyanezt a törvényszerűséget támasztja alá a 4.8., ill. 4.9. ábra, amely a MnO-SiO_2 -, ill. a FeO-SiO_2 -rendszerekben mutatja a viszkozitás és a SiO_2 -tartalom közötti összefüggést különböző hőmérsékleteken. Mindkét ábrából világosan kitűnik; hogy a SiO_2 mennyiségének a növekedésével a salak viszkozitása nő, s ez a növekedés főleg akkor számottevő, ha hosszú szilikátláncok alakulhatnak ki. A 4.9. ábrán pl. látható, hogy kb. 30% SiO_2 -tartalomig (amíg a $2 \text{ FeO} \cdot \text{SiO}_2$ vegyület van jelen, tehát lehetőség van az aránylag kisméretű SiO_4^{4-} ionok kialakulására) a viszkozitás a hőmérséklettel kevésbé nő, 30%-nál nagyobb kovásvartartalomnál azonban már főleg polimerizált szilikátkomplexek vannak az olvadékban, és ezek a viszkozitás hirtelen növekedését okozzák.



4.7. ábra A bázikus és savanyú salakok viszkozitásának változása a hőmérséklettel



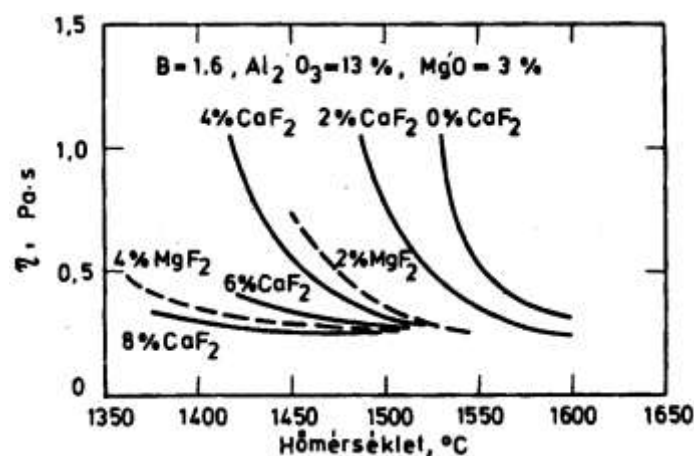
4.8. ábra A MnO-SiO₂-rendszer viszkozitásának változása a SiO₂ koncentrációjának függvényében



4.9. ábra A FeO-SiO₂-rendszer viszkozitásának változása a SiO₂ koncentrációjának függvényében

Téves lenne azonban azt a következtetést levonni, hogy minél bázikusabb a salak, azaz minél kevesebb SiO₂ van benne, hígfolyósság szempontjából annál megfelelőbb a metallurgiai reakciók lefolytatásához. A viszkozitást – még összetett salakrendszerek esetében is, noha nem az Arrhenius-összefüggés alapján – erősen befolyásolja a hőmérséklet. Az acélgyártás szokásos hőmérséklet tartományában a salak mésztartalmának a növekedésével szilárd kalciumszilikát részek jelennek meg az olvadékban, s ezek a szilárd részecskék erősen megnövelik a viszkozitást. Különösen a mészolódás periódusában viszkózus a salak, de általános törvényszerűség – a viszkozitásmérések eredményei is ezt mutatják –, hogy a bázikus salak viszkozitása növekszik a mésztartalommal, és csökken, ha nő a folyósítók (pl. a Fe₂O₃, MnO, CaF₂ és Al₂O₃) vagy a savanyú oxidok (SiO₂, P₂O₅) mennyisége.

Adott, bázikusságú salak hígfolyósságát különböző hozaganyagok – elsősorban a CaF₂ – hozzáadásával lehet növelni. A 4.10. ábra szemlélteti a CaF₂, ill. a MgF₂ kedvező hatását. Az ábrából látható, hogy már aránylag kis mennyiségben jelenlevő fluoridok hatására a salak viszkozitása jelentősen lecsökken. Noha a MgF₂ hatása erősebb, mint a CaF₂-é, ára miatt az üzemi salakokhoz mégis felpátot (ennek híján bauxitot, esetleg samott-törmeléket) szokás adagolni.



4.10. ábra A CaF₂ és a MgF₂ hatása a salak viszkozítására a hőmérséklet függvényében

4.2.4. A salakok sűrűsége

A salakok sűrűsége alkotóik sűrűségéből adódik. A legfontosabb alkotók sűrűsége szobahőmérsékleten:

CaO ~ 3,40 g/cm³

MgO ~ 3,65 g/cm³

SiO₂ ~ 2,26 g/cm³

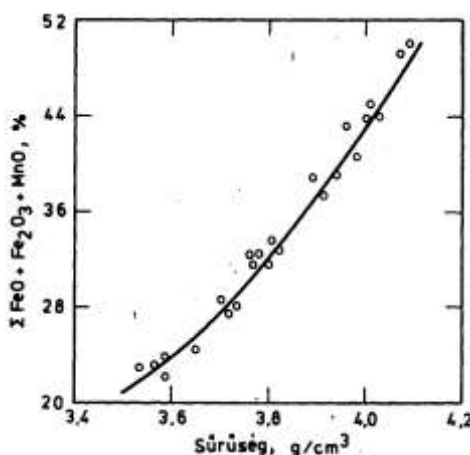
FeO ~ 5,70 g/cm³

Fe₂O₃ ~ 5,24 g/cm³

MnO ~ 5,40 g/cm³

Al₂O₃ ~ 3,80 g/cm³

A salakok sűrűségére legnagyobb befolyással a nehéz alkotók, így az FeO; Fe₂O₃, MnO vannak. A salakok sűrűségének a nehéz alkotók koncentrációjának összegével való összefüggését a 4.11. ábra mutatja.



4.11. ábra A salakok sűrűségének változása a Σ FeO+Fe₂O₃+MnO-tartalom függvényében

A salakok sűrűsége a hőmérséklet emelkedésével – az alkotók térfogatának növekedése miatt – természetesen csökken, de a 4.11. ábra görbéjének jellege változatlan marad.

4.2.5. A salakok elektromos vezetőképessége

A salakok elektromos vezetőképessége nagy szerepet játszik az elektróacélgyártásban, ezen belül főleg az ívfényes kemencékben történő acélgyártásnál, továbbá az elektrósalakos átolvasztásnál, ahol a salak nem csupán raffináló salak, hanem egyben a hőfejlesztésre és a hőátadásra is szolgál.

A salakok vezetőképessége: részben elektronok segítségével vezetik az áramot, mint a fémek; részben ionosan, mint az elektrolitok disszociált oldatai. Vezetőképességük – mint általában a vegyes vezetők – a fémekhez képest kicsi, a vizes oldatok erős elektrolitjaihoz képest viszont nagy.

A salakok vezetőképessége az összetételnek, a hőmérsékletnek és salakszerkezetnek is függvénye.

Adott hőmérsékleten a salakok vezetőképessége a SiO₂- és P₂O₅-tartalom növekedésével csökken. Ezek a savas oxidok komplex ionokat hoznak létre, mozgékonyaságuk kisebb, mint az egyszerű ionoké. A vas-, mangán-, ill. a titán-oxidok arányának növekedésével a salakok vezetőképessége nő,

mivel ezek az oxidok egyrészt kisebb méretű egyszerű ionokat képeznek, másrészt nagyobb mértékű az elektronokon keresztüli vezetés.

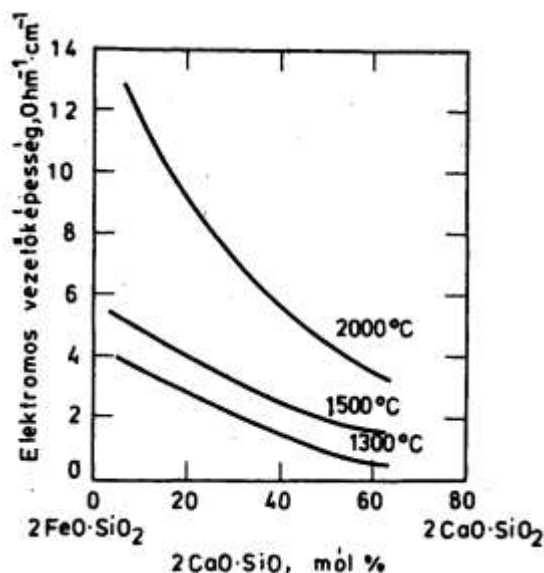
Az elektromos ellenállás (az elektromos vezetőképesség reciproka) és a hőmérséklet közötti összefüggés is a viszkozitáshoz hasonló egyenlettel írható le:

$$\lg R = \frac{A}{T} + B \quad (4.6)$$

ahol R az ellenállás ohm-ban,
 A és B a salak természetétől függő állandók.

Adott salakösszetételnél a hőmérséklet növelésével az elektromos vezetőképesség nő. Erre utal a FeO-SiO₂-CaO-rendszerű salakokra vonatkozó 4.12. ábra [4.2].

A salakok vezetőképessége, éppen úgy, mint viszkozitása, függvénye a salakszerkezetnek is. Amint a 4.12. ábra is mutatja, a kalcium szilikátok arányának növekedése rontja a vezetőképességet; a vezetőképesség a salak megolvadása után javul valamelyest, majd a hőmérséklet emelkedésével tovább növekedik.



4.12. ábra Az elektromos vezetőképesség a FeO-SiO₂-CaO salakrendszerben a 2 CaO·SiO₂ aránya, ill. a hőmérséklet függvényében

A viszkozitás és a vezetőképesség között tehát jelentős az összefüggés. Ez azzal magyarázható, hogy a viszkózus salak nagyméretű ionjai aránylag lassan mozognak az erőterben, emiatt nem szállítanak annyi áramot, mint a hígfolyósabb salakok kisebb és mozgékonyabb ionjai. Ezért pl. az elektrósalakos átolvasztás salakjainak fő komponensei a CaO mellett az Al₂O₃ és a CaF₂.

4.3. A salakok osztályozása

Az acélgyártás salakjait többféle szempont szerint osztályozhatjuk, amint az a 4.13. ábrán is látható.



4.13. ábra Az acélgyártás salakjainak osztályozása

Már korábban szó volt róla, hogy a salakban minden pillanatban kémiai vegyületek képződnek és bomlanak fel, azaz a gyártás időszaka alatt a salak összetétele állandóan változik. Kezdetben minden salak – kiinduló salak – fő komponense a FeO , MnO , SiO_2 . Ezt követően kerül a salakba a P_2O_5 , majd oldódik a mész; ez a közbenső salak. Az oxidációs reakciók előrehaladtával mind több egyéb oxid kerül a salakba és hígfolyósítók folyamatos hozagolásával növekszik az Al_2O_3 és CaF_2 tartalma is.

A kiinduló és a közbenső salak összetétele, mivel egy adott időszaknak megfelelő átmeneti állapotot tükröz, az adagközi folyamatok normális menetét megfelelően mutathatja, de a salak osztályozása szempontjából nincs jelentősége. Annál nagyobb jelentősége van a végsalaknak, amely a készacél gyártási körülményeit megfelelő biztonsággal szabályozza. A továbbiakban ezért a salakok osztályozását a végsalakokra korlátozzuk.

4.3.1. A salakok osztályozása az acélgyártó-eljárás jellege szerint. A bázikus eljárás salakjai

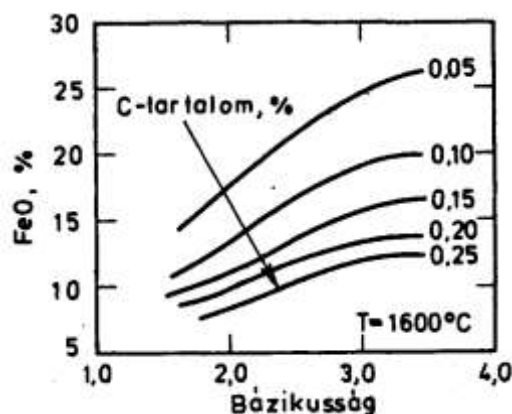
A salakok bázikusságáról, a bázikusság jellemzésére leggyakrabban használatos összefüggésekről már korábban, a 4.2.1. fejezetben volt szó. Ha a bázikusság megítélésére az ott bevezetett $B_1 = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ összefüggést használjuk, akkor a bázikus eljárás salakjait a 4.3. táblázat szerint csoportosítjuk.

4.3. táblázat A bázikus acélgyártás salakjainak osztályozása a salakok bázicitása szerint

	Kis bázikusságú salak	Közepes bázikusságú salak	Nagy bázikusságú salak
CaO, %	35 ... 40	40 ... 50	45 ... 50
SiO ₂ , %	25 ... 30	20 ... 25	10 ... 20
CaO/SiO ₂	1,3 ... 1,5	1,8 ... 2,2	> 2,5

A bázikus eljárás salakja az elérendő metallurgiai cél szerint lehet oxidáló vagy redukáló salak.

A bázikus oxidáló salakok vizsgálatára leginkább – a már korábban bemutatott – CaO-FeO-SiO_2 ternér-rendszer állapotábrája alkalmas. A bázicitást meghatározó CaO és SiO_2 komponensek mellett ugyanis a bázikus oxidáló salak leglényegesebb komponense a vas(II)-oxid. Adott bázikusságú és hőmérséklete salak FeO -tartalma főleg a fürdő kartontartalmától függ, a salak FeO -tartalma annál jobban növekszik, minél kisebb a fürdő C-tartalma. Adott C-tartalom mellett viszont a bázikusság növelése is növeli a salak FeO -tartalmát. Ezt az összefüggést szemléleti a 4.14. ábra.



4.14. ábra A bázikus oxidált salak FeO-tartalmának változása a salak bázikussága és az acél korton-tartalma függvényében

A bázikus oxidáló salakok legfontosabb komponenseinek aránya – főleg a bázicitás, a hőmérséklet, a C-tartalom, a gyártóeljárás, valamint a kiinduló betét függvényében – a 4.4. táblázatban feltüntetett határok közötti.

A bázikus redukáló salakok leglényegesebb jellemzője a nagy bázicitás ($B1 = 2,5 \dots 3,5$) és a kis FeO-tartalom ($\text{FeO} < 1\%$). Az ilyen nagy bázicitású salak hígfolyóssá tétele céljából a salakban legalább 10-15%-nyi folyósítóanyag legyen.

A redukáló salak kis FeO-tartalma – megoszlás útján – biztosítja az acél dezoxidálását. A karbidsalak CaC_2 -tartalma viszont még hatásosabb dezoxidálószer, ezért sok esetben a bázikus salakhoz néhány %-nyi CaC_2 -ot is hozagolnak, ill. $\text{CaO} + \text{C}$ -ből a kemencében alakítanak ki.

A bázikus redukáló salakok legfontosabb komponenseinek aránya – főleg a bázicitás, a hőmérséklet, valamint a gyártóeljárás függvényében – a 4.5. táblázatban feltüntetett határok között van.

4.4. táblázat A bázikus oxidáló salakok összetétele

Salakalkotó komponensek	%
CaO	35 ... 55
FeO	5 ... 30
SiO_2	8 ... 25
MnO	4 ... 18
MgO	5 ... 10
P_2O_5	3 ... 20
Al_2O_3	2 ... 5

4.5. táblázat A bázikus redukáló salakok összetétele

Salakalkotó komponensek	%
CaO	50 ... 65
SiO_2	10 ... 20
Al_2O_3	10 ... 15
FeO	< 1
CaF_2	5 ... 10
CaC_2	2 ... 5
MgO	6 ... 10

MnO	< 0,5
CaS	1 ... 2

4.3.2. A salakok osztályozása az acélgyártó eljárás módja szerint

Az acéltermelés 97-98%-át ma három technológia szolgáltatja: a *Martin-eljárás*, az *oxigénos konverteres* technológiák és az *ívfényes elektroacélgyártás*. Ennek megfelelően az acélgyártás módja szerint három salaktípust célszerű tárgyalni: a martinsalakot, a konvertersalakot és az elektrosalakot.

Konvertersalak

Az oxigénos konverteres eljárás salakja minden esetben bázikus oxidáló salak, így legfőbb komponensei és azok arányai a 4.4. táblázat adataival jellemezhetők. Attól függően viszont, hogy a betét kis vagy nagy foszfortartalmú, egy- vagy kétsalakos eljárással kell dolgozni.

Nagyobb foszfortartalmú betét fűvátásakor az első salak közbenső salak, amely felveszi a P_2O_5 nagyobb részét, s a második salak a végsalak (4.6. táblázat). Kisebb foszfortartalma betét esetén egy-salakos eljárással dolgoznak, ekkor a salak P_2O_5 -tartalma a 16. táblázatban közölt értékek átlaga körül van.

4.6. táblázat A közbenső- és a végsalak összetétele nagyobb P-tartalmú betét fűvátásakor

	Salakösszetétel,%					
	CaO	SiO ₂	FeO	MnO	MgO	P ₂ O ₅
Közbenső salak	35 ... 40	10 ... 12	6 ... 8	16 ... 20	2 ... 3	15 ... 20
Végsalak	45 ... 50	11 ... 13	8 ... 10	8 ... 12	3 ... 4	3 ... 6

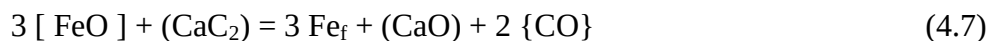
Elektrosalak

Az ívkemencében történő acélgyártás főleg bázikus eljárás, savanyú eljárással ma már alig találkozunk.

A bázikus elektroacélgyártás kétszakaszos eljárás, az oxidáló periódust redukáló periódus követi: Ennek megfelelően két fontos salakféleséget különböztetünk meg: az oxidáló salakot és a redukáló salakot.

Az oxidáló periódusban képződő salakok tulajdonképpen a 4.4. táblázatnak megfelelő összetételűek, azzal a kiegészítéssel, hogy a $CaO/SiO_2 = 2...3,5$, ill. a – folyósítószerként csak az oxidáló periódusban hozagolható – nagyobb mennyiségű bauxit miatt az Al_2O_3 -tartalom 10-15 %-ot is elérhet. Az elektrosalakok közül az oxidáló salak csak közbenső salak, végsalaknak a redukáló salakot tekintjük.

A redukáló salak a 4.5. táblázatnak megfelelő összetételű, de a FeO és a CaC_2 mennyisége függvényében két redukáló salaktípust különböztetünk meg (4.7. táblázat). Mindkét salakban az igen kis FeO-tartalom biztosítja – megoszlás útján – az acél dezoxidálását és elősegíti a kéntelenítést, mivel a bázicitás elérheti a 3-3, 5 értéket is. A fehérsalakban a salak hígfolyósítására CaF_2 szolgál. A karbidsalak erőteljesebb dezoxidációra alkalmas, az alábbi összefüggés alapján.



Karbidsalakot csak a fehérsalak után képzünk, s csapolás előtt – ajtók felhúzása és levegőbeáramlás révén - újra elbontjuk. Folyósítóanyagként szintén folyópátot kell használnunk, még nagyobb arányban, mint a fehérsalakhoz.

4.7. táblázat Redukáló elektrosalakok összetétele

	Salakösszetétel, %								
	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaS	CaC ₂
Fehérsalak	< 0,7	< 0,4	55-65	15-20	6-10	1,5-3	5-10	< 1,5	-
Karbidsalak	< 0,5	< 0,3	55-65	10-15	6-10	2-3	8-12	1-2	2-5

4.3.3. A salakok osztályozása az elérendő metallurgiai cél alapján

Az elérendő metallurgiai cél alapján három fő salaktípust különböztetünk meg: oxidáló salakot, redukáló salakot és ún. szintetikus salakot. Az oxidáló, ill. redukáló salakokat már az előzőekben tárgyaltuk, ezért itt csak a szintetikus salakot ismertetjük.

A mesterségesen előállított és rendszerint elektromos fűtésű kemencékben megömlesztett avagy poralakú komponensek keverékével előállított szintetikus salakokat kemencén kívüli kezeléskor az alábbi célkitűzések valamelyikének megvalósítása érdekében alkalmazzák:

- az acélok dezoxidálása
- acélok kemencén kívüli kántelenítése
- acélok finomítása, minőségük javítása:

Dezoxidáló szintetikus salakok

A szintetikus bázikus dezoxidáló salak jellemző összetétele, %:

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	FeO	CaC ₂
60 ... 65	10 .. 15	2 .. 3	12-15	<1	~1

A szintetikus savanyú dezoxidáló salak jellemző összetétele, %:

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO
50 ... 60	20 .. 25	6 .. 8	6 ... 8	~4	<1

A kis FeO-tartalmú bázikus salak nemcsak a dezoxidálásra kiváló, hanem a kántelenítésre is alkalmas, s a finom eloszlásban jelenlevő szilikátszárványok egy részét is kimossa.

Kántelenítő szintetikus salakok

Acélok kántelenítésére csak bázikus salak alkalmas, hiszen a kántelenítés alapvető feltételei közé tartozik a salak nagy bázikussága és kis FeO-tartalma. Ezért a dezoxidációhoz felhasznált szintetikus bázikus salak egyben az acélok kántelenítésére is alkalmas. Kánteleníteni lehet karbidos salakkal is.

Akár bázikus dezoxidáló salakkal, akár karbidos salakkal végzik a kántelenítést, a kiindulási kántartalom mintegy 50-60 %-ára csökkenthető. A szilárd salakkal végzett kántelenítés mértéke kisebb, folyékony salakkal nagyobb. Ha a kántelenítést az ún. porbefűvésos technológiával végezzük, akkor 50-60 %-ot meghaladó mértéke kántelenítés is elérhető. A porbefűvésos acélkezeléskor a kántelenítésre használt salakkeverék többnyire CaO+CaF₂. A hatékony kántelenítés megkívánja,

hogy a csapoláskor az üstbe kerülő 1-2 %-nyi salak FeO-tartalmát Si+Al adagolásával 6-8 %-nál kisebbre csökkentse, a hígfoltyó salak bázicitását pedig legalább 3-ra növeljék. Porbefúvatáskor a (FeO+MnO)-tartalom a kezelés végére 2-3 %-ra csökken, miközben a bázicitás 5-8-ra nő. A kéntelenítés mértéke – kedvező esetben – elérheti a 60-70 %-ot is.

Finomító szintetikus salakok

A finomító eljárásokhoz nagy CaO- és Al₂O₃-tartalmú, elektrokemencében olvasztott salakokat használnak, amelyek összetétele %-ban az alábbi:

CaO ~ 53; SiO₂ ~ 3; Al₂O₃ ~ 43; FeO <1.

5. GÁZFÁZIS, KEMENCEFALAZAT

Az acélgyártó eljárások többségénél a salak és a fémfázis érintkezik a gázfázissal, továbbá a kemence falazatával. Ebből a kölcsönhatásból eredően a gázfázis, ill. a kemence falazat alkotói a salak-fém rendszerbe kerülhetnek; a salak-fém rendszer alkotói viszont behatolhatnak a falazat pórusaiba, ill. a gázfázisba. A technológiák, valamint a gyártandó acélok minőségének javítása érdekében ezt a kölcsönhatást ismernünk és szabályoznunk kell.

A gázfázisban jelenlevő alkotók közül a nitrogén, hidrogén, oxigén, kéngáz stb. képes oldódni. Mindegyik adott esetben nagy jelentőséggel bírhat, mégis legfontosabbnak az oxigénfelvétel tekinthető. A gázfázisból történő oxigénfelvétel spontán oxidációnak minősül, hajtóerejét a gázfázis, ill. a fémfázis közötti oxigénpotenciál különbsége adja. Az esetek többségében a fűdő spontán oxigénfelvétele előnyös az acélgyártás szempontjából, hiszen ezáltal oxigénhordozó anyag takarítható meg. Bizonyos esetekben viszont káros; pl. ha az oxigént már dezoxidált, ötvözött acélfűdő veszi fel, vagy a csapolás, ill. öntés során, ahol ún. szekunder, ill. terciér oxidáció következik be a nagy felületű acélsugárnak levegővel érintkezésekor. Ez befolyásolja az acél végső oxigéntartalmát és az acél szennyezettségét.

Az oxigén mellett egyéb gázok felvétele is káros: a hidrogén az ún. pelyhességet idézheti elő; a nitrogén az öregedésállóságot ronthatja; a kén legtöbbször káros alkotóeleme az acélnek. Oldódásuk törvényszerűségeire már a 3.1.3., ill. 3.1.4. fejezetben kitértünk, a kölcsönhatásból eredő egyéb sajátosságok ismertetésére a 6.5.1. és 6.5.2. fejezetekben visszatérünk.

Lényeges kérdés az acélgyártásnál a tűzálló falazat hatása is.

A tűzálló falazat oldódását a salak és a fém mechanikai koptató hatása és kémiai hatása idézi elő. Az oldódás mértékét alapvetően a salak alkotóinak vegyhatása, a salak és a fémfázis mozgásának intenzitása, a kölcsönhatásban tevő anyagok érintkezésének ideje, ill. a munkahőmérséklet határozza meg. Természetesen lényeges tényező a tűzálló falazat minősége: a falazat tűzállósága, porozitása stb. Ez utóbbiak szorosan összefüggenek az egyes acélgyártó eljárások, sajátosságaival, ezért konkrét ismertetésükre az egyes acélgyártó eljárások tárgyalásakor kerül majd sor.

6. A FÉM-, SALAK- ÉS A GÁZFÁZIS KÖLCSÖNHATÁSÁBAN LEJÁTSZÓDÓ LEGFONTOSABB FIZIKAI-KÉMIAI FOLYAMATOK SAJÁTOSSÁGAI

Amint arról a 3. fejezetben már szó volt, az acélgyártás elsődlegesen oxidáló jellegű folyamat. Már a szilárd fémesbetét felmelegedése közben, majd a vassűdő megjelenésétől a tökéletes beolvadásig, ezt követően a frissítési periódusban a vassűdő elemei oxidálódnak; főleg azok, amelyeknek az

oxigénhez való affinitása nagyobb, mint a FeO-é. Ilyen pl, a Si, Mn, P, C. Ha a C-tartalom a készacél előírásainak megfelelő, akkor az egyperiódusú acélgyártó eljárásoknál (martinacélgyártás, konverteres eljárások) a fémbe visszamaradt FeO nagy részét kicsapósos dezoxidációval eltávolítjuk vagy lekötjük s a készacél előírásainak megfelelően elvégezzük az ötvöztetést. Elektroacélgyártáskor az oxidációs periódust redukációs periódus követi, amikor redukáló salak alatt, folyamatos dezoxidálás közben jó hatásokkal kéntelenítünk és ötvöztetünk.

A fém-, salak- és a gázfázis kölcsönhatásában időrendileg először oxidációs reakciók játszódnak le, majd később, redukcióval és dezoxidációval is számolhatunk. A következőkben azon folyamatok tárgyalására kerül sor; amelyek az acélgyártás során a fém-, salak- és gázfázis között mennek végbe. Ismertetjük

- az oxidáció során könnyen oxidálódó elemek (Si, Mn, P, C) reakcióinak
- a kéntelenítésnek
- az egyéb ötvözőelemek reakcióinak
- a dezoxidációnak és
- a gáztalanításnak

fizikai-kémiai feltételeit, valamint az e folyamatok lejátszódását meghatározó és szabályozó törvényszerűségeket.

6.1. A fémfürdő oxidációja során könnyen oxidálódó elemek (Si, Mn, P, C) reakciói

6.1.1. Oxigénátadás a fém-, salak- és gázfázis kölcsönhatásában

Mivel az acélgyártás elsődlegesen oxidáló jellegű folyamat, a fém-, salak- és gázfázis kölcsönhatásában az oxigénátadás döntő jelentőségű.

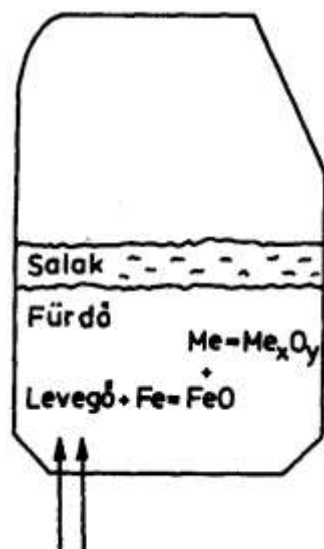
Az oxidáló gázfázis és a fémfázis közötti közvetlen oxigénátadás háromféle módon történhet

1. A beolvadó fémes betét, amelyet még salak nem takar közvetlenül érintkezik az oxidáló gázfázissal s ennek következtében a fémes betét felülete oxigént vesz fel. Az oxigénfelvétel hatására már ebben az időszakban a könnyen oxidálódó elemekkel együtt a vas is képes oxidálódni.
2. A megolvadt fürdőbe vagy annak felületére fúvatott oxigénnel (oxigénes martinacélgyártás, elektroacélgyártás, oxigénes konverteres eljárások) és a fürdőn keresztül fúvatott sűrített levegővel (szélfrissítéssel konverteres eljárások) az oxidálható elemekkel együtt vas is képes közvetlenül is oxidálódni.
3. Frissítéskor a főzésben levő fürdő a salaktakarót áttörve, közvetlenül érintkezik az oxidáló atmoszférával eközben oxigént vesz fel, ami szintén bizonyos mértékű oxidációt eredményezhet.

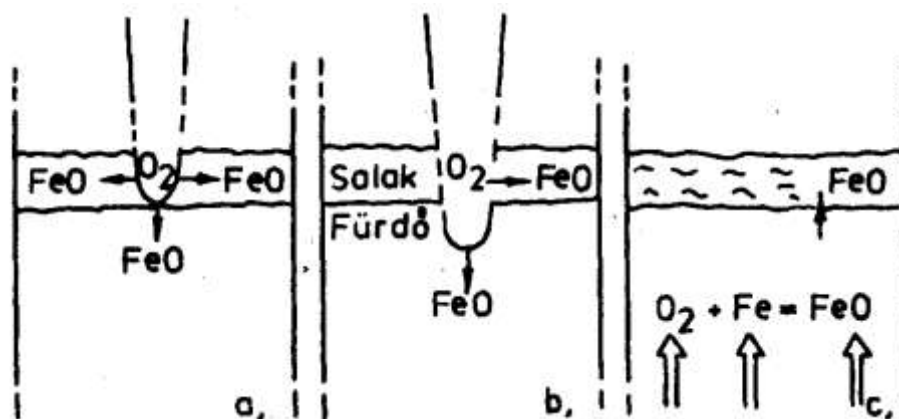
A gázfázis és a fémfázis közvetlen kapcsolata a gyártás egésze folyamán csak a szélfrissítéssel konverteres eljárásokban (6.1. ábra) és az oxigénes konverteres eljárásokban valósul meg (6.2. ábra). A többi eljárásnál ez a kapcsolat korlátozott, és a frissítéshez szükséges oxigén döntő mennyisége a salak közvetítésével, diffúzió útján kerül az acélfürdőbe. Közvetlen oxigénátadáskor is elsődlegesen a



reakció játszódik le, s a keletkező vas(II)-oxid oxidálja az oxidálható kísérő-, ill. szennyező elemeket.



6.1. ábra Oxigénátadás a szélfrissítéses acélgyártó eljárásoknál



6.2. ábra A közvetlen oxigénátadás módjai oxigénes konverterben,
a) ráfűvás, b) füldőbe történő be-befűvás, c) fűvás alulról

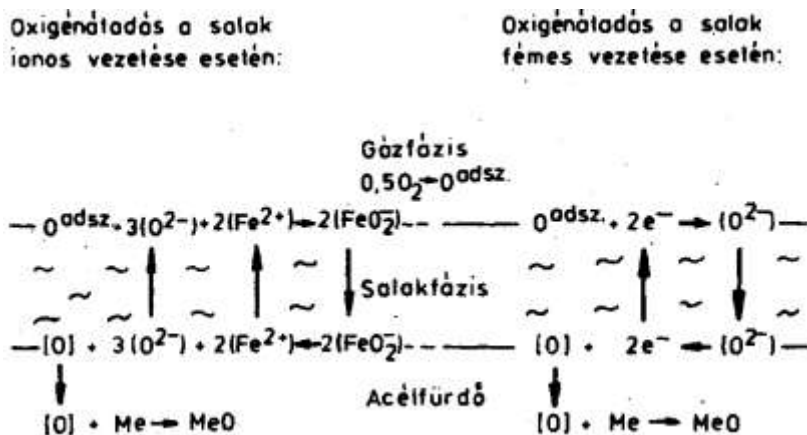
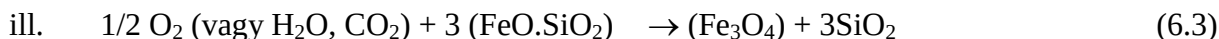
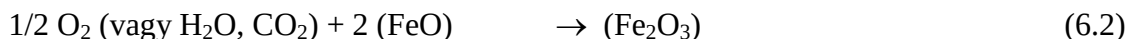
A közvetlen oxigénátadás sebességét az frissítéses acélgyártó oxigénbevezetés sebessége, ill. az oxigénbevezetéskor kialakuló füldőmozgás jellege és intenzitása határozza meg.

A gázfázisból az acélfüldőbe a salakon keresztül történő oxigénátadásban – jelenlegi ismereteink szerint – három részfolyamatot különböztetünk meg:

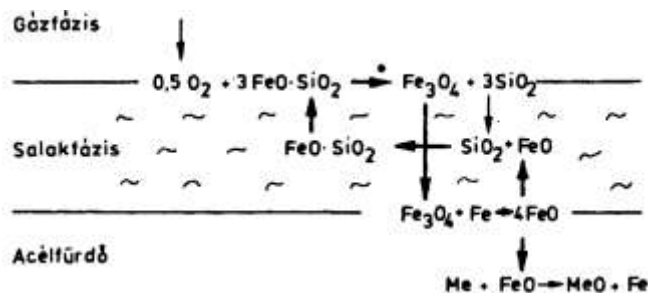
1. a salakalkotók oxidációja a gáz-salak érintkezési felületen,
2. az oxigént hordozó vegyületek diffúziója a salakrétegen keresztül a salak-fém érintkezési felületre,
3. az oxigén átjutása salak-fém határfelületen.

Az oxigénátadás során lejátszódó kémiai reakciók sebessége lényegesen nagyobb, mint az egyes fázisokon belüli, ill. az egyes fázisok közötti szállítási folyamatok sebessége, ezért a gázfázisból az acélfüldőbe irányuló oxigénátadás sebességét alapvetően a szállítási folyamatok sebessége határozza meg. Amint arra az acélgyártási folyamatok mechanizmusának ismertetésekor utaltunk, a (3.26) képlet alapján az anyagszállító folyamatok sebessége a mechanikus füldőmozgási sebesség függvé-

nye, értéke turbulens fűrdőmozgásnál a legnagyobb. Adott fűrdőmozgás esetén befolyásolja a salak és a fém viszkozitása, továbbá az oxigén diffúziója a salakban és a fémben. A gáz-salak határfelületen a salakalkotók közül bázikus eljárásnál elsősorban a vas(II)-oxid, savanyú eljárásnál a FeO SiO₂ oxidációja folyik le, melyet a (6.2) ill. a (6.3) reakcióval szokás jellemezni:



6.3. ábra Oxigénátadás a salak közvetítésével a gőzfázisból az acélfűrdőbe bázikus eljárásnál



6.4. ábra Oxigénátadás a salak közvetítésével a gőzfázisból az acélfűrdőbe savanyú eljárásnál

A salakrétegben tehát bázikus eljárásnál a Fe₂O₃ (6.3. ábra), savanyú eljárásnál, a Fe₃O₄ (6.4. ábra) az oxigént hordozó vegyület. A Fe₂O₃, ill. a Fe₃O₄ diffúziója a salakban lassú folyamat, s annak ellenére, hogy a salakfázis mechanikus mozgása összetétel kiegyenlítő hatású, csillapított, kiskarbondartalmú acél gyártásakor a bázikus salakban a FeO és a Fe₂O₃ koncentrációja százalékban az alábbi:

	FeO	Fe ₂ O ₃
a salak felső rétegében	8,48	8,68
a salak középső rétegében	11,75	5,03
a salak alsó rétegében	13,63	2,07

A 6.1...6.4 ábra szerint akár közvetlen, akár közvetett az oxigénátadás mind bázikus, mind savanyú salak alatt a fűrdőben az oxigén szállítását a vas(II)-oxid végzi, s az oxigénátadás mechanizmusát figyelembe véve az oxidációs reakciók lefolyását végső soron az oxigénnek a fém és a salak közötti megoszlása szabályozza. A salak és fém kölcsönhatásában csak azok a salakalkotók vesznek részt, amelyek az adott pillanatban kémiaiilag kötetlen vagy éppen disszociált állapotban vannak,

ezért a salak oxidálóképességét a salakban oldott szabad vasoxidok koncentrációja, elsősorban a vas(II)-oxid aktivitása határozza meg. Az a_{FeO} értéke viszont a salak egyéb alkotóinak is függvénye.

Az oxidáló periódusban a salakban levő szabad FeO egy része átmegy a vASFürdőbe, de bizonyos feltételek között a fordított folyamat, vagyis a fűrdőből a salakba irányuló FeO-diffúzió is lehetséges. Mindkét esetben a fém-salak rendszer az egyensúlyi állapot felé törekszik.

Az egyensúly a megoszlási törvénnyel jellemezhető, amely konstans hőmérsékletre a következőképpen fejezhető ki:

$$L_{\text{FeO}} = \frac{a_{[\text{FeO}]}}{a_{(\text{FeO})}} \quad (6.4)$$

ahol L_{FeO} a megoszlási állandó,
 $a_{[\text{FeO}]}$ az acélban oldott vas(II)-oxid aktivitása,
 $a_{(\text{FeO})}$ a salakban oldott vas(II)-oxid aktivitása.

Ha az ötvözőktől mentes vASFürdőt tiszta vas(II)-oxid salak ($a_{(\text{FeO})} = 1$) takarja és a rendszer hőmérséklete 1600 °C, akkor a (3.31) összefüggésből számíthatóan a vasban oldódó oxigén 0,23 %. Ez sokszorta több mint az acélfűrdő valóságos oxigénkoncentrációja, mert az acél mindig kevesebb oxigént tartalmaz, mint amennyit a tiszta vas(II)-oxid salakkal való egyensúly esetén tartalmazna. Ennek oka az, hogy reális körülmények között az $a_{(\text{FeO})}$ kisebb, mint 1, és az $a_{[\text{FeO}]}$ sem helyettesíthető százalékos mennyiségével, hiszen az ötvözők (különösen a karbon, szilícium és az alumínium) erős hatást gyakorolnak az oxigén aktivitására.

Gyakorlati tapasztalatok szerint a csak FeO-ot, MnO-ot és SiO₂-ot tartalmazó savanyú salakok megoszlási együtthatójának (L_{FeO}) közepes értéke 1600 °C-on ~1/100, a bázikus salakoké kb. 2/100. Ebből következik, hogy a bázikus salakkal egyensúlyban levő vasban több az oxigén, mint ha megegyező FeO-tartalmú savanyú salakkal volna egyensúlyban. A gyakorlat igazolja, hogy a bázikus salak nagyobb oxidálóképességgel rendelkezik, mint a savanyú salak. Ez azzal magyarázható, hogy a savanyú salakban a . FeO jelentős része SiO₂-dal kötött állapotban van, 2 FeO.SiO₂ formában, továbbá az oxigénátadás mechanizmusa (4.3. és 4.4. ábra) is bonyolultabb, mint a bázikus salakokban. Mivel a FeO a bázikus salakban általában nincs kötött állapotban, és a vasban csak a szabad FeO oldódik, ezért a bázikus salak oxidáló képessége nagyobb.

Az acélgyártási folyamatokban az L_{FeO} , valamint a fém és a salak valóságos FeO koncentrációi között három fontos összefüggés különböztethető meg

1. Ha

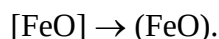
$$[\text{FeO}] / (\text{FeO}) = L_{\text{FeO}},$$

akkor egyensúlyi állapot van.

2. Ha

$$[\text{FeO}] / (\text{FeO}) > L_{\text{FeO}},$$

vagyis $[\text{FeO},\%] > L_{\text{FeO}} (\text{FeO},\%)$, akkor a fém-salak rendszer nincs egyensúlyban, a vas (II)-oxid a fémből a salakba megy át:

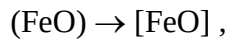


Ennek következtében csökken a fémfűrdő oxigénkoncentrációja, azaz a fűrdő dezoxidálódik. Mivel az oxigén diffúzió útján jut a salakba, ezért az ilyen folyamatot diffúziós dezoxidációnak nevezzük

3. Ha

$$[\text{FeO},\%] / (\text{FeO},\%) < L_{\text{FeO}},$$

vagyis $[\text{FeO},\%] < L_{\text{FeO}} (\text{FeO},\%)$, akkor a vas (II)-oxid a salakból fémből a fémbe megy át:



s végbemehet a fürdő kísérő és szennyezőelemeinek oxidációja. Ahhoz persze, hogy elérjünk egy bizonyos oxidációs sebességet, megszakítás nélküli oxigénáramlást kell biztosítani: ehhez nem elegendő a kemence atmoszféra. Leghatékonyabb oxigénforrás az ipari oxigén, de gyakran megfelelő hatású a vasérc és a reve is.

6.1.2. A karbon oxidációja és a frissítés alapfeltételei

A bevezetőben, az 1.1. ábra ismertetésekor említettük, hogy a karbon az acélok általános alkotóeleme és egyben legfontosabb ötvözőeleme. Igen széles határok között befolyásolja az acélok tulajdonságait, főleg a mechanikai tulajdonságokat (szakítószilárdságot, folyáshatárt, ütőmunkát), de erőteljesen hat egyéb tulajdonságokra is, pl. a mélyhúzhatóságra, hegeszthetőségre, éltartóságra, kristályközi korrózióra, zárványosságra. A karbonnak a tulajdonságokat befolyásoló kedvező vagy kedvezőtlen volta indokolja, hogy az egyes acélfajták C-tartalma között kisebb-nagyobb különbség van; s a gyártástechnológiák, a C-előírások minél pontosabb betartására törekcszenek.

A karbontartalom aránylag könnyen szabályozható az acélgyártás során. A karbonkiegés az acélgyártás egyik fontosabb reakciója. Gázalakú terméke a fürdőt jól átkeveri, ezáltal

- gyorsítja az összetételi és hőmérsékleti kiegyenlítődést
- az anyagszállítási folyamatok meggyorsulnak
- növeli az egyes fázisok közötti érintkezési felületet
- a gázbuborékok elősegítik fürdő gáztartalmának csökkenését a kolloid-diszperz állapotú zárványok salakba emelkedését stb.

A karbonoxidáció metallurgiai, szerepe összességében igen jelentős.

A fémfürdőben oldott elemek oxidációja – a 6.1.1. fejezetben, az oxigénátadásról leírtak szerint – lényegében háromféle módon mehet végbe:

- a vasban oldott oxigén hatására
- a salakban levő vas(II)-oxid hatására
- gáz halmazállapotú oxigén hatására.

1. A vasban oldott oxigén hatására végbemenő



reakció normál szabadentalpia-változásának ($\Delta G^\circ_{6.5}$), ill. egyensúlyi állandójának ($K_{6.5}$) értékét közvetett úton, a



és az



reakciók felhasználásával többen meghatározták [3.18, 6.1] a

$$\Delta G^\circ_{6.5} = \Delta G^\circ_{6.6} + \Delta G^\circ_{6.7}$$

számítással. Az egyes kutatók a $\Delta G^\circ_{6.6}$ és a $\Delta G^\circ_{6.7}$, ill. a $\lg K_{6.6}$, és a $\lg K_{6.7}$ értékeire (ld. 6.1. és 6.2. táblázatot, továbbá a 6.5 és a 6.6. ábrát) egymástól eltérő eredményeket kaptak. Az eltérések mértéke azonban csekély, a gyakorlati számításokhoz bármelyik felhasználható. Az értékek kombinációiból Fuwe és Chipman adatait elfogadva

$$\Delta G^\circ_{6.5} = -22\,358 - 39,65\,T, \text{ J. mol}^{-1} \quad (6.5a)$$

ill.

$$\lg K_{6.5} = \lg \frac{P_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}}} = \frac{1168}{T} + 2,07 \quad (6.5b)$$

(A termodinamikai számítások eredményeinek minimális szóródásaiból adódóan a továbbiakban, a többi reakciónál csupán egy-egy számítási eredményt tüntetünk fel, azzal a megjegyzéssel, hogy a közölt eredmények gyakorlati számításokhoz megbízhatóak; elméleti számításokhoz természetesen a körülmények pontosabb tisztázása szükséges.)

2. A salakban oldott vas(II)-oxid hatására a salak és a fém érintkezési felületén a karbon oxidációja, az alábbi reakció szerint mehet végbe:



Ennek a reakciónak a normál szabadentalpia-változása és egyensúlyi állandója az alábbi két reakcióból számítható:



ill.



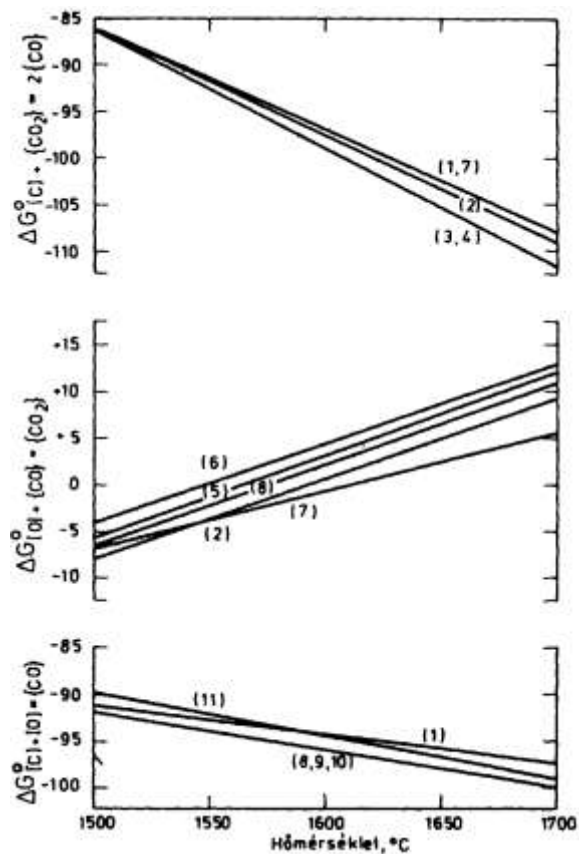
6.1. táblázat A $[\text{C}] + [\text{O}] = \{\text{CO}\}$ reakció normál szabadentalpia-változásának értéke J.mol^{-1} -ben, a $[\text{C}] + \{\text{CO}_2\} = 2\{\text{CO}\}$ és az $[\text{O}] + \{\text{CO}\} = \{\text{CO}_2\}$ részreakciók figyelembevételével

Forrás		$\Delta G^\circ_{[\text{C}]+\{\text{CO}_2\}=2\{\text{CO}\}}$	$\Delta G^\circ_{[\text{O}]+\{\text{CO}\}=\{\text{CO}_2\}}$	$\Delta G^\circ_{[\text{C}]+\{\text{O}\}=\{\text{CO}\}}$
S. Marshall-J. Chipman (1)		110 531-110,78 T		-35 630-31,48 T
J. Chipman (2)		123 720-118, 23 T		
F. D. Richardson-W. E. (3)		144 445-130,08 T	-161 736+86, 75 T	
Dennis (4)		139 420-127, 26 T		
A. Rist-J. Chipman (5)				
L. S. Darken-R. W: Gurry (6)			-159 308+86, 75 T	
N.A.Gokcen (7)		114 718-113,33 T	-154 953+85,03 T	
H. Schenck-G. H. Gerdorf (8)			-116 435+61,84 T	-22 358-39,65 T
T.Fuwe-J.Chipman (9)			-161 778+87,61 T	
E. T. Turkdogan - L. S. Davis (10)				-20 222-40,82 T
G. H. Bennett-H. T. Protherve (11)				-20 013-40,82 T
G.Bodsworth				-15 533-42,25 T

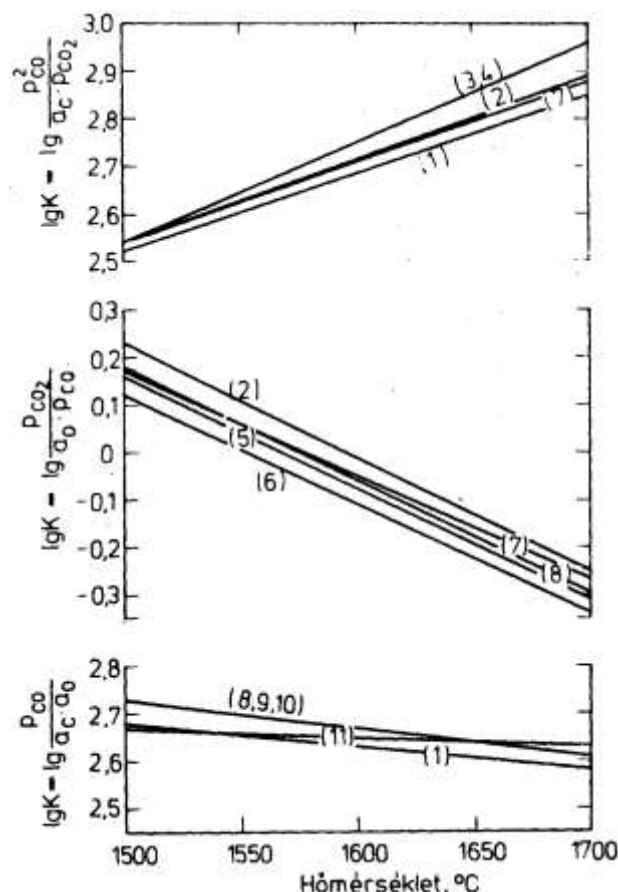
6.2. táblázat A $[\text{C}] + [\text{O}] = \{\text{CO}\}$ reakció egyensúlyi állandójának értékei a $[\text{C}] + \{\text{CO}_2\} = 2\{\text{CO}\}$ és az $[\text{O}] + \{\text{CO}\} = \{\text{CO}_2\}$ részreakciók figyelembevételével

Forrás	$\lg K_{[\text{C}]+\{\text{CO}_2\}=2\{\text{CO}\}}$	$\lg K_{[\text{O}]+\{\text{CO}\}=\{\text{CO}_2\}}$	$\lg K_{[\text{C}]+\{\text{O}\}=\{\text{CO}\}}$
--------	---	--	---

S. Marshall-J. Chipman (1)	-5774/T +5,78		1860/T +1,64
J. Chipman (2)	-6463/T +6,18	8448/T -4,53	
F. D. Richardson-W. E. Dennis (3)	-7545/T +6,79		
A. Rist-J. Chipman (4)	-7283/T +6,65		
A. Rist-J. Chipman (5)		8322/T -4,53	
L. S. Darken-R. W. Gurry (6)		8094/T -4,44	
N.A.Gokcen (7)	-5992/T +5,92	6082/T -3,23	
H. Schenck-G. H. Gerdorf (8)		8451/T -4,58	1168/T +2,07
T.Fuwe-J.Chipman (9)			1056/T +2,13
E. T. Turkdogan - L. S. Davis (10)			1045/T +2,13
- L. E. Leake - G. S. Stevens (11)			811/T +2,21
G. H. Bennett-H. T. Protherve			
- R. G. Ward			
G.Bodsworth			



6.5. ábra A $[C] + [O] = \{CO\}$ reakció normál szabadentalpia-változása a hőmérséklet függvényében kJ.mol⁻¹-ben a $[C] + \{CO_2\} = 2\{CO\}$ és az $[O] + \{CO\} = \{CO_2\}$ részreakciók figyelembevételével.



6.6. ábra A $[C] + [O] = 2\{CO\}$ reakció egyensúlyi állandójának változása a hőmérséklet függvényében a $[C] + \{CO_2\} = 2\{CO\}$ és az $[O] + \{CO\} = \{CO_2\}$ részreakciók figyelembevételével.

A (6.9) és a (6.10) reakciók termodinamikai normál szabadentalpia változásainak, ill. egyensúlyi állandóinak összevonásából kapjuk, hogy

$$\Delta G^\circ_{6,8} = 98\,641 - 92,03\,T \text{ J. mol}^{-1} \quad (6.8a)$$

ill.

$$\lg K_{6,8} = \lg \frac{P_{CO}}{a_C \cdot a_{FeO}} = -\frac{5148}{T} + 4,8 \quad (6.8b)$$

3. A gáz halmazállapotú oxigénnel végbemenő karbonoxidáció az alábbi egyenlettel fejezhető ki:



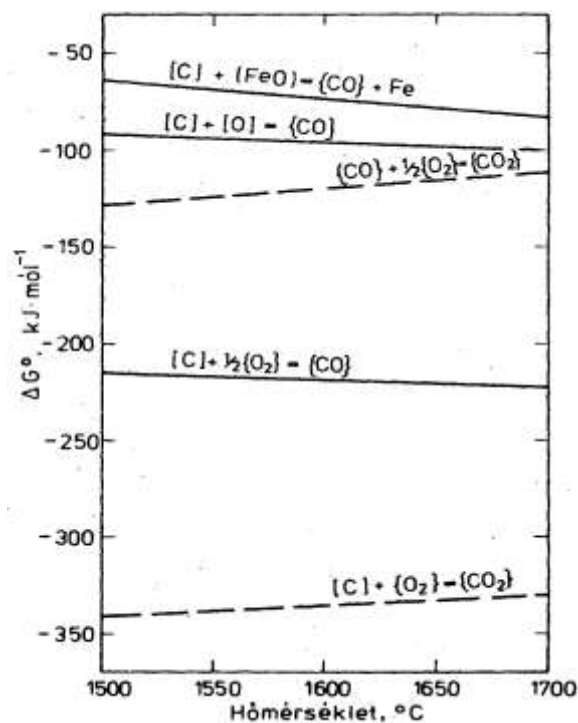
$$\Delta G^\circ_{6,11} = -139\,588 - 42,54\,T, \text{ J. mol}^{-1} \quad (6.11a)$$

$$\lg K_{6,11} = \lg \frac{P_{CO}}{P_{O_2}^{1/2} \cdot a_C} = -\frac{7290}{T} + 2,22 \quad (6.11b)$$

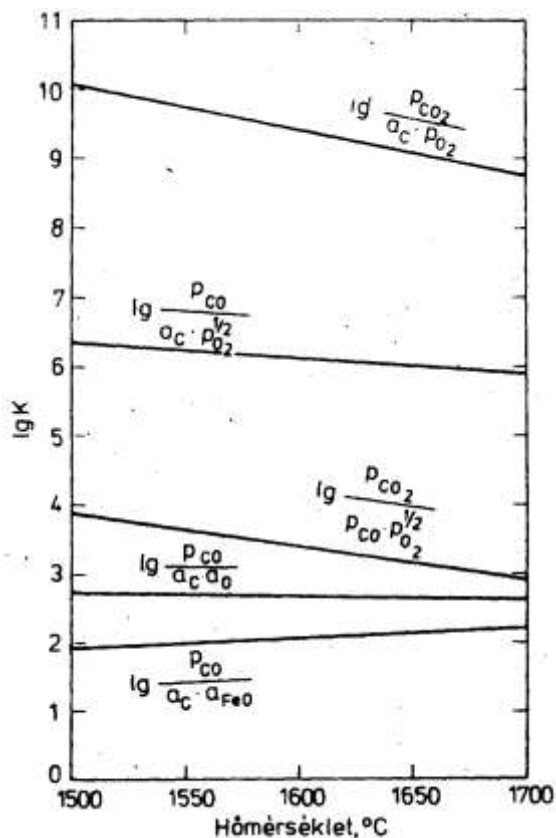
A $\Delta G^\circ_{6,11}$, ill. a $\lg K_{6,11}$ a gáz halmazállapotú oxigén vasban való oldódásának (3.37), ill. a vasban oldott oxigénnel végbemenő karbonoxidációnak (6.5) termodinamikai adataiból számítható ki.

A termodinamikai adatok értékelése alapján (6.7 és 6.8. ábra) mindhárom karbonoxidációs egyenletre jellemző, hogy normál szabadentalpia-változásuk negatív értéke a hőmérséklet emelkedésével kismértékben nő, tehát a karbon oxidációját a hőmérséklet emelkedése elősegíti. A három reakció közül a gáz halmazállapotú oxigénnel lejátszódó reakció erősen hőfejlesztő, exoterm folyamat, a

másik két reakció hőhatása enyhébb. Mindhárom reakció irreverzibilis, mivel a keletkező CO gáz halmazállapotban eltávozik. Az egyensúlyi állandók értéket a hőmérséklet függvényében közel állandóak.



6.7. ábra A karbon oxidációját kísérő termodinamikai normál szabadentalpia-változás értékei a hőmérséklet függvényében



6.8. ábra A karbonoxidáció egyensúlyi állandójának változása a hőmérséklet függvényében

A fenti három alapvető oxidációs folyamat mellett, főleg az oxigénfűvások konverteres eljárásoknál CO₂ keletkezésével is számolnunk kell, CO₂ keletkezésére az alábbi két reakció lejátszódása-kor kerülhet sor:



$$\Delta G^\circ_{6.12} = -43\,5134 + 53\,T, \text{ J. mol}^{-1} \quad (6.12a)$$

$$\lg K_{6.12} = \lg \frac{22716}{T} - 2,77 \quad (6.12b)$$

ill.



$$\Delta G^\circ_{6.13} = -282\,609 + 86,88\,T, \text{ J. mol}^{-1} \quad (6.13a)$$

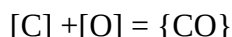
$$\lg K_{6.13} = \lg \frac{14754}{T} - 4,53 \quad (6.13b)$$

A (6.12), ill. a (6.13) reakciók ΔG° ill. $\lg K$ értékei is szerepelnek a 6.7. és a 6.8. ábrán. Az ábrákból azonnal feltűnik a CO₂ keletkezésének az a jellegzetessége az előző C-oxidációs egyenletekkel szemben, hogy a CO₂ képződés normál szabadentalpia változásának negatív értéke a hőmérséklet növekedésével nem nő, hanem csökken, de oly nagy a két reakció entalpiája, hogy ettől függetlenül a C-CO₂ vagy a CO-CO₂ reakció erősen hőfejlesztő folyamatnak számítható.

* * *

A 6.1.1. fejezetben az oxigénátadás módjaival kapcsolatban elmondottakat figyelembe véve, az előbb felsorolt reakciók közül a karbont elsősorban a fürdőben oldott oxigén oxidálja, ezért ennek a reakciónak az egyensúlyi állandójával és mechanizmusával célszerű részletesebben is foglalkozni.

Korábban, amikor a Fe-C-O rendszert még ideális oldatnak feltételezték, a



reakció egyensúlyi állandójában a karbon és az oxigén aktivitása a tömegszázalékkal volt helyettesíthető. Erre építve adta meg kb. félévszázaddal ezelőtt H.C.Vacher és E.H.Hamilton [6.2] 1600 °C-ra a karbonoxidáció egyensúlyi állandójának értékét 400-nak, ami $p_{CO}=10^5$ Pa nyomásérték mellett a $[C, \%] [O, \%]$ szorzatra $2,5 \cdot 10^{-3}$ értéket jelent. Ezt figyelembe véve, pl. 1 % C-tartalmú vasfürdőben az egyensúlyi oxigéntartalom 25 g/t. Azóta persze. tudjuk, hogy a Fe-C-O rendszer sem tekinthető ideális oldatnak, ezért az egyensúlyi állandó értéke helyesen a

$$K = \frac{P_{CO}}{[C] \cdot \gamma_C^C \cdot \gamma_C^O \cdot [O] \cdot \gamma_O^O \cdot \gamma_O^C} \quad (6.14)$$

összefüggésből állapítható meg, ahol

γ_C^C a karbon saját hatását kifejező aktivitási koefficiens,

γ_C^O az oxigénnek a karbonra gyakorolt hatását kifejező aktivitási koefficiens,

γ_O^O az oxigén saját hatását kifejező aktivitási koefficiens,

γ_O^C a karbonnak az oxigénre gyakorolt hatását kifejező aktivitási koefficiens.

A (6.14) képletből, figyelembe véve a 3.1.5. fejezetben elmondottakat, s a 3.4 táblázatban feltüntetett hatásparaméter ($e_i^j = \frac{\sigma \lg \gamma_i^j}{\sigma [j, \%]}$) értékeket, a $p_{CO} = 10^5$ Pa nyomáson a karbon-oxigén szorzat értéke

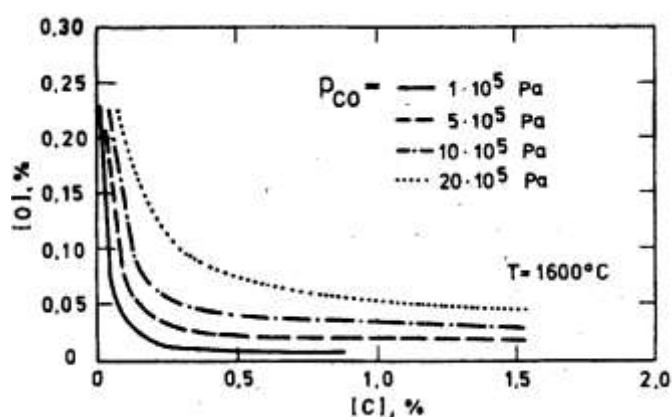
$$\lg[C] \cdot [O] = -\frac{1168}{T} - 2,07 + e_C^C \cdot [C] + e_C^O \cdot [C] + e_O^O \cdot [O] + e_O^C \cdot [O] = -\frac{1168}{T} - 2,07 - 0,22 \cdot [C] + 0,54 \cdot [O] \quad (6.15)$$

összefüggésből számítható. Fuwe és Chipman erre vonatkozó konkrét számítási eredményeit a 6.3. táblázat tartalmazza. A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a hőmérséklet növekedésekor a karbon-oxigén szorzat értéke nő, míg a karbontartalom növekedésével csökken. A szorzat értéke diagramban (6.9. ábra) gyakorlatilag hiperbolát ad.

A p_{CO} változásai a hiperbolikus görbék lefutását módosítják; a p_{CO} növekedése - az egyensúlyi állandó értékének állandó voltából eredően - a karbon-oxigén szorzat növekedését vonja maga után.

6.3. táblázat A $[C] \cdot [O] \cdot 10^3$ szorzat számított értékei a Fe-C-O rendszerű vasfűrdőben, ha a fűrdő felett a CO parciális nyomása 10^5 Pa

Hőmérséklet °C	A vasfűrdő karbontartalma, %			
	0,02...0,2	0,2...0,5	0,5...1,0	1,0...2,0
1500	1,86	1,77	1,68	1,55
1600	2,00	1,90	1,81	1,70
1700	2,18	2,08	1,96	1,84



6.9. ábra Az acélban oldott oxigén mennyisége a karbon-tartalom függvényében különböző p_{CO} nyomás mellett,

A diagram görbéinek segítségével könnyű meghatározni az oxigén koncentrációját az acélfűrdő különböző karbonkoncentrációja mellett, feltételezve, hogy a karbon oxidációs folyamata elérte az egyensúlyi állapotot, azaz a fűrdő egyensúlyban van a CO-buborékok gáznyomásával.

Az egyensúlyi állapot elérése természetesen gyakorlati körülmények között irreális törekvés, mégis célszerű a reakciók mechanizmusának mind tökéletesebb megismerése, hogy kihasználva a lehetőségeket, minél jobban megközelíthessük az egyensúlyi állapotot.

A $[C] + [O] = \{CO\}$ reakció mechanizmusa eddigi ismereteink alapján az alábbi szakaszokra osztható:

1. a vas(II)-oxid diffúziója a salakból a fémbe, és a fémfűrdőben való eloszlása



2. az oxigén és a karbon diffúziója a reakció zónájába,
3. az acélban oldott vas(II)-oxid és karbon közötti reakció



4. a CO-buborékok keletkezése, kifejlődése és felszállása a fürdőben



A CO – mai elképzelésünk szerint – gyakorlatilag oldhatatlan az acélban, ezért a (6.18) reakció valószínűleg nem tud a vASFürdőben kifejlődni. A CO-buborékokkal szomszédos fémrészecskékben azonban megvan a harmadik és negyedik szakasz egyidejű lefolyásának feltétele. Ebből arra lehet következtetni, hogy a karbon oxidációja az acélfürdőben döntően a buborékok felületén; heterogén reakcióban megy végbe. A folyamat egészének sebességét a leglassúbb részfolyamat, az oxigén diffúziója a salakból a fémbe határozza meg. Emellett azonban a karbonoxidáció sebességére nagy befolyással vannak a CO-buborékok keletkezési körülményei is.

A CO-buborékok keletkezési körülményeinek vizsgálatakor figyelmet érdemel, hogy mivel a vas(II)-oxid rendszerint a salakból lép be a fürdőbe, első meggondolásra az látszik valószínűnek, hogy a gázbuborékok a vASFürdő felső részeiben, közvetlenül a salak alatt keletkeznek. A fővő fürdőből vett próbák azonban azt bizonyítják, hogy az acél összetétele a fürdő minden pontján csaknem azonos, kivéve az oxigént, mert a fenék közelében némi oxigénkoncentráció-csökkenés tapasztalható. A közel azonos összetétel csak azzal magyarázható, hogy a CO-buborékok energikusan összekeverik a fürdőt; ezért azoknak a fenékhez közel kell keletkezniük, ahol valószínűleg erre a legjobb feltételek állnak fenn. Mai ismereteink szerint a vASFürdőben egyébként is kicsi a buborékképződés valószínűsége. Ahhoz ugyanis, hogy a folyadékban buborék jöjjön létre, a kiváló CO-gáznak nemcsak az atmoszférikus és ferrosztatikus nyomást kell legyőznie, hanem a folyadékot alkotó részecskék összetartó erőit is. Az a kritikus nyomás, amelyen a CO-buborék az olvadékban képződhet, a

$$p_{\text{CO}} = p_a + p_f + p_\sigma \quad (6.19)$$

képlettel számítható, ahol

- p_a az atmoszférikus nyomás,
- p_f a folyadékoszlop ferrosztatikus nyomása,
- p_σ a kapilláris nyomás (az összetartóerő azon a helyen, ahol a buborék keletkezik, a kapilláris nyomással jellemezhető).

A (6.19) képletben a ferrosztatikus nyomás

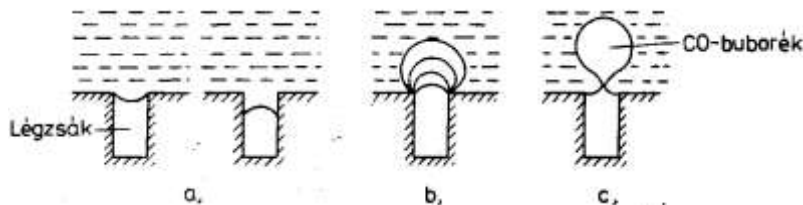
$$p_f \sim, 10^4 h \cdot \gamma, \text{ Pa} \quad (6.20)$$

ahol h a fürdő mélysége méterben; a kapilláris nyomás pedig - amely a folyadék felületi feszültségével van összefüggésben -,

$$p_\sigma = 2 \cdot 10^5 \cdot \sigma / r, \text{ Pa} \quad (6.21)$$

ahol σ a vASFürdő felületi feszültsége, r a gázbuborék sugara cm-ben. A (6.21) képletből látható, hogy a kapilláris nyomás a buborékok átmérőjének függvénye. 1 mm átmérőjű buborékokra gyakorolt kapilláris nyomás $\sim 6 \cdot 10^3$ Pa, egy μm átmérőjűre azonban a kapilláris nyomás már $6 \cdot 10^6$ Pa-nak adódik, 0,5% C-tartalmú acélfürdőben. A számítások szerint már éppen stabilis méretű CO-buborék kritikus mérete kb. 10^{-3} cm nagyságrendű, ami azt jelenti, hogy ilyen buboréknak $\sim 10^{11}$ db CO-molekulát kell tartalmaznia. Ennyi molekulának egyidejű találkozása adott helyen kevéssé valószínű. A kialakuló buborékok a kezdeti fázisban csak néhány gázmolekulából állnak, s nem valószínű, hogy átmérőjük sokkal nagyobb lenne, mint 1 μm . Ebben az esetben viszont a kis buboréknak igen nagy kapilláris nyomást kellene legyőznie ahhoz, hogy az olvadékból kitépve, önálló fázist képez-

hessen. Emiatt a homogén acélfürdő belsejében gyakorlatilag nem alakulhat ki buborék. Buborék csak akkor alakulhat ki, ha valamilyen szilárd, porózus felület van jelen a rendszerben, ami megkönnyíti a gázbuborék képződését. Ilyen felület pedig bőven van, pl. az érdes fenék, a betét- és hozaganyagok felülete. Az eddigi számítások szerint a $< 0,1$ mm átmérője pórusok a vasfürdő túl nagy felületi feszültsége miatt nem töltődnek meg folyékony anyaggal, azokban légzsákok maradnak (6.10. ábra, a). A CO keletkezése a légzsák-fémolvadék határfelületen kezdődik meg, s mindaddig folytatódik, amíg a gáz nyomása a buborékon belül a kritikus értéket meg nem haladja, amikor is instabillá válik és elszakad (6.10c. ábra).



6.10. ábra CO-buborékok keletkezése az acélfürdőben porózus felületek pórusaiban

Elszakadás után a gázbuborék felemelkedik, s a fürdőn áthaladva a felületén lefolyó további karbonoxidáció következtében rohamosan megnő.

A fenti mechanizmus szerint a vasban oldott karbonnal végbemenő reakció, azaz a frissítés sebessége:

$$v = k_1 (\text{FeO}) \cdot L_{\text{FeO}} \cdot [\text{C}] - k_2 \cdot p_{\text{CO}} \% \text{C/min} \quad (6.22)$$

ahol (FeO) a salak szabad vas(II)-oxid koncentrációja,

$[\text{C}]$ a fürdő C-tartalma,

p_{CO} a szénmonoxid parciális nyomása a keletkezés helyén,

L_{FeO} a megoszlási hányados,

k_1 és k_2 a fürdő C-tartalmától függő együtthatók.

A (6.22) képletből adódik, hogy a frissítés sebessége annál nagyobb, minél nagyobb a fürdő C-tartalma, de a növekedés nem egyenesen arányos mert a k_1 és k_2 értékei a karbontartalommal fordítottan arányosak (amint az a 6.4. táblázatból látható). A v értéke annál nagyobb továbbá, minél nagyobb az L_{FeO} , ami pedig a hőmérsékletnek és a salak szabad FeO-tartalmának a függvénye. A (6.22) egyenlet átrendezéséből

$$(\text{FeO}) = \frac{v + k_2 \cdot p_{\text{CO}}}{C \cdot k_1 \cdot L_{\text{FeO}}} \quad (6.23)$$

továbbá az adódik, hogy meghatározott frissítési sebesség eléréshez a salaknak annál több (FeO)-ot kell tartalmaznia, minél kisebb a fürdő C-tartalma.

6.4 táblázat. A $[\text{C}] + (\text{FeO}) = \{\text{CO}\} + \text{Fe}$ reakcióra vonatkozó C-tartalmától függő k_1 és k_2 értékek

C, %	k1	k2	K= k1/k2	C, %	k1	k2	K= k1/k2
0	0,418	0,00458	91,4	0,8	0,250	0,00435	57,5
0;1	0,416	0,00458	91,0	0,9	0,232	0,00429	54,1
0,2	0,414	0,00457	90,5	1,0	0,220	0,00424	51,8
0,3	0,388	0,00453	85,3	1,1	0,207	0,00417	49,6
0,4	0,357	0,00453	78,9	1,2	0,194	0,00412	47,1
0,5	0,332	0,00450	73,8	1,3	0,178	0,00407	43,1
0;6	0,301	0,00446	67,5	1,4	0,165	0,00403	41,0

0,7	0,271	0,00440	61,6	1,5	0,157	0,00398	39,5
-----	-------	---------	------	-----	-------	---------	------

Összegezve; megállapítható, hogy a frissítés sebessége annál nagyobb:

1. minél nagyobb a salak vas(II)-oxid-tartalma
2. minél nagyobb a salak-fém érintkezőfelület
3. minél magasabb a hőmérséklet, mert annál nagyobb a megoszlási hányados, az L_{FeO} értéke, és a diffúziós állandó
4. minél intenzívebb a fürdő mozgása
5. minél kisebb a fürdő mélysége.

Az acélgyártás gyakorlatában a frissítési sebességet a felsoroltak mellett még jó néhány technológiai és kemenceszerkezeti, valamint tüzeléstechnikai módszerrel is befolyásolhatjuk. A felsorolt tényezők hatásait együttesen a kemence oxidálóképességével szoktuk jellemezni.

A kemence oxidálóképességét az acélnek 1 h alatt átadott oxigén hatására bekövetkező karbonkiégés sebességével (%C/h) fejezzük ki, s értéke – az oxigénátadás módjától függően – 0,2...0,8 %C/h között van.

6.1.3. A szilícium oxidációja és redukciója

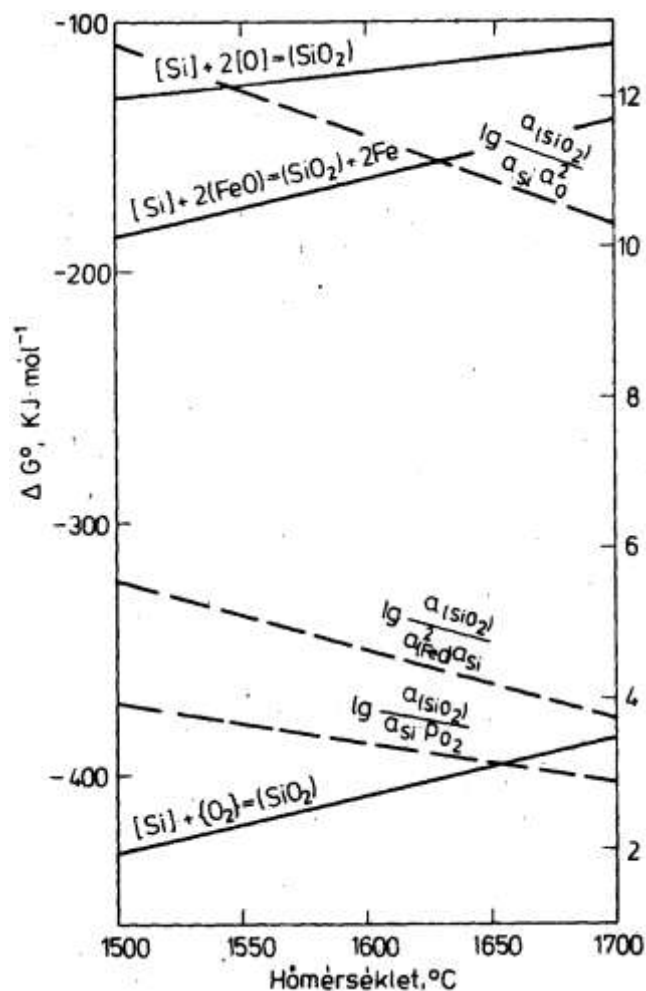
A szilícium az acélgyártás mindenkori velejárója, a betétben kísérőelemként, a gyártásnál dezoxidáló- és ötvözőelemként tartjuk számon. Az acél szilárdsági értékeit valamelyest javítja, szívóssági értékeit rontja. Ötvözőként jelentős szerepe van a dinamó és transzformátor acélok átmágnesezési veszteségeinek csökkentésében. Oxigénhez való vegyrokonsága erős, ennek révén kiváló dezoxidáló elem.

Minthogy könnyen oxidálódik, ezért már a gyártás kezdetén a fürdőben oxidálódik. Maga a Si a folyékony vasban jól oldódik, oxidációs terméke, a SiO_2 nem, a salakban viszont igen. Oxidációja – a C oxidációjához hasonlóan – végbemehet a vasban oldott oxigén hatására, vagy a salakban oldott vasoxiddal a salak-fém határfelületén, de lejátszódhat gázállapotú oxigénnel is. A szóban forgó reakciókat kísérő termodinamikai normál potenciál változások értékeit, ill. az egyes reakciók egyensúlyi állandóit a 6.5 táblázat tünteti fel, azokkal a részreakciókkal együtt, amelyek felhasználásával a termodinamikai értékek legegyszerűbben számolhatók.

Mindhárom reakció normál szabadentalpia-változásának értéke erősen negatív (6.11. ábra), ami az oxigénhez való erős vegyrokonságra utat. Az entalpia-változás értéke viszonylag nagy negatív szám, a fürdő hőmérsékletének emelkedésével viszont a Si visszaredukálódhat a salakból. A Siiredukciójával különösen abban az esetben kell számolnunk, ha a fürdőben a szilícium és az oxigén aktivitása kicsi, ill. ha a salakban a kovasav aktivitása nagy.

6.5. táblázat A szilíciumoxidáció reakcióinak termodinamikai normál szabadentalpia-változásai, ill. egyensúlyi állandói

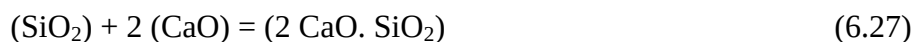
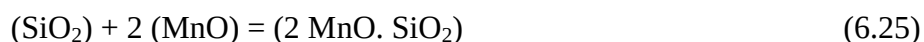
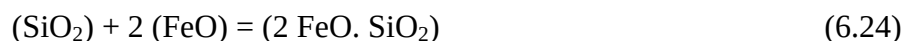
Bruttóreakciók	Részreakciók	ΔG° , J.mól ⁻¹	lgK
$[Si] + 2[O] = (SiO_2)$	$2[O] = \{O_2\}$ $[Si] + \{O_2\} = (SiO_2)$	- 594 526+230,16 T	$lg a_{(SiO_2)} / a_{Si} \cdot a_{O_2} =$ $= 31\,055/T - 10,61$
$[Si] + 2(FeO) =$ $= (SiO_2) + 2Fe_{foly}$	$2(FeO) = 2Fe_{foly} + \{O_2\}$ $[Si] + \{O_2\} = (SiO_2)$	- 352 529+125,39 T	$lg a_{(SiO_2)} / a_{(FeO)_2} \cdot a_{Si} =$ $= 18\,415/T - 6,55$
$[Si] + \{O_2\} = (SiO_2)$	$[Si] = Si_{foly}$ $[Si] + \{O_2\} = (SiO_2)$	- 828 986+224,37 T	$lg a_{(SiO_2)} / a_{Si} \cdot p_{O_2} =$ $= 43\,303/T - 11,72$



6.11. ábra A szilíciumoxidáció termodinamikai normál szabadentalpia-változásai, ill. egyensúlyi állandói a hőmérséklet függvényében

A hőmérséklet növekedésével ugyanis a szilícium oxidációjának $\lg K$ értékei csökkennek: növekszik az acélfürdőben a $[Si]$ és az $[O]$ egyensúlyi aktivitásának értéke a salak kovásvartartalmának csökkenése mellett. Ezzel szemben, a 6.5. táblázat adatai szerint a hőmérséklet csökkenésekor a $\lg K$ értéke nő, tehát csökken az acélfürdőben a Si egyensúlyi aktivitása. A hőmérséklet csökkenése tehát kedvez a szilícium oxidációjának. Az oxidáció – mindhárom reakciót tekintve – jelentős hőfelszabadulással jár. Különösképpen számottevő a hőfelszabadulás a gáz halmazállapotú oxigén hatására lejátszódó reakciónál, olyannyira, hogy a Si a Bessemer-eljárás hőszükségletének forrása, de fontos hőfejlesztő elem az oxigénes konverteres eljárásoknál is.

A szilícium oxidációjának terméke, a SiO_2 önmagában savas kémhatása. A bázikus oxidok azonban semlegesítik, így az SiO_2 a bázikus salakokban kötött állapotban van jelen



A felírt reakciósorrend egyben stabilitási sorrendet is jelenti, 1800 K-on pl. a $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ΔG° -értéke csupán $-13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ képződésének ΔG° értéke viszont $-128,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Nyilvánvaló, hogy az acélgyártás kezdő fázisában a képződött kovács nagy része a vas(II)-oxidhoz kötődik, de később, a CaO oldódásának előrehaladtával az erősebb bázicitású CaO a vasszilikátokból, mangán-szilikátokból képes szabaddá tenni a FeO-t és MnO-t, mert a SiO_2 kalciumszilikát formájában kötődik meg. Ez a megkötődés az oxidációs reakciók egyensúlyát még inkább az SiO_2 -képződés irányába tolja el, s ennek következtében a fürdőben a Si koncentrációja szinte nyomokra csökkenhet. Gyakorlatilag a betét szilíciumtartalma a bázikus oxidáló közegben teljesen elsalakul. A készacél szilíciumtartalmának beállítása ötvözással történhet, az oxidáló olvasztási művelet befejezte után. Noha a szilícium eltávolításával metallurgiai problémáink nincsenek, technológiai szempontból mégis célszerű a betét szilíciumtartalmát – a nyersvasgyártás gazdaságosságát is szem előtt tartva – bizonyos határérték alatt tartani, hogy a fajlagos oxidáló pótlék és mész felhasználás, továbbá a salak mennyisége ne legyen túlzottan nagy.

6.1.4. A mangán oxidációja és redukciója

A szilícium mellett a mangán is az acélgyártás kísérőeleme, az acél egyik legfontosabb alkotója. Javítja az acélok szilárdsági tulajdonságait, emellett kedvező a szívóssági tulajdonságok szempontjából is. Az átedzhetőséget erősen növeli. Fokozza a kopásállóságot. Bizonyos körülmények között a melegalakíthatóságra való hatása is kedvező; austenitképző hatása is hasznosítható. Jelenléte acélgyártáskor elsősorban az acél dezoxidálása szempontjából fontos.

Oxigénhez való vegyrokonsága erősebb, mint a vasé. Már a gyártás kezdetén oxidálódik, mind bázikus, mind savas körülmények között. Oxidációja a bázikus eljárásban nem annyira intenzív, mint a szilíciumé, de jóval intenzívebb, mint a karbon oxidációja. A mangánoxidáció terméke a mangán(II)-oxid, amely gyakorlatilag a vasban nem oldódik, de a vas(II)-oxiddal könnyen olvadó salakot képez.

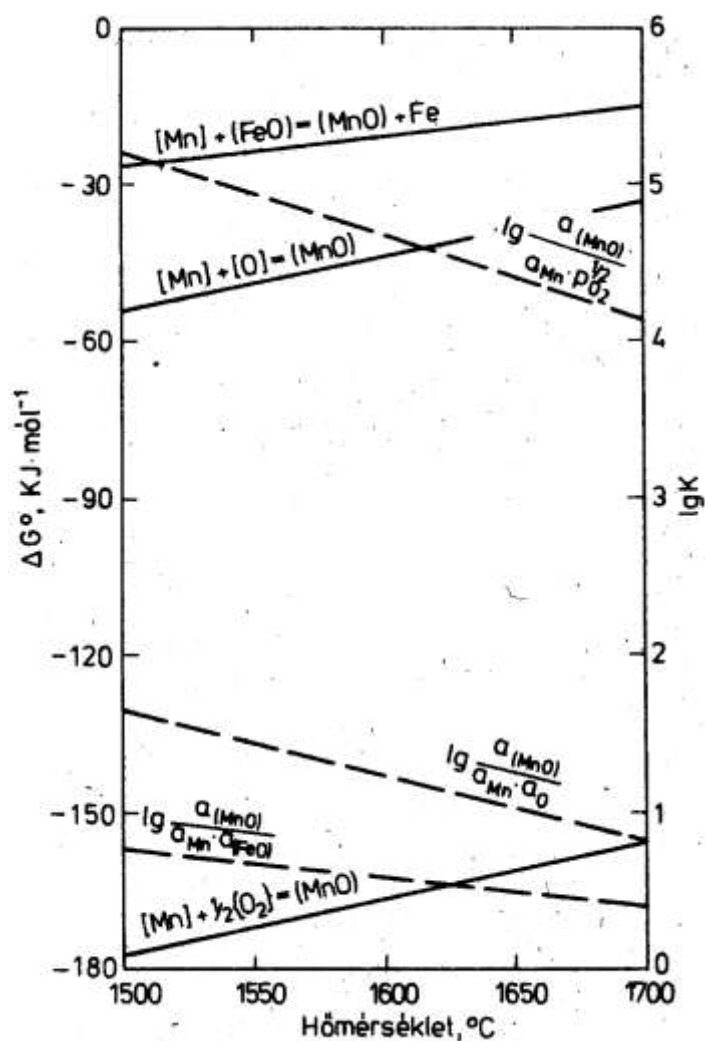
A Mn oxidációja – a C és a Si oxidációjához hasonlóan – végbemehet a vasban oldott oxigén hatására vagy a salak vas(II)-oxid tartalmával a salak-fém határfelületen, de lejátszódhat gáz halmazállapotú oxigénnel is a 6.6. táblázatban foglaltak szerint.

Mindhárom reakció termodinamikai normál szabadentalpia-változásának értéke negatív (6.12. ábra), a fürdő hőmérsékletének emelkedése a redukciónak kedvez. A mangán oxidációját kísérő hőfelszabadulás meg sem közelíti a szilícium oxidációját.

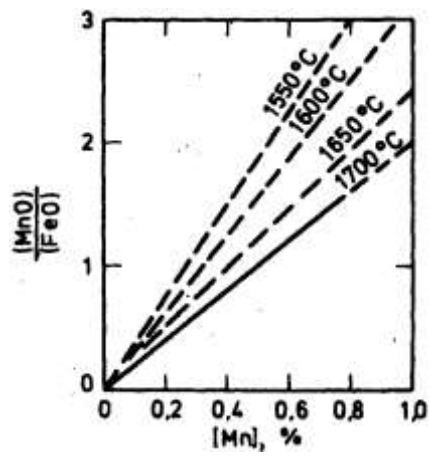
Mindhárom reakciónál megfigyelhető, hogy a hőmérséklet növekedésével az egyensúlyi állandó értéke csökken, s ezzel a fürdő Mn-tartalma növekszik. A Mn-koncentráció annál nagyobb, és annál gyorsabban nő, minél intenzívebben emelkedik a fürdő hőmérséklete. Ezt az összefüggést a fém-salak határfelületén lejátszódó mangánoxidációra vonatkozóan J. Chipman, J. B. Gero és T. B. Winkler [6.3] kísérletekkel is megvizsgálta és vas(II)-oxid + mangán(II)-oxidból átló salakok esetén a 6.13. ábrán bemutatott eredményekhez jutott. Látható, hogy a $(\text{MnO})/(\text{FeO})$ viszony és a fürdő százalékos Mn-koncentrációja közötti összefüggés lineáris. Persze a 6.13. ábra összefüggései csak egy-egy adott összetételű salakra érvényesek, mert a mangán-oxidáció egyensúlyi állandóját a salak összetétele jelentősen befolyásolja, amint ezt Körber és Oelsen vizsgálatai [6.3] is igazolják (6.14. ábra). Márpedig, ha a K_{Mn} értéke a salakösszetétellel változik, akkor a salak $(\text{MnO})/(\text{FeO})$ arányának függvényében, állandó hőmérsékleten az acél Mn-tartalma is változik a bázicitás változásával. Egy adott salakösszetételre vonatkoztatva szemlélteti ezt az összefüggést a 6.15. ábra. Az ábrából kitűnik, hogy egy és ugyanazon $(\text{MnO})/(\text{FeO})$ koncentrációarány mellett az acél Mn-tartalma bázikus salak alatt (b görbe) jelentősen nagyobb, mint savanyú salak alatt (a görbe).

6.6. táblázat A mangánoxidáció reakcióinak termodinamikai normál szabadentalpia változásai, ill. egyensúlyi állandói

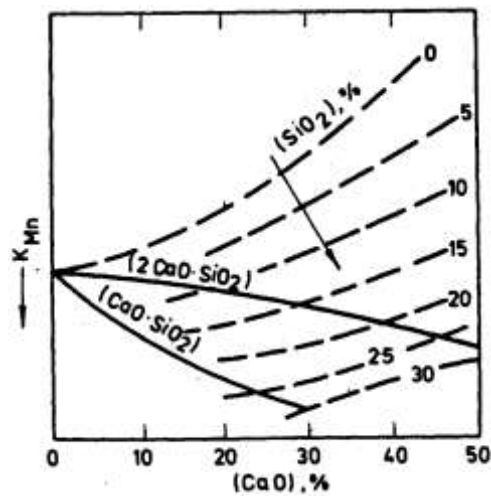
Bruttóreakciók	Részreakciók	$\Delta G^\circ, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg K$
$[\text{Mn}] + [\text{O}] = (\text{MnO})$	$[\text{Mn}] + \frac{1}{2} \{\text{O}_2\} = (\text{MnO})$ $[\text{O}] = \frac{1}{2} \{\text{O}_2\}$	$-246\,390 + 108,1 T$	$\lg a_{(\text{MnO})} / a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{O}} = 12\,863/T - 5,64$
$[\text{Mn}] + (\text{FeO}) = (\text{MnO}) + \text{Fe}$	$[\text{Mn}] + [\text{O}] = (\text{MnO})$ $(\text{FeO}) = \text{Fe} + [\text{O}]$	$-125\,395 + 55,73 T$	$\lg a_{(\text{MnO})} / a_{\text{Mn}} \cdot a_{(\text{FeO})} = 6\,546/T - 2,91$
$[\text{Mn}] + 1/2\{\text{O}_2\} = (\text{MnO})$	$\text{Mnfoly} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{MnOszil}$ $\text{MnOszil} = (\text{MnO})$	$-363\,623 + 105,21 T$	$\lg a_{(\text{MnO})} / a_{\text{Mn}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} = 18\,994/T - 5,49$



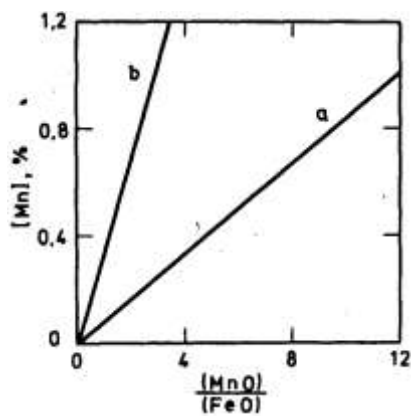
6.12. ábra A mangánoxidáció termodinamikai normál szabadentalpia-változása ill. az egyensúlyi állandói a hőmérséklet függvényében



6.13. ábra A fürdő Mn-tartalmának változása a (MnO)/(FeO) arány függvényében, különböző hőmérsékleteken



6.14. ábra A Mn egyensúlyi állandójának változása állandó hőmérséklet mellett a salak összetételével



6.15. ábra Az acél Mn-tartalmának változása a salak (MnO)/(FeO) arányának függvényében

savanyú (a) és bázikus (b) salak esetében

Ebből következik, hogy savas eljárásnál a Mn oxidációja teljesebb, mint bázikus eljárásnál. Savas eljárásnál a nagyobb fokú mangánoxidáció azzal magyarázható, hogy ilyen salakban (MnO) jelentős része szilikátokban le van kötve (nagyobb értékben, mint a FeO); míg a bázikus salakokban szabad állapotban van. Azonos MnO + FeO összkoncentráció mellett a szabad (MnO)/(FeO) koncentrációk aránya a savanyú salakokban 8...10-szer kisebb, mint a bázikus salakokban, s ennek következtében az acélban is kisebb a Mn-tartalom.

Bázikus acélgyártásnál a Mn oxidációja viszonylag könnyen eléri az egyensúlyi állapotot, amikor is az oxidáció megszűnik, és a hőmérséklet növekedésével a folyamat a redukció felé fordul. A Mn redukciója két egyidejűleg lejátszódó reakció eredménye:



hiszen a mangánnak mangánoxidból közvetlenül karbonnal történő redukálására kevés lehetőség van. A Mn redukálása a (MnO) és a [C] közvetlen reakciója alapján csak akkor intenzív, ha nagy a salak MnO-tartalma, és kicsi a FeO-koncentrációja, azaz nagy a (MnO)/(FeO) arány. Egyébként a (FeO) redukciója könnyebben megy végbe, mint a (MnO)-é, mert kevesebb hő igényel.

Összességében tehát a készacél mangántartalma annál nagyobb, minél

- nagyobb a betét mangántartalma,
- magasabb a csapolási hőmérséklet,
- kisebb a végsalak vas(II)-oxid tartalma.

Egyéb tényezők is befolyásolhatják a készacél Mn-tartalmát (pl. a fajlagos salakmennyiség, vagy a fémes betét kihozatala) de ezek hatása a fent felsorolt tényezőkhez képest elenyésző.

6.1.5. A foszfortartalom szabályozásának fizikai-kémiai lehetőségei

A foszfor az acél káros kiséző eleme. Az acél olvadáspontját erősen csökkenti, híg folyósságát növeli. Hidegtörékenységet okoz, durva szövet kialakulását segíti elő. Mindez olyannyira káros, hogy néhány kedvező hatása háttérbe szorul. Az acélokból általában max. 0,02 -0,03 % P-tartalom engedhető meg. Kivétel az ún. automataacél, amelyben 0,1-0,2 % P kívánatos, hogy rövid forgácsot és tiszta megmunkálási feleletet kapjunk. Az ún. légköri korrózióknak ellenálló acélban rézzel együtt ötvözve a foszfor javítja az atmoszférával szembeni ellenálló képességet.

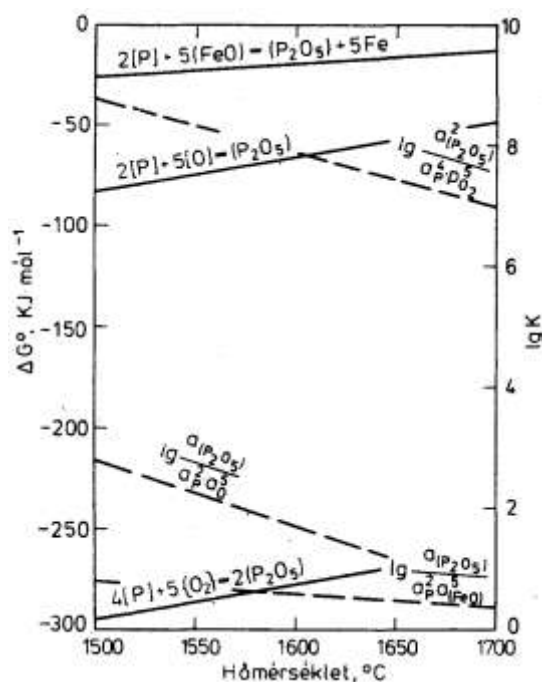
A foszfor a nyersvasgyártáskor könnyen redukálódik a nyersvasba, ezért az acélgyártás feladata a foszfortartalom csökkentése a készacélban megengedhető szintig. Szerencsére a foszfor oxidálása nem ütközik nehézségekbe. Az oxidáció terméke a P_2O_5 az acélgyártás hőmérsékletén gáz halmazállapotú termék is lehetne, de a vasban oldott oxigénnel és foszforral egyensúlyban levő foszfor-pentoxid gáz parciális nyomása oly kicsiny ($K_p = 4,47 \cdot 10^{-10}$, 1600 °C-on), hogy a keletkező gáz halmazállapotú foszfor-pentoxid mennyisége elenyészően csekély.

Az acél foszfortalanításában a folyékony salakban jól oldódó P_2O_5 játssza a döntő szerepet. A foszfor-pentoxid képződésének termodinamikai adatait figyelembe véve, az acélgyártás feltételei között a 6.7. táblázatban foglalt foszforoxidációs reakciók mehetnek végbe.

6.7. táblázat A foszforoxidáció reakcióinak termodinamikai normál szabadentalpia-változásai, ill. egyensúlyi állandói

Reakciók	ΔG^0 , J.mol ⁻¹	lgK
$2[P] + 5[O] = (P_2O_5)$	$-384\,934 + 170,24\,T$	$\lg a_{(P_2O_5)} / a_P^2 \cdot a_O^5 =$ $= 20\,107/T - 8,89$
$2[P] + 5(FeO) = (P_2O_5) + 5Fe$	$-142\,938 + 65,48\,T$	$\lg a_{(P_2O_5)} / a_P^2 \cdot a_{(FeO)}^5 =$ $= 7\,462/T - 3,42$
$4[P] + 5\{O_2\} = 2(P_2O_5)$	$-606\,250 + 175,0\,T$	$\lg a_{(P_2O_5)}^2 / a_P^4 \cdot a_{O_2}^5 =$ $= 31\,668/T - 9,14$

A foszforoxidációs reakciók mindegyikének normál szabadentalpia-változása negatív érték. Az acélgyártás feltételei között a P termodinamikai szempontból bármely feltételezett reakciómechanizmus szerint oxidálódhat, amint azt a 6.16. ábra is mutatja. Az egyensúlyi állandók hőmérsékleti függvényeinek értékei még azt is bizonyítják, hogy a foszfor oxidációja annál teljesebb, minél alacsonyabb a hőmérséklet.



6.16. ábra A foszforoxidáció termodinamikai normál szabadentalpia-változásai, ill. egyensúlyi állandói a hőmérséklet függvényében

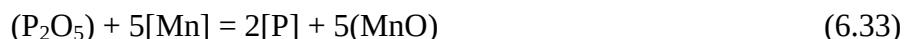
A képződött (P_2O_5) azonban nem stabilis vegyület, de bázikus oxidokkal komplex foszfátok alakjában megkötődhet. Ilyen foszfát pl. a $3FeO \cdot P_2O_5$, a $3CaO \cdot P_2O_5$ vagy a $4CaO \cdot P_2O_5$. Kevés vas(II)-oxid-tartalmú, savanyú salakokban a (P_2O_5) könnyen bomlik és a foszfor a fürdőbe redukálódik vissza. A bomlást elősegítik az acélban oldott elemek közül mindazok, melyeknek a foszforénál nagyobb az oxigénhez való vegyrokonsága, ilyen pl. a C, Si és a Mn. Ha nagy a fürdő C-, Si- és Mn-tartalma, akkor az alábbi egyenletek szerint redukálódhat P_2O_5 :



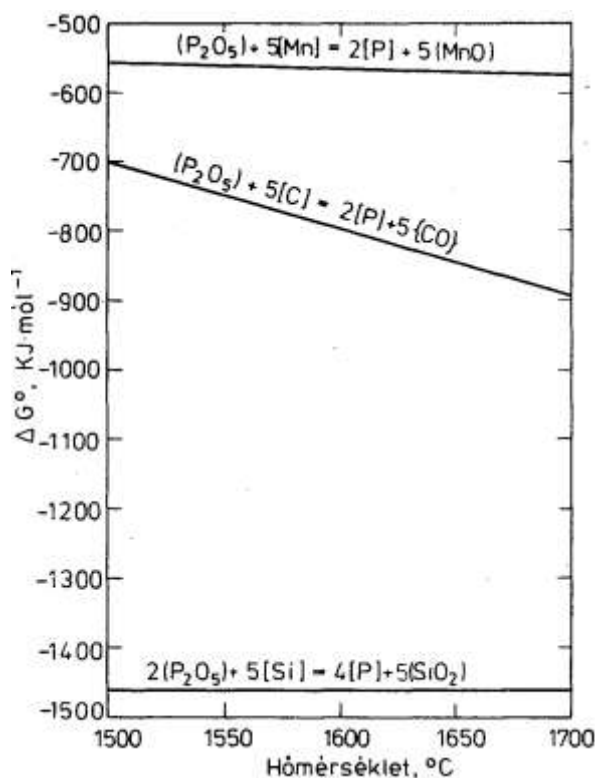
$$\Delta G^0_{6.31} = 990\,178 - 955,30\,T, \text{ J.mol}^{-1} \quad (6.31a)$$



$$\Delta G_{6.32}^0 = -1\,399\,856 - 34,33\,T, \text{ J. mol}^{-1} \quad (6.32a)$$



$$\Delta G_{6.33}^0 = -447\,988 - 64,06\,T, \text{ J. mol}^{-1} \quad (6.33a)$$

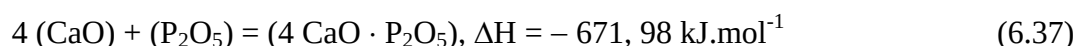
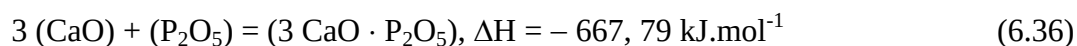
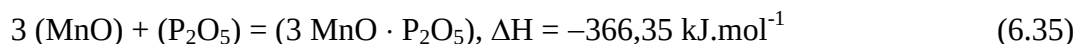
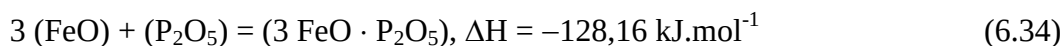


6.17. ábra

A foszforredukció termodinamikai normál szabadentalpia-változása a hőmérséklet függvényében

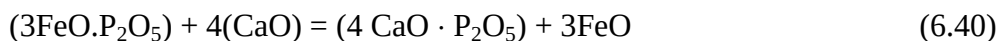
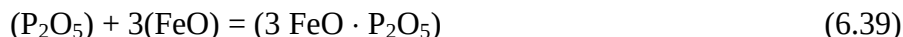
Mindhárom egyenlet termodinamikai normál szabadentalpia-változása az acélgyártás hőmérséklet tartományában negatív (6.17. ábra). A hőmérséklet növekedésével a ΔG^0 értékek még negatívabb irányba tolódnak el, amiből az következik, hogy a hőmérséklet emelkedése a foszfor redukcióját segíti elő.

Vas(II)-oxid-tartalmú salakokban a (P_2O_5) már alacsonyabb hőmérsékleteken is vasfoszfáttá alakul ($3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$), de az csak közbenső vegyület, melyből az acélgyártás végső szakaszának nagyobb hőmérsékletén az erősebb bázisok kiszorítják a (FeO)-ot. Erre utal a foszfátok keletkezésével járó reakcióhők összehasonlítása is:



Mivel a reakciók a salakban játszódnak le, ahol a (MnO)-tartalom viszonylag alacsony, feltételezhető, hogy a (P_2O_5) elsősorban kalciumfoszfátok alakjában kötődik meg.

Az eddig elmondottakat összefoglalva, acélgyártásnál a foszfortartalom szabályozására az alábbi reakcióséma nyújt lehetőséget:



Az összetett reakció értéke Knüppel és Trömel [6.4-6.5] kísérletei alapján:

$$\lg K = \frac{a_{CaOP_2O_5}^4}{a_P^2 \cdot a_O^5 \cdot a_{CaO}^4} = \frac{61100}{T} - 23,3 \quad (6.41a)$$

A (6.41a) összefüggés elemzése azt mutatja, hogy a foszfortalanítás annál teljesebb:

- minél nagyobb a salak FeO-tartalma
- minél nagyobb a salak CaO-koncentrációja
- CaO dús, híg folyós salak mellett minél alacsonyabb a hőmérséklet.

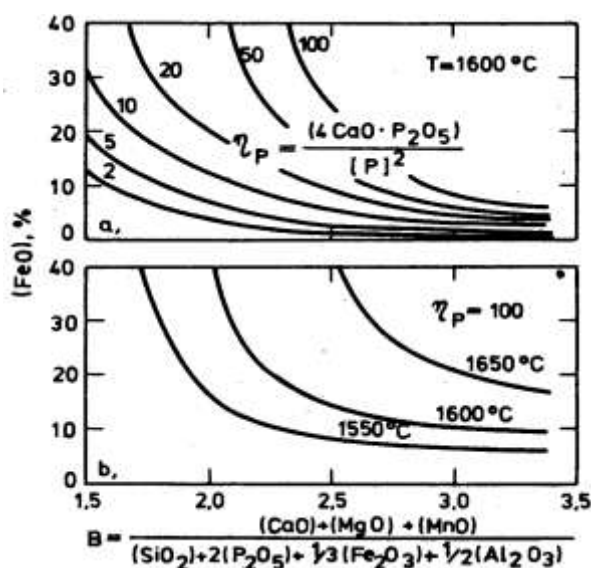
Nagy C-tartalmú acélok gyártásakor kicsi a salak FeO-tartalma, ezért a foszfortalanításhoz erősen bázikus salak szükséges. Kis C-tartalomnál viszont nagy a salak FeO-tartalma, ezért kisebb bázikusságú salakkal is elérhető a megfelelő foszfortalanítás. Ezt szemlélteti a 5.18a. ábra, amely az ún. foszfortalanítási index (η_P),

$$\eta_P = (4CaO \cdot P_2O_5) / P^2$$

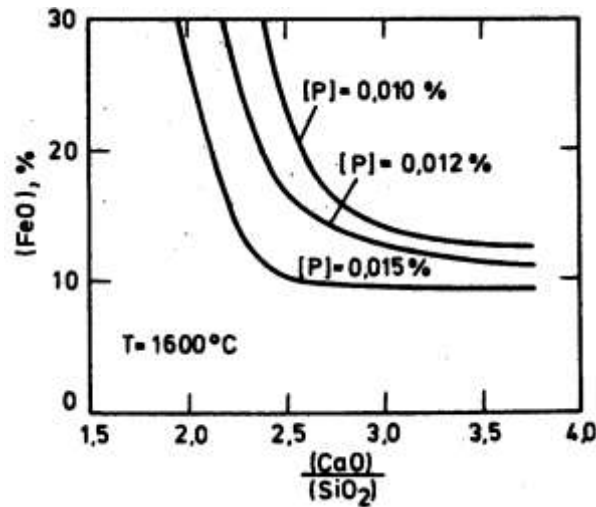
értéket a salak FeO-tartalmának és a salak bázikusságának a függvényébe ábrázolja 1600 °C-on. A 6.18.b. ábra a bázicitás és a salak (FeO)-tartalmának függvényében – konstans foszfortalanítási index mellett – a hőmérséklet szerepét mutatja. A 6.18. ábrában a bázicitáshoz – a CaO és az SiO₂ mellett – figyelembe vették [4.2] az egyéb salakalkotó komponenseket is, és a

$$B = (CaO) + (MgO) + (MnO) / (SiO_2) + 2(P_2O_5) + 1/2 (Fe_2O_3) + 1/2 (Al_2O_3) \quad (6.42)$$

összefüggéssel számoltak.



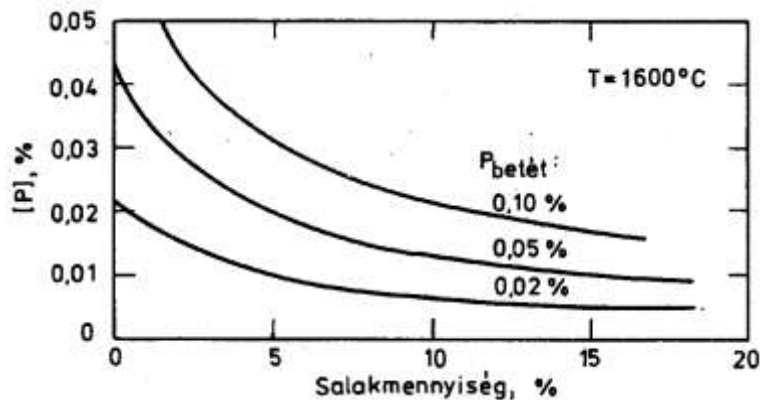
6.18. ábra A foszfortalanítási index (η_P) értékének alakulása 1600°C-on a (FeO) és a bázicitás függvényében (a), ill. a hőmérséklet hatása a foszfortalanításra az (FeO) és a bázicitás függvényében (b)



6.19. ábra A készacél foszfortartalmának alakulása a (FeO) és a bázicitás függvényében 1600 °C-on

A 6.19. ábra a készacél P-tartalmát a salak (FeO)-tartalma, ill. a salak bázikussága függvényében szemlélteti 1600 °C-on. A diagrammal is az igazolható, hogy minél bázikusabb a salak és minél nagyobb annak FeO-tartalma, annál kisebb az acél P-tartalma. A salak bázikussága azonban csak 2,75...3,00 értékig döntő, ezen túl már csak a (FeO)-tartalom növelésével lehet nagyobb mérvű foszfortalanítást elérni. Azt is meg kell jegyezni, hogy adott bázikusság és FeO-tartalom mellett kisebb hőmérsékleten több foszfort lehet eltávolítani.

A foszfortalanítást erősen befolyásolja az acélgártás folyamán adagolt salak mennyisége és a fürdő foszfortartalma is. Ezt az összefüggést mutatja a 6.20 ábra; konstans (FeO) és bázicitás mellett a salakmennyiség növelésével csökkenthető a készacél P-tartalma.



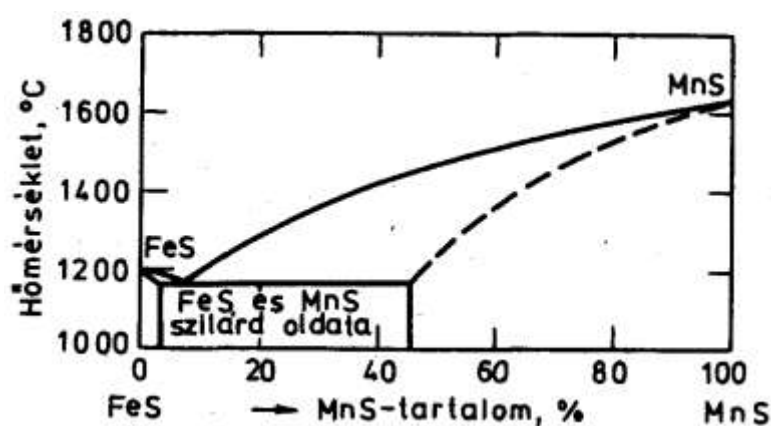
6.20. ábra A készacél foszfortartalma a salakmennyiség és a betét foszfortartalma ($P_{betét}$) függvényében

6.2. Az acél kéntelenítése

A kén az acél egyik legkárosabb szennyező eleme. A folyékony vasban szulfidok, főleg vas(II)- és mangán(II)-szulfid alakjában van jelen.

Ha az aránylag kevés, néhány századszázaléknyi kén FeS alakban van jelen, akkor ez 988 °C-on olvadó FeS-Fe eutektikumként (6.21. ábra) a primer kristályok között mint vékony hártya lesz jelen. A kialakult szulfidhártya vastagsága mindenekelőtt a kén mennyiségétől függ, de erősen befolyásolja ezt a kristályok szemnagysága is. Az apróbb kristályok nagyobb fajlagos felülettel rendelkeznek, ezért ugyanannyi kén vékonyabb hárttyát hoz létre. A szulfidhártya rugalmassága, alakíthatósága és szilárdsága kisebb az acélkristályokénál, ami a 800...950 °C hőmérséklet tartományban történő alakításkor ún. vöröstörékenységet okozhat. A hártya ridegségét növeli az esetlegesen magas oxigéntartalom. Problémát okozhat az is, hogy a szulfidhártya olvadáspontja lényegesen alacsonyabb az acél olvadáspontjánál; ez 1200 °C fölött az ún. melegtörékenységhez vezethet. Mindez azt teszi szükségessé, hogy ha a kén vas(II)-szulfid alakban marad az acélban, akkor gyártás során a S-tartalmat 0,010 % alá kell csökkenteni.

Mn jelenlétében – mivel az acélgyártás hőmérsékletén a Mn(II)-szulfid képződésének termodinamikai normál szabadentalpia-változása negatívabb, mint a Fe(II)-szulfidé – a kén részben Mn(II)-szulfid, részben Mn(II)-szulfid és a Fe(II)-szulfid valamilyen ötvözetében jelenik meg.



6.21. ábra A FeS-MnS rendszer egyensúlyi diagramja

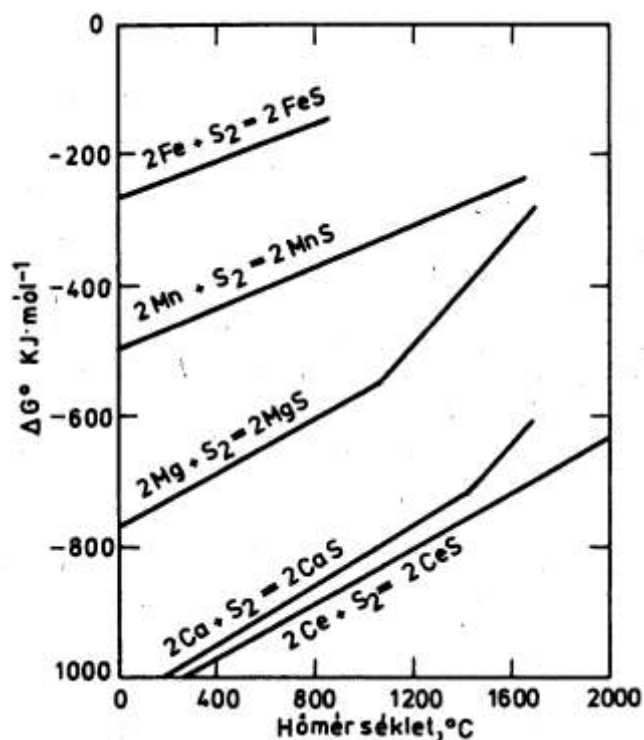
Amint a 6.21. ábrából látható, a Mn(II)-szulfid olvadáspontja 1620 °C, tehát dermedés során korábban szilárdul meg, mint a vas. Ebből következően a MnS részben a vaskristályokon belül marad, részben pedig elszórt gömböcskék formájában jelenik meg a kristályok között, tehát nem hoz létre összefüggő hárttyát. A Mn(II)-szulfid azonban a kén csak a Fe(II)-szulfidénál kedvezőbb alakban tartalmazza, de nem szünteti meg minden káros hatását, ezért mint nemfemes zárvány, az acél nemkívánatos alkotórészei közé sorolandó.

Természetesen az acél egyéb ötvözői is létrehozhatnak szulfidokat. A különböző szulfidok közül általában azok stabilabbak, melyeknek nagyobb a képződési hője: A 6.8. táblázatban néhány szulfid képződési hőjét, a 6.22. ábrán néhány szulfid képződésének termodinamikai normál szabadentalpia-változását tüntettük fel a hőmérséklet függvényében. Ezeknek a szulfidoknak alakja és viselkedése vagy a Fe(II)-szulfidokéhoz hasonló (pl. az alacsony olvadáspontú alumínium-szulfid, kobalt-szulfid, molibdén-szulfid, nikkel-szulfid) vagy a Mn(II)-szulfid globulitos zárványaihoz hasonló mint a krómszulfid és a cirkonszulfid.)

6.8. táblázat Néhány szulfid képződési hője

Szulfidok	$\Delta H_{1800\text{ K}}, \text{ J.mól}^{-1}$
$\text{Fe (f)} + 1/2 \text{ S}_2 \text{ (g)} = \text{FeS (f)}$	-142351
$\text{Mn (f)} + 1/2 \text{ S}_2 \text{ (g)} = \text{MnS (sz)}$	-287633
$\text{Mg (g)} + 1/2 \text{ S}_2 \text{ (g)} = \text{MgS (sz)}$	-553914
$\text{Ca (g)} + 1/2 \text{ S}_2 \text{ (g)} = \text{CaS (sz)}$	-710081

$2\text{Cu (f)} + 1/2 \text{S}_2 \text{(g)} = \text{Cu}_2\text{S (f)}$	-122673
$\text{Mo (sz)} + 1/2 \text{S}_2 \text{(g)} = \text{MoS (sz)}$	-319453
$\text{W (sz)} + \text{S}_2 \text{(g)} = \text{WS}_2 \text{(sz)}$	-292239
$\text{Si (f)} + \text{S}_2 \text{(g)} = \text{SiS}_2 \text{(sz)}$	-306474
$2\text{Al(f)} + 3/2 \text{S}_2 \text{(g)} = \text{Al}_2\text{S}_3 \text{(sz)}$	-688309



6.22. ábra Néhány szulfidképződésének termodinamikai normál szabadentalpia változása a hőmérséklet függvényében

A szulfidokkal kapcsolatosan eddig elmondottak természetesen csak a tiszta Fe-Me-S rendszerekre érvényesek. A valóságos acélfürdőben jelenlevő oxigéntartalom jelentősen módosítja a szulfidképződés és általában a zárványképződés módjait. Erre „Az acélok dezoxidálása” c. fejezetben visszatérünk, előljáróban csak annyit, hogy oxigéntartalmú acélfürdőben csupán a ritkaföldfémek azok, melyek az acélglyártás hőmérsékletén szilárd állapotú szulfidok képzésére alkalmasak. Minden más szulfidképző elem szulfidja vagy az acélénál alacsonyabb olvadáspontú, vagy az oxigénhez fűződő nagy vegyrokonsága miatt az acél olvadáspontjánál alacsonyabb olvadáspontú oxiszulfid zárványok képzésére alkalmas. Ezért a kén – az ún. automata acélt kivéve, ahol a forgácsolhatóság javítása érdekében 0,15...0,25, kén ötvözőelemként szerepel – káros szennyezőelem, csökkentése az egyik legfontosabb metallurgiai feladat.

Az acélok kéntartalmának csökkentésére mai ismereteink szerint lényegében három elvi lehetőség kínálkozik, ezért a kéntelenítést az alábbi fejezetekre bontásban célszerű tárgyalni:

1. a kén megoszlása a fürdő és a salak között
2. kéntelenítés szulfidképző elemekkel
3. a gázfázis szerepe a kéntelenítésben.

6.2.1. A kén megoszlása a fürdő és a salak között

A kéntelenítés fontos láncszeme a kén megoszlása a fürdő és a salak között. Ennek alapvető reakciója a vas(II)-szulfidnak a salakfázis fémoxid tartalmával való cserebomlási folyamata:



A cserebomlás termodinamikai feltétele – tekintettel arra, hogy a bruttóreakció ΔG° -ja < 0 kell legyen – az, hogy a

$$\Delta G^\circ_{(\text{MeS})} - \Delta G^\circ_{(\text{MeO})} < \Delta G^\circ_{[\text{FeS}]} - \Delta G^\circ_{(\text{FeO})} \quad (6.44)$$

teljesüljön, azaz a kéntelenítő elemnek a kénnel, ill. oxigénnel szemben tanúsított vegyrokonságának különbsége nagyobb kell legyen, mint az alapfémé. A (6.43) reakció 1500, ill. 1600 °C-ra számított ΔG° értékeit néhány szulfidképző elemre vonatkozóan a 6.9. táblázat tünteti fel.

6.9. táblázat A $[\text{FeS}] + (\text{MeO}) = (\text{FeO}) + (\text{MeS})$ típusú reakciók termodinamikai normál szabadentalpia-változása 1500, ill. 1600 °C-on

Elem Me	ΔG° , J.mol S ₂	
	1500 °C	1600 °C
Mn	-1298	1926
Si	436 181	434 548
Al	435 678	435 553
Ca	-43 585	-46 013
Mg	197 449	188 406
Mo	35 713	33 620
W	50 409	47 102

A táblázat adataiból megállapítható, hogy gyakorlatilag a (CaO) szolgálhat az acél kéntelenítésére, alacsonyabb hőmérsékleteken a (MnO) is kedvező szerepet játszhat.

Bázikus salakok esetén jelentős a kénmegoszlás a salak és a fürdő között a (6.43) reakció lejátszódása alapján. A (CaS), ill. a (MnS) képződéséhez vezető



ill.



reakciók egyensúlyi állandóinak (K_s^{CaS} ill. K_s^{MnS}) figyelembevételével, a kénmegoszlást kifejező egyenlet:

$$\eta = \frac{(\text{S})}{[\text{S}]} = \frac{(\text{CaS})}{[\text{S}]} + \frac{(\text{MnS})}{[\text{S}]} = \frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO}) \cdot K_s^{\text{CaS}}} + \frac{(\text{MnO})}{(\text{FeO}) \cdot K_s^{\text{MnS}}} \quad (6.47)$$

ahol az egyensúlyi állandók értéke:

$$\lg K_s^{\text{CaS}} = \frac{5700}{T} - 3,72 + 0,05 \cdot (\text{SiO}_2) \quad (6.45a)$$

$$\lg K_s^{\text{MnS}} = \frac{3840}{T} + 1,17 \quad (6.46a)$$

A (6.47) egyenletből világosan kitűnik, hogy – molekuláris szerkezetű salakot feltételezve – a salak növekvő CaO- és MnO-, továbbá csökkenő FeO-tartalma a kéntelenítést előnyösen befolyásolja. Schenk [3.17] arra is rámutatott, hogy adott (CaO)/(FeO) arány és adott (SiO₂)-koncentráció mellett az η_s nő a hőmérséklet növekedésével.

A hőmérséklet emelkedésének hatása a kéntelenítésre részben a (6.45) összefüggés alapján is magyarázható, hiszen a T növekedésével a K_s^{CaS} értéke csökken, ezt helyettesítve a (6.47) összefüggésbe a kénmegoszlási hányados értéke növekszik. A hőmérséklet növekedésének szerepe azonban sokkal számottevőbb a diffúziós folyamat reakciókinetikai feltételeinek kedvezőbbé válása által. A

hőmérséklet növekedése javítja mindkét fázis viszkozitását, ezáltal nő a diffúziós koefficiens értéke, és javulnak az anyagszállítás feltételei is.

A salakbázicitás szerepe a kéntelenítés reakcióegyenleteiből is egyértelmű, de ugyanerre számos kísérleti bizonyíték is utal. A kísérleti bizonyítékok közül kiemelendő Grant és tsai [6.3] munkája azért, mert ők vezették be a bázicitás mérőszámául az ún. bázisfelesleget, amit az alábbi képlettel határoztak meg:

$$n_{\text{CaO}} + n_{\text{MgO}} + n_{\text{MnO}} - 2n_{\text{SiO}_2} - 4n_{\text{P}_2\text{O}_5} - 2n_{\text{Al}_2\text{O}_3} - n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

Itt n a mólok száma 100 g salakban. A CaO-ot, MgO-ot, valamint a MnO-ot egyenértékű bázikus oxidnak vették, míg semleges salakoknak tekintették a

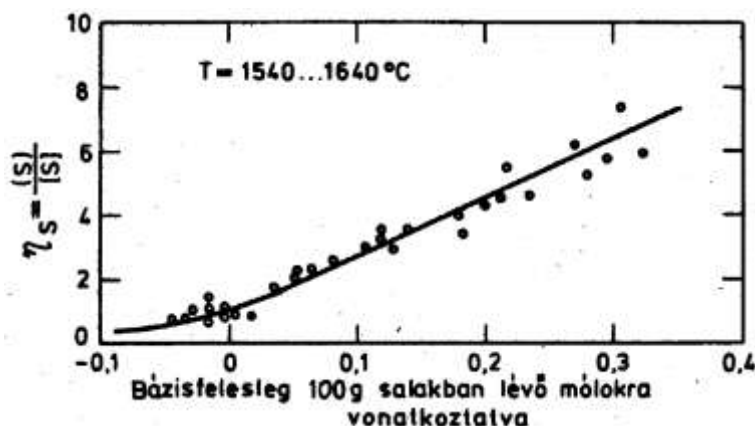
2 mol bázis : 1 mol SiO_2

4 mol bázis : 1 mol P_2O_5

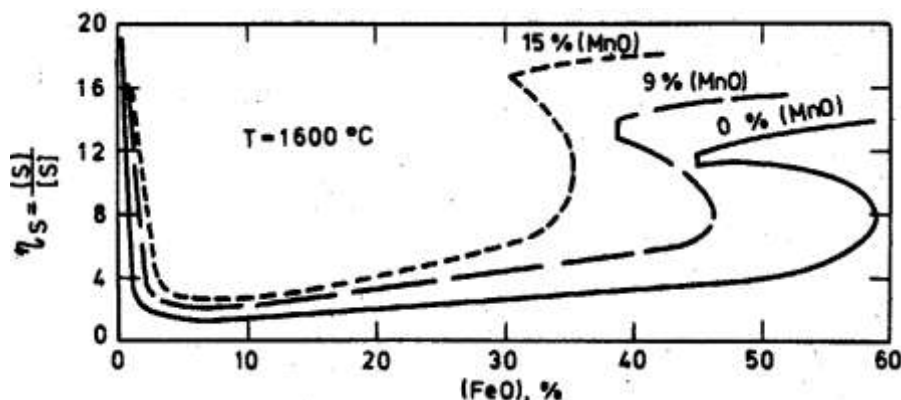
2 mol bázis : 1 mol Al_2O_3

1 mol bázis : 1 mol Fe_2O_3

arányúakat. Kísérletsorozatuk eredményét a 6.23. ábra foglalja össze, amelyben 1540...1640 °C hőmérséklet tartományban, a fenti módon kiszámított bázisfelesleg függvényében szerepei a $(S)/[S]$ arány.



6.23. ábra Kénmegoszlás az acél és a salak között a bázisfelesleg függvényében 1540...1640°C hőmérsékleten



6.24. ábra A (FeO)-, ill. a (MnO)-tartalom hatása a kéneloszlásra 1600 °C-on CaO-FeO-SiO₂-MnO összetételű salakok esetén

A (MnO)-tartalom hatása a (6.46), ill. a (6.47) összefüggésekből adódóan egyértelműen pozitív. E.Görl és tsai [4.1] kísérletekkel igazolták az 1600 °C-os, CaO-FeO-SiO₂ összetételű salakokban a (MnO) növekedésének kedvező hatását a kéneloszlásra (6.24 ábra). Az ábrából kitűnik, hogy 10-15 % (MnO)-tartalom mellett az η_S értéke átlagosan kétszeresére nő az oxidáló salakra jellemző 5-25 % (FeO)-tartalmú salakban. Az acélgyártás gyakorlatában azonban ez a hatás nem használható ki, hiszen a kéntelenítésnek sokkal inkább kedvez a redukáló salak, melyben a (MnO)-tartalom <1 %. A kéntelenítésről eddig elmondottak alapján a kénnek a salakba jutását a növekvő (FeO)-tartalom akadályozza, tehát minimális értéken tartása célszerű. Ez a megállapítás azonban a vizsgálatok szerint nem egyértelmű számos szerző vizsgálata szerint a Fe(II)-oxid és a kénmegoszlási hányados közötti összefüggés minimumos görbe szerint változik. H.Schenck és E.Steinmetz [6.3] mérései szerint pl. 6 % (FeO)-tartalomnál található a kénmegoszlási arány minimuma, a (FeO)-tartalom csökkentése a kénmegoszlási hányados erőteljes növekedését eredményez. 6 %-nál. nagyobb (FeO)-tartalmú, azaz oxidáló salakban is, noha mérsékelten, de a vas(II)-oxid tartalom növekedése kedvezően hat a kénmegoszlási hányados növekedésére. K.Koch, G.Trömel és J.Laapeyes [6.6] legújabb kísérleti adatai szerint redukáló salakoknál ((FeO) <1 %) az $\sim\eta_S$ értéke 10 fölé is növekedhet, oxidáló salakoknál azonban, még intenzív frissítés esetében sem lehet ezt az η_S értéket elérni. A (FeO) azonban az oxidáló salakok esetében sem zárja ki a fürdő és a salak közötti kénmegoszlás révén a kéntelenítést, amit a salakok ionos szerkezetéről korábban elmondottakkal lehet magyarázni. A salakok ionos szerkezetét figyelembe véve, a kéntelenítés a



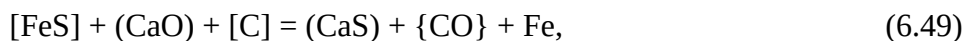
reakció szerint, a fázis határfelületen megy végbe úgy, hogy a szilikát rácsban nem kötött oxigénionok a salak és a fürdő határfelületén kénionokkal cserélődnek ki, miközben a fürdő kén tartalma csökken, oxigéntartalma pedig növekszik. A reakció egyensúlyi állandója Herasymenko és Speigh számításai alapján

$$\lg K = \lg \frac{[S] \cdot (O^{2-})}{[O] \cdot (S^{2-})} = \frac{65000}{T} - 2,625 \quad (6.48a)$$

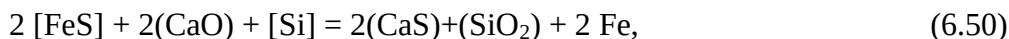
A (6.48a) összefüggés alapján a kéntelenítés akkor eredményesebb, ha a salak oxidion tartalma nagy, a fürdőben kevés az oldott oxigén és nagy a kénaktivitás. Mindezt úgy segíthetjük elő, ha

- csökkentjük a salak (FeO) koncentrációját, ezáltal kevesebb lesz az acél oxigéntartalma is
- kis értéken tartjuk azon oxidok, koncentrációját, amelyek oxid-ionokkal komplex ionok képzésére hajlamosak (pl. SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃), azaz növeljük a bázikus oxidok (pl. CaO, MnO) mennyiségét a salakban
- csökkentjük a fürdő oxigénaktivitását, azaz dezoxidálunk, vagy növeljük a fürdő kénaktivitását (pl. ötvözással).

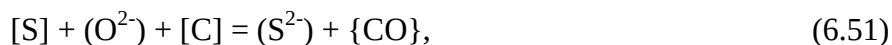
A felsorolt kedvező feltételek együttesen arra utalnak, hogy a salakkal való kéntelenítésnek a redukáló salak kedvez. A redukáló salak képzéséhez felhasznált .C és Si jelenléte az alapvető kéntelenítési reakciók lejátszódását az alábbiak szerint módosítja:



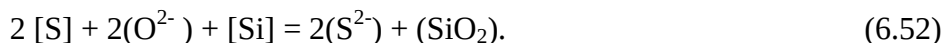
ill.



ugyanaz ionos alakban:



ill.



A C, ill. Si jelenlétében lejátszódó kéntelenítési reakciók normál szabadentalpia-változása negatívabb érték, mint a redukálóanyag nélkül folyó kéntelenítési reakcióké (pl. 1600 °C-on a (6.45) reakció ΔG° értéke $-30,3 \text{ kJ.mól}^{-1}$. Addig a C jelenlétében lefolyó (6.49) reakció ΔG° értéke $-63,6 \text{ kJ.mól}^{-1}$), ami egyértelműen arra utal, hogy redukáló feltételek mellett nagyobb a kéntelenítés folyamatainak termodinamikai hajtóereje.

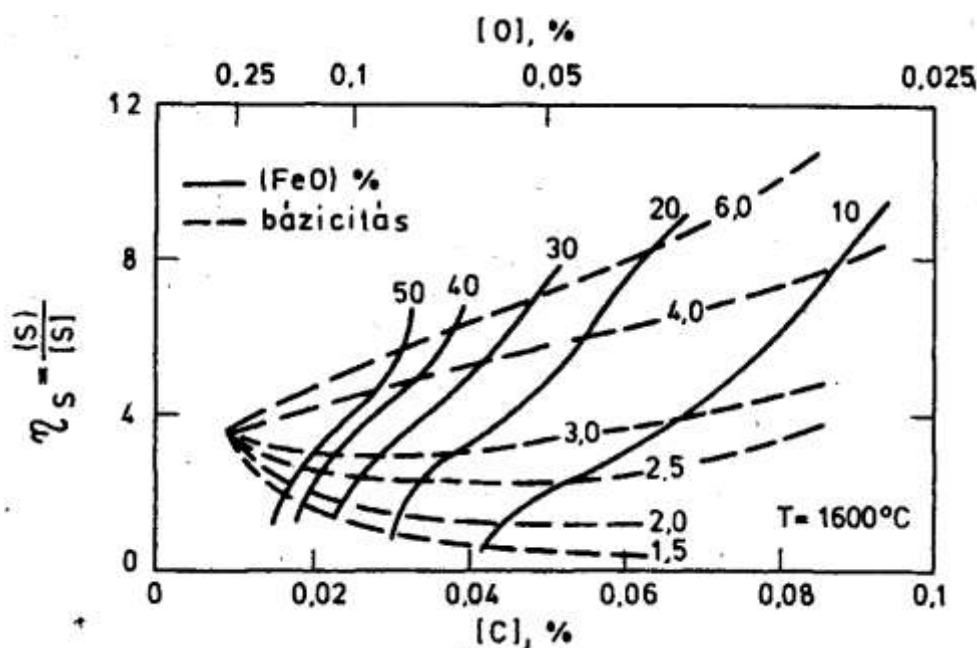
Fischer és Cohnen [6.7] a karbonnak a kéntelenítésre gyakorolt hatását vizsgálva arra az eredményre jutott, hogy az egyensúlyi kénkoncentráció a karbontartalommal

$$[C] \cdot [S] = 0,011 \quad (6.53)$$

egyenlet szerint függ össze 1600 °C-on, s miután a fürdőben oldott karbon a fürdő egyensúlyi oxigéntartalmát megszabja (1600 °C-on $[C].[O] = 0,0025 \%$), a fürdőben oldott oxigén és kén koncentrációja között az alábbi összefüggés érvényes:

$$[S] = 4 [O] \quad (6.54)$$

A (6.54) egyenletből is kitűnik, hogy az acél dezoxidálása előnyös hatással van a kéntelenítésre.



6.25. ábra A kénmegoszlás összefüggése a fürdő oxigén- és karbontartalmával, a salak bázikusságával és (FeO)-tartalmával

A 6.25. ábra összefoglalja a, $(S)/[S]$ megoszlási hányados 1600 °C-on mért értékeit a fürdő oxigén- és karbontartalmának; valamint a salak bázikusságának és (FeO)-tartalmának függvényében. Az ábrából látható, hogy a $(S)/[S]$ arány nagyobb, minél kisebb a vas oxigéntartalma, minél nagyobb a karbontartalma, minél bázikusabb a salak és minél kevesebb annak (FeO)-tartalma.

A salak és a fürdő összetételén kívül a kéntelenítési folyamatra erőteljes befolyással vannak a reakciókinetikai tényezők is. A kéntelenítés részfolyamatai. kinetikai szempontból anyagszállítási és diffúziós folyamatok; ill. kémiai reakciók. Nyugodt rendszerben (pl. elektroacélgyártás redukáló periódusában) az anyagszállítás sebességét a diffúzió határozza meg, élénk fürdőmozgás esetén (pl. fővetéskor) a fürdő mozgása lényegesen lerövidíti a diffúziós utat, kedvez a kéntelenítésnek.

Általánosságban az mondható, hogy a kéntelenítés sebességét a leglassúbb részfolyamat, a diffúzió determinálja. A diffúzió sebessége nő a hőmérséklet, a reakció felület és a koncentráció gradiens növekedésével. A két utóbbit segíti a fürdőmozgás.

Amennyiben az adott technológiával már elérték az optimális kénmegoszlási koefficiens, akkor az acél kéntartalmának további csökkentéséhez a salak mennyiségének növelése szükséges. A salakmennyiség növelése ugyanis a kénkoncentráció csökkenését idézi elő, ez pedig kihat a fürdő kéntar-

talmának csökkentésére is, mivel a megoszlási törvény szerint a vas-szulfid a fémből a salakba megy át. Adott η_s mellett az acélfürdő kén tartalma a salak mennyiségével a következőképpen függ össze:

$$S_f = \frac{B}{100} = \frac{[S] \cdot M}{100} + \frac{(S) \cdot Q}{100} \quad (6.55)$$

A (6.55) összefüggésből egyszerűsítés után:

$$S_f = \frac{M}{B[S]} + \frac{Q}{B(S)} \quad (6.56)$$

ahol S_f a fémes betét kén tartalma, %
 $[S]$ a fürdő kén tartalma, %
 (S) a salak kén tartalma, %
 M a fürdő tömege, kg
 Q a salak tömege, kg
 B a betét tömege, kg

Elhanyagolva a vasleégést, a salak tömegét pedig a fém tömegének százalékában (b) kifejezve:

$$M \sim B, \text{ ill. } Q = b \cdot M / 100$$

$$S_f = [S] + (S) \cdot b / 100,$$

s ebből az $\eta_s = (S) / [S]$ behelyettesítésével

$$[S] = \frac{S_f}{1 + \eta_s \cdot \frac{b}{100}} \quad (6.57)$$

összefüggést nyerjük. Az összefüggésből kitűnik, hogy a fürdőben visszamaradt kén mennyisége egyenesen arányos a betét kén tartalmával, fordítottan arányos a megoszlási koefficiens értékével és a salak mennyiségével.

A fürdő és a salak közötti kénmegoszlással kén telenítő eljárások közül kiemelendő:

- az elektrosalakos átolvasztás, továbbá
- a kén telenítő salakot befűvató üstmetallurgiai kezelés

hatékonysága. Mindkettő kemencén kívüli kén telenítő eljárás, mindkettő – a salak kedvező összetételén túlmenően – a reakciókinetikai tényezők kedvezőbbé tételén alapszik. Lényegük a fém és salak érintkező felületének növelése; amit úgy érünk el, hogy elektrosalakos átolvasztáskor a fém cseppenként süllyed le a kén telenítő salakban, a porbefűvós kezelésnél viszont a (CaO)-ot salakfolyósítóval és redukálóanyaggal (pl. Al-mal) keverve por alakban juttatjuk a fürdő belsejébe. Mindkét esetben a fázishatárfelület nagyságrendekkel nő a hagyományos eljárásokhoz képest, ezáltal a kén telenítés hatékonysága erőteljesen javítható. Az így kezelt acél kén tartalma sok esetben néhány g/t (ppm) értékre csökken, ami már lényegesen káros hatást nem képes kifejteni. A termék tiszta és anizotrópia mentes, természetesen többlet költségbefektetés árán.

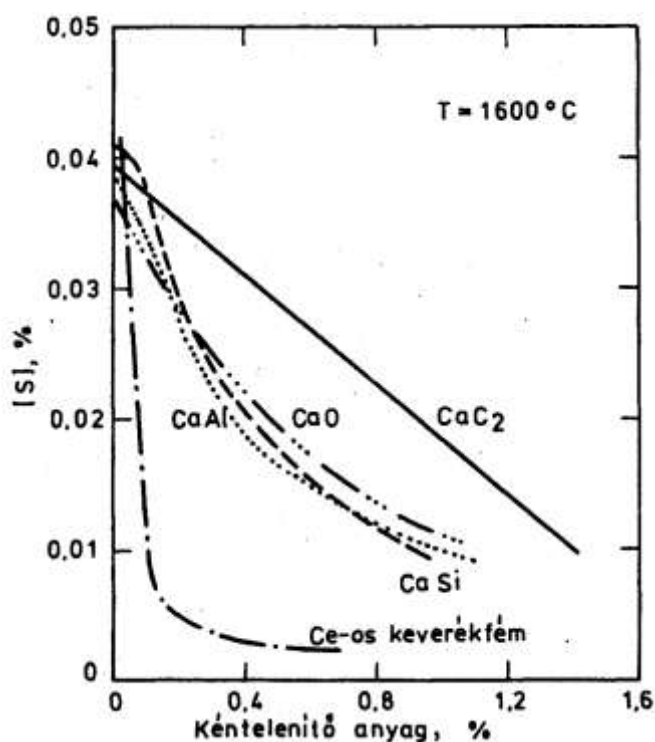
6.2.2. Kén telenítés szulfidképző elemekkel

Ha az Fe-Me-S rendszerekben az

$$x [\text{Me}] + y [\text{FeS}] = (\text{Me}_x\text{S}_y) \quad (6.58)$$

reakciók lejátszódásának termodinamikai feltételeit vizsgáljuk, akkor a 6.8. táblázat, ill. a 6.22. ábra alapján arra a következtetésre kell jutnunk, hogy több elem is létrehozhat az acélgártás körülményei között szulfidot, közülük is kiemelendő a Mn, Mg, Ca és a ritkaföldfémek (Ce, La stb.) kedvező hatása. A Ca és a Mg szulfid alakban történő kiválása azonban csupán termodinamikai lehetőséget biztosít, hiszen az acélfürdőben a Ca és a Mg oldhatósága rendkívül csekély, alacsony olvadási és forráspontjuk miatt a rendszerből már nagymértékben azelőtt elgőzölögnek, mielőtt az acélgártás hőmérsékletén kifejthetnék hatásukat. A MnS, ill. a ritkaföldfém-szulfidok képződésére reális esély van, a szulfidképződés feltételeit azonban erőteljesen módosítja a rendszer oxigéntartalma, hiszen ugyanezen elemek oxigénhez való vegyrokonsága alapján a tiszta szulfidképződés esélyei erősen korlátozottak. Az a legvalószínűbb, hogy a ritkaföldfém mentes fürdőben kisebb-nagyobb mennyiségben mindig jelenlevő Mn hatására a MnS kiválása akkor indulhat meg, amikor az oxigéntartalom jelentős része már az oxidzárványokhoz kötődött, ill. igen erőteljesen dezoxidált a fürdő; ritkaföldfémek jelenlétében a ritkaföldfém-szulfidok képződésére jóval nagyobb az esély, mint bármely más szulfid képződésére.

A Ca kéntelenítő képességének kihasználására az acélgártás gyakorlatában elterjedt a Ca-bázisú anyagok alkalmazása. A ritkaföldfémekkel azonban ezek az anyagok is csak akkor lehetnek egyenértékűek (6.26 ábra), ha hozagolt mennyiségük jóval nagyobb. A kalciumkarbiddal, szódával vagy mésszel történő előkéntelenítés mégis célszerű, hiszen ez esetben a ritkaföldfém felhasználás gazdaságosabb; csökkentett mennyisége ritkaföldfém is, ha sikerül a fürdő oxigéntartalmát előzetesen ~50 g/t (ppm) érték alá csökkenteni, igen gyorsan fejti ki kéntelenítő hatását.



6.26. ábra Kéntelenítő anyagok hatása 1600 °C-on az acél kéntartalmára

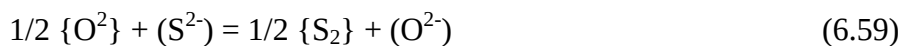
A gyakorlatban a szulfidképző elemekkel történő ún. kicsapásos kéntelenítés csak a gyártás legvégén, üstmetallurgiai kezelésként történhet elődezoxidálás után, részben drága ritkaföldfémekkel, ritkaföldfém-tartalmú anyagokkal különleges védelem melletti fürdőbe adagolásuk által; avagy a pótlólagos beruházást igénylő ún. porbefúvásos kezeléssel, amikor a reakciókinetikai feltételeket is elősegítve poralakban hozagolják a CaSi-t az elődezoxidált fürdőbe. Ezekben az esetekben hatékony kéntelenítés biztosítható többszörös árfordítás árán, s egyidejűleg a zárványok megjelenési formája is kedvezőbbé tehető. Tekintettel arra, hogy az utóbbiak igazolásához a dezoxidáció ismerete elen-

gedhetetlen, a Fe-Me-S-O rendszerben történő zárványképződés sajátosságaira „Az acélok dezoxidálása” c. fejezetben még visszatérünk.

6.2.3. A gázfázis szerepe a kántelenítésben

A kántelenítésről eddig elmondottak a salak és a fürdő között végbemenő kántelenítési reakciókra vonatkoztak. Abban az esetben, ha a salak és a gáztér között lejátszódó reakciókat is figyelembe vesszük, akkor a kántelenítés módosulhat. Különösen az oxidáló atmoszféra hatására változnak meg a kántelenítést befolyásoló tényezőit, mert ebben az esetben a kén oxidálódhat is, és a rendszerből eltávozó kéndioxid miatt más egyensúlyi viszonyok állhatnak fenn.

A 6.2.1. fejezetben, a salak-fém fázisok között végbemenő kántelenítési reakciók vizsgálatakor feltételeztük, hogy a kén a salakban csak szulfid alakban van jelen, olyan kötésben, mint az O^{2-} -típusú oxigénionok. A kén oxidált alakjával nem lehet számolnunk, mert az oxigén parciális nyomása kicsiny, a fém és salak határfelületén $<10^{-3}$ Pa. Ha. a házfázisban sem jelentős az oxigén parciális nyomása, akkor a salakban levő kén a salak és a gázfázis határfelületén is csak S^{2-} alakban van. Ebben az esetben a salak és a gázfázis közötti kénkicserélődésre az alábbi egyensúly érvényen:



$$K_{6,59} = \frac{(O^{2-}) \cdot p_{S_2}^{1/2}}{(S^{2-}) \cdot p_{O_2}^{1/2}} \quad (6.59a)$$

Ez az egyensúly szabja meg a kénkicserélődést mindaddig, amíg a gázatmoszféra nem annyira oxidáló, hogy a salakban szulfát, a gázatmoszférában pedig SO_2 képződjék.

Az oxigén parciális nyomásának, növekedésével azonban a salakban levő kénion oxidálódik a

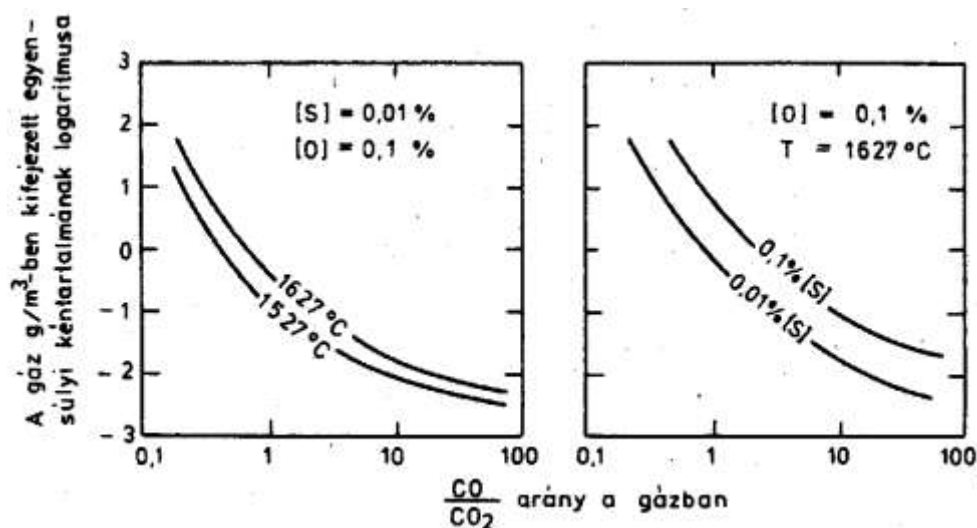


ill.



reakciók szerint részben kéndioxiddá, részben szulfáttá. Az oxigén parciális nyomását viszont csak olyan mértékig szabad növelni, hogy a SO_2 ne oxidálódjék SO_3 -ig, mert ez – ha a salakban szabad CaO van – Ca-szulfát alakban kötődik meg. Ez viszont az acélgyártás hőmérsékletén instabilis vegyület, belőle a vassal való érintkezés következtében a kén visszaredukálódhat az acélfürdőbe.

A salak és a gázfázis közötti kénegyensúlyra vonatkozó számítások során Richardson és Withen [6.7] megállapították, hogy a kénátadás a gázok oxidálóképességének függvénye. Ha a CO/CO_2 arány nagy, vagyis az atmoszféra redukáló, akkor a kén a gázból a salakba lép át, míg ha a CO/CO_2 arány kicsiny, akkor a kén a salakból a gázba is átmehet. Természetesen a kénátmenetet követően a kén az η_S -nek megfelelően megoszlik a salak és a fürdő között. Richardson és Withen számításainak eredményeit a 6.27. ábra foglalja össze olyan salakösszetételekre, amelyek az adott hőmérsékleten egyensúlyt tartanak a megadott ként, ill. oxigént tartalmazó folyékony vassal. Ha a gáz kén-tartalmának és a CO/CO_2 -arányának megfelelő pont a görbék felett van, akkor a salak vesz fel ként a gázból, ha pedig a görbék alatt van, akkor a kénvándorlás a salakból a gázba irányul.



6.27. ábra A gáz egyensúlyi kén tartalmának és a gáz CO/CO₂ arányának összefüggése

A gyakorlati adatok és a termodinamikai számítások arra utalnak, hogy oxigénes acélglyártás (főleg a konverteres eljárások) körülményei között még a kén oxidációja is végbemehet. Amíg ugyanis a



reakcióra érvényes

$$\Delta G^0_{6.62} = 4\,190 + 55,14\,T, \text{ J.mol}^{-1} \quad (6.62a)$$

ill.

$$\lg K_{6.62} = \lg \frac{P_{SO_2}}{a_S \cdot a_{O_2}} = -\frac{218}{T} - 2,88 \quad (6.62b)$$

kicsiny értékei azt bizonyítják, hogy a reakció csak a SO₂ felbomlása és az alkotóknak a vasban történő oldódása irányában mehet végbe, addig a vasban oldott kénnek a fázisok, határfelületén oxidáló gázokkal való oxidálásához a termodinamikai feltételek biztosítva vannak:



$$\Delta G^0_{6.63} = -229\,690 + 50,37\,T, \text{ J.mol}^{-1} \quad (6.63a)$$

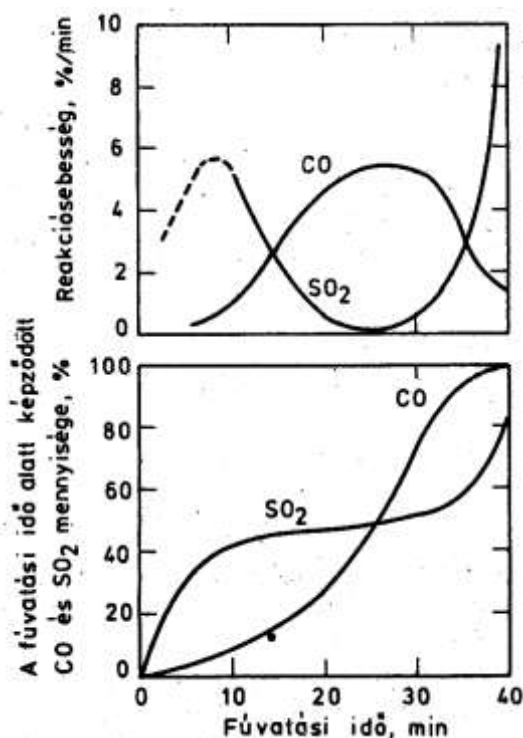
Oxigénfelesleg esetén tehát a (6.63) reakció a kéndioxid keletkezésének irányában folyik le.

A kén oxidációja salak jelenlétében is végbemehet. A salakban CaS, MnS vagy FeS alakjában kötött kén is oxidálódhat oxigéngáz hatására. A kén oxidációs reakciók moláris normál szabadentalpia-változásainak értékei a 6.10. táblázatban szerepelnek. A szabadentalpia-változások értékei alapján az acélglyártás hőmérsékletén valamennyi reakció lefolyt. Figyelembe kell azonban venni, hogy a szám adatok konkrét számításokhoz nem elegendőek, hiszen ezek tiszta vegyületekre vonatkoznak. Az olyan összetett salakrendszerekben, mint a kohászati salakok, számos reakciókinetikai gátló tényezővel is számolnunk kell. Az üzemi kísérletek, valamint a szerző vizsgálatai is [52] azt igazolták, hogy az acél ötvözői közül a C döntően befolyásolja a kén oxidáció sebességét. Az oxigén-befűvós eljárásokban a fűvátás kezdeti szakaszában a kén oxidációja nagy sebességgel indul meg (6.28. ábra), s a többi elem oxidációjával egyidejűleg zavartalanul és elég intenzíven folyik, s csak a hőmérséklet emelkedés következtében erősödő karbonoxidáció hatására kezd csökkenni. Az intenzív karbonoxidáció periódusában a kén oxidáció sebessége erősen lecsökken, s csak a karbonoxidáció befejeződése után lesz ismét intenzívebb. A kén oxidációjának sebessége tehát, függetlenül az acél kénkoncentrációjától, fordítva arányos a karbon oxidációjának sebességével, ami elsősorban arra vezethető vissza, hogy azonos feltételek mellett a karbonoxidáció termodinami-

kai hajtóereje a nagyobb. Ebből kiindulva – a gáz-fém, ill. a gáz-salak érintkezési felület növelése, valamint a hőmérséklet emelése mellett – a kénoxidáció sebességét a karbonoxidáció késleltetésével is növelhetjük. Egyidejűleg a hőmérséklet növelése és a karbonoxidáció késleltetése nem valósítható meg, viszont a kén oxidációja már alacsonyabb hőmérsékleten is elég intenzív, ezért a fürdő megfelelő hűtésével – mivel ez a karbon oxidációjának sebességét csökkenti – a kén oxidációja kedvezően befolyásolható. Az üzemi gyakorlatban a karbonoxidáció késleltetése ritkán megvalósítható technológia, ezért a kén oxidációja és SO_2 alakban a gázfázison keresztül való eltávozása – néhány eljárás kivételével – nem számottevő folyamat.

27. táblázat A legfontosabb kénoxidációs reakciók moláris normál szabadentalpia-változásai 1527 °C-on

Reakció	$\Delta G^{\circ}_{1527C}, \text{ kJ.mol}^{-1}$
$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	139,03
$3\text{FeS} + 5 \text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$	-1045,23
$3\text{MnS} + 5 \text{O}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$	-1003,87
$\text{FeS} + 3/2 \text{O}_2 = \text{FeO} + \text{SO}_2$	315,06
$\text{MnS} + 3/2 \text{O}_2 = \text{MnO} + \text{SO}_2$	333,44
$\text{CaS} + 3/2 \text{O}_2 = \text{CaO} + \text{SO}_2$	318,36



6.28. ábra A karbon- és a kénoxidáció lefolyása acélnyersvas oxigénnel történő fúvatásakor

6.3. Az acélok egyéb ötvözőelemeinek reakciói

Az acélok jelentős része ötvözött acél. Az egyes speciális tulajdonságok elérése érdekében 20-25 elem ötvözése szokásos, de természetesen közülük acélfajtánként csupán 1-2, esetenként több használatos.

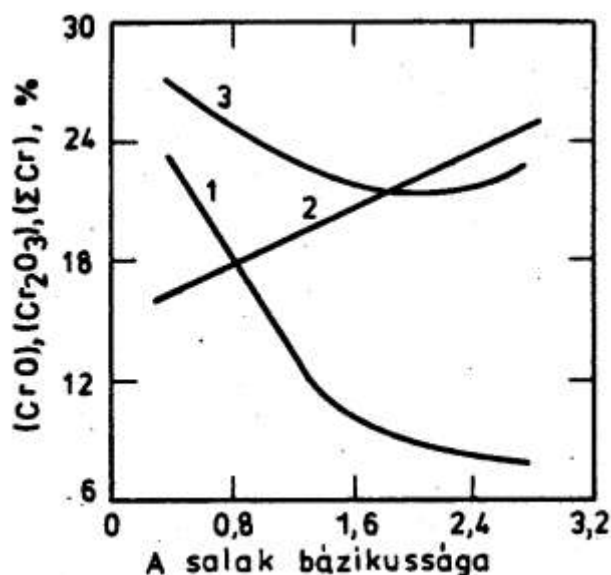
Az acél leggyakrabban használt ötvözőelemei (Cu, Ni, Co, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Al) közül a nikkel, a réz és a kobalt az acélfürdőben nem hoz létre stabilis vegyületet. Ezek a fürdőből nem oxidálhatók ki, s karbidjaik, nitridjeik, szulfidjaik sem jelentősek. Olvasztás során az ötvözött acélhulladékokból gyakorlatilag veszteség nélkül újrahasznosíthatók. A molibdén sem oxidálható ki a fürdőből, de karbidja stabilis. A volfrám és a króm kismértékben oxidálódó elemek, a salak-fém rendszer hőmérsékleti és koncentrációs viszonyaitól függő mértékben megoszlanak a fürdő és az oxidáló jellegű salak között, dezoxidáló elemeknek azokban nem tekinthetők. Karbidjuk viszont stabilis. Az elemek egy része, mint a V, Ti, Zr és az Al stabilis oxidok képződése közben a fürdőből is könnyen kioxidálhatók, azonkívül karbid- és nitridképzők is.

Az alábbiakban a stabilis vegyületet alkotó elemek (Cr, Mo, W, V, Ti, Zr és Al) legfontosabb reakcióit vesszük sorra, azzal a megjegyzéssel, hogy a dezoxidációhoz is felhasznált elemek dezoxidációs szerepére még a 6.4. fejezetben visszatérünk.

6.3.1. A Cr reakciói

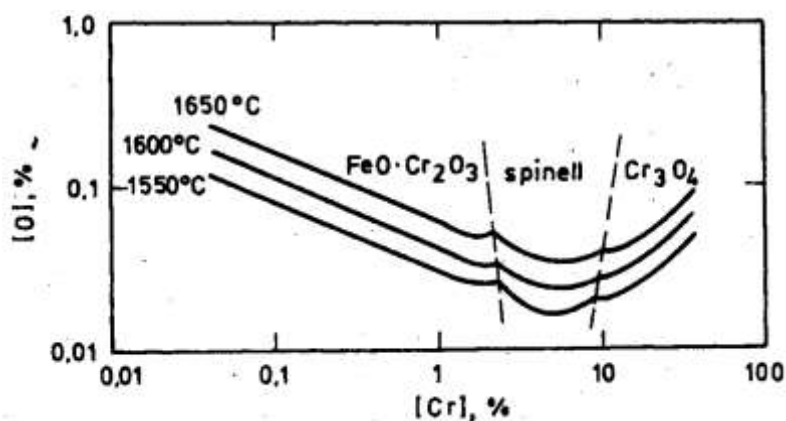
A króm az acél leggyakoribb ötvözőeleme, csaknem minden szerkezeti, szerszám, saválló, korrózióálló és hőálló acélban megtalálható, de más különleges rendeltetésre készült acélban is fontos ötvözőelem.

Az acélgyártási salakokban a króm (CrO), (Cr_2O_3), (Cr_3O_4), ill. Cr^{2+} és Cr^{3+} alakban egyaránt jelen lehet. Ezek a krómoxidok egyesülhetnek bázikus és savanyú oxidokkal és létrejöhet egyszerű vaskromit, kalcium-kromit, króm-szilikát vagy spinellszerű komplex vegyület, mint pl. $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$. A salakban levő króm megjelenési alakja függ a salak összetételétől (elsősorban bázicitásától és vas(II)-oxid-tartalmától), a fürdő összetételétől (elsősorban krómtartalmától) és a rendszer hőmérsékletétől. Általánosan elterjedt felfogás szerint a savanyú salakokban jelenlevő krómot főleg króm(II)-oxidnak, a bázikus salakokban lévő krómot pedig főleg króm(III)-oxidnak tekinthetjük. Ezt igazolja a 6.29. ábra, amely a (CrO), (Cr_2O_3) és a salak Cr-tartalmának változását a salak bázikussága függvényében mutatja, saválló acél oxigénnel való fúvatása során. Az átmeneti salakokban mindkét krómoxid kb. egyenlő arányban van jelen, tehát Cr(II,III) -oxidokkal számolhatunk.



6.29. ábra A salak CrO (1)-, Cr_2O_3 (2)- és ΣCr (3)-tartalmának változása a salak bázikussága függvényében saválló acél oxigénes frissítésekor

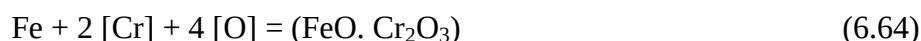
A bázicitáson túlmenően az acélfürdő Cr-tartalmától függően is eltérő összetételű krómoxidokkal találkozhatunk. Ha a $\text{Cr} < 3\%$, akkor a króm általában egyszerű vaskromit és kalciumkromit formában található, míg ha a $\text{Cr} > 9\%$, akkor a salak zömmel (Cr_3O_4)-et tartalmaz. 3 és 9 % Cr-tartalom között fordul elő leginkább krómszilikát vagy spinellszerű komplex-vegyület (6.30. ábra).



6.30. ábra A fürdő oxigéntartalmának változása a krómtartalom függvényében különböző hőmérsékleteken

A különféle krómoxidok az acélgyártás hőmérsékletén a vasoxidokénál negatívabb termodinamikai potenciálváltozással keletkeznek, ezért a vasban oldott krómot aránylag könnyen lehet oxidálni akár gáz halmazállapotú oxigénnel, akár a salakban vagy az acélban oldott vas(II)-oxidokkal.

A krómoxidációra leggyakrabban alkalmazott összefüggés, ha a fürdő krómtartalma nem több 9 %-nál:



$$\Delta G_{6,64}^0 = -972\,175 + 414,9 T, \text{ J.mol}^{-1} \quad (6.64a)$$

$$\lg K_{6,64} = \frac{12690}{T} + 5,41 \quad (6.64b)$$

Ha az acél krómtartalma 9 %-nál több:



$$\Delta G_{6,65}^0 = -1\,025 + 0,459 T, \text{ k J.mól}^{-1} \quad (6.65a)$$

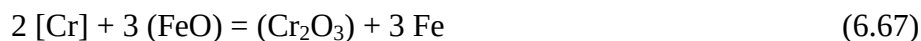
$$\lg K_{6,65} = \frac{13380}{T} + 5,41 \quad (6.65b)$$

A szakirodalomban ezenkívül még sokféle összefüggés látott napvilágot, de megbízhatósága a legtöbbnek kétséges, viszont az itt szereplő egyenletek pontosságát többen [3.1, 6.1] ellenőrizték.

Abból a célból, hogy mi módon lehet a krómot mind nagyobb mértékben a fürdőből eltávolítani, vagy ellenkezőleg, hogyan lehet a salakba került krómból minél többet visszanyerni, igen fontos az acél- és salakfürdő közti Cr-megoszlás ismerete. A gyakorlati krómmegoszlás számszerűségének a kifejezésére legtöbbször a



és



reakcióegyenletek leegyszerűsített

$$K_{6,66} = \frac{(\text{CrO})}{[\text{Cr}] \cdot (\text{FeO})}$$

és

$$K_{6,67} = \frac{Cr_2O_3}{[Cr]^2 \cdot (FeO)^3}$$

egyensúlyi állandóiból kapott

$$\frac{(Cr)}{[Cr]} = K'_{6,67} \cdot (FeO) \quad (6.68)$$

és

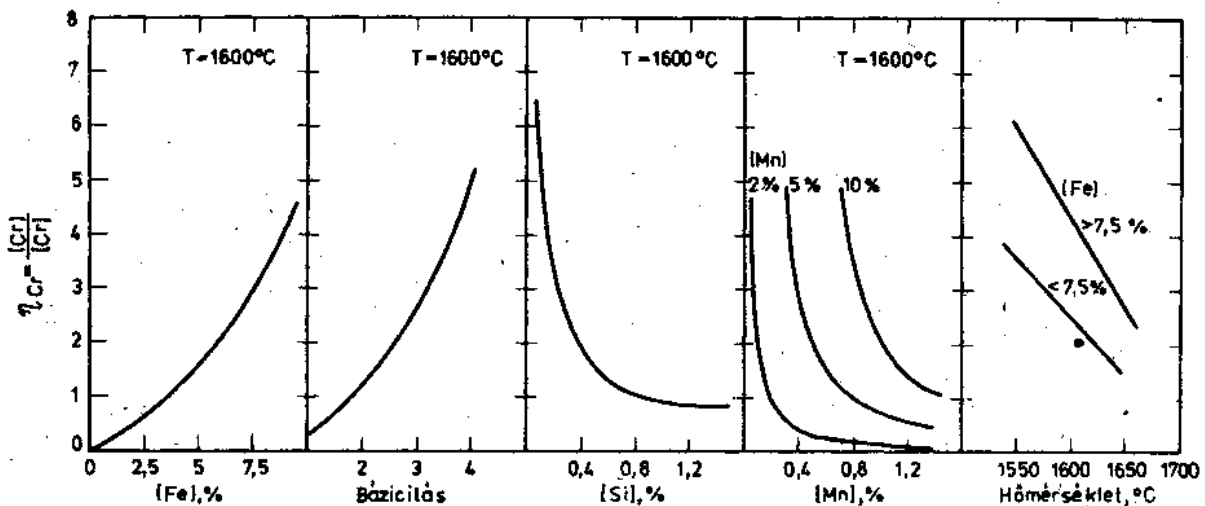
$$\frac{(Cr_2O_3)}{[Cr]^2} = K'_{6,67} \cdot (FeO)^3 \quad (6.69)$$

megoszlási arányokat használják fel. Gyakran találkozunk az egyszerűbb

$$\frac{(Cr)}{[Cr]} = K \cdot (Fe) \quad (6.70)$$

megoszlással is.

A krómmegoszlás elsősorban tehát a salak vas(II)-oxid tartalmától függ, de befolyásolja a salak bázikussága, az acélban oldott dezoxidáló jellegű elemek (pl. a Mn és a Si) koncentrációja és a hőmérséklet is. Ezek hatására utal a 6.31. ábra.



6.31. ábra Krómmegoszlás a salak vas(II)-oxid-tartalma, a salak bázikussága, a fürdő Mn, ill. Si-tartalma, továbbá a fürdő hőmérséklete függvényében

A krómmegoszlást befolyásoló tényezők hatásainak ismeretében lehetőségünk van a már oxidálódott és salakba került króm részleges visszanyerésére, redukálására. A folyamatot nehezíti, hogy a bázikus krómos salakok viszkozitása nagy, hiszen a bonyolultabb összetételű vaskróm oxidok olvadáspontja magas, kb. 2000 °C, emiatt a folyékony salakban szilárd szuszpenzió alakjában vannak jelen és növelik a salak sűrűségét. A krómos salakok viszkozitását – mivel a spinell kémiaiilag neutrális – a szokásos minőségű salakfolyósító anyagokkal nem lehet csökkenteni. Ezért vagy a salak mennyiségének növelésével csökkentik a spinellkoncentrációt, vagy különleges folyósítókat (pl. nefelint vagy glaukonit-karbonátos mangánércet) adagolnak. Megfelelő fizikai állapotú salakból a króm visszaredukálásának legfontosabb feltétele a nagy hőmérséklet. Minél kisebb a salak vastartalma, annál kisebb a (Cr)/[Cr]-arány, és következésképpen annál nagyobb foka lesz a króm visszanyerés. Minél nagyobb továbbá a salak bázikussága, annál nagyobb a (Cr)/[Cr] megoszlási együttható értéke, s annál kisebb mértékű a krómredukció. A redukció fokának növelése érdekében tehát

kis bázikussága salakot kell képezni, amit viszont a P és S miatt nem minden esetben lehet megengedni, s ez korlátozza a krómredukciót.

Noha a krómmegoszlás alapján lehetséges a króm oxidációjának és redukciójának szabályozása megfelelő korlátok között, a króm mégsem tekinthető dezoxidáló elemnek, mert dezoxidáló hatása gyenge.

A króm karbidképző hatását főleg a szerszámacélokban hasznosítják. Többféle karbidot hoz létre, ilyen pl. a Cr_{23}C_6 , a Cr_7C_3 és a Cr_3C_2 . A szabadentalpia-változások értékei alapján (6.11. táblázat) a legstabilabb krómkarbidnak mai ismereteink szerint a Cr_{23}C_6 -ot tartjuk, de a gyakorlat azt igazolja, hogy majd minden esetben a különféle krómkarbidok egyidejű jelenlétével kell számolnunk. A krómkarbidok - különösen nagyobb C-tartalma acélok gyártása, valamint nagyobb C-tartalma FeCr-mal történő Cr-ötvözkor- a króm oldódásának és eloszlásának időszükségletét növelik, s így nyilván az egyensúlyi krómmegoszlás elérése is időben eltolódik.

A króm erőteljesen nitridképző is, kétféle nitridje (Cr_2N és CrN) ismeretes. Képződésük normál szabadentalpia-változásai alapján (6.11. táblázat) mindkét nitrid közel azonosan stabil. Egyébként a gyakorlati nitrogénötvözés céljaira legalkalmasabb a nitrált króm, hiszen nitridképződési hajlama mellett a Cr nitrogénoldó képessége is számottevő.

6.11. táblázat Krómkarbidok, ill. krómnitridek képződésének, termodinamikai normál szabadentalpia-változásai

	Reakció-egyenletek	ΔG^0 , J.mól ⁻¹
karbidok	$23 \text{ Cr}_{\text{szil}} + 6 \text{ C}_{\text{szil}} = \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \text{ szil}$ $7 \text{ Cr}_{\text{szil}} + 3 \text{ C}_{\text{szil}} = \text{Cr}_7\text{C}_3 \text{ szil}$ $3 \text{ Cr}_{\text{szil}} + 2 \text{ C}_{\text{szil}} = \text{Cr}_3\text{C}_2 \text{ szil}$	$-411562 - 38,56 \text{ T}$ $-188825 - 18,55 \text{ T}$ $-90016 - 17,21 \text{ T}$
nitridek	$2 \text{ Cr}_{\text{szil}} + \frac{1}{2} \text{ N}_2 = \text{Cr}_2\text{N}_{\text{szil}}$ $\text{Cr}_{\text{szil}} + \frac{1}{2} \text{ N}_2 = \text{CrN}_{\text{szil}}$	$-98390 + 47,10 \text{ T}$ $-102577 + 67,20 \text{ T}$

6.3.2. A Mo és a W reakciói

Mind a Mo, mind a W az acélgyártás hőmérsékletén a fürdőből nehezen oxidálható ki, sőt a Mo ötvözése gyakorlatilag veszteségmentes, míg a W-nál 10...20 % leégéssel számolhatunk.

A Mo leggyakoribb oxidja a MoO_2 , képződésének normál szabadentalpia-változása pozitívabb, mint a vas(II)-oxidé:



$$\Delta G^0_{6,71} = -339993 + 200,76 \text{ T, J.mól}^{-1} \quad (6.71a)$$

Az oxidáció egyensúlyi állandója az acélgyártás hőmérsékletén igen kis érték, ami szintén arra utal, hogy a Mo-oxidációjával nem kell számolnunk:

$$\lg K_{6,71} = \lg \frac{a_{(\text{MoO}_2)}}{a_{\text{Mo}} \cdot a_{\text{O}^2}} = \frac{17750}{\text{T}} - 10,47 \quad (6.71b)$$

A W leggyakoribb oxidja a WO_3 , képződésének normál szabadentalpia-változása, ill. egyensúlyi állandója:

$$[W] + 3 [O] = (WO_3) \quad (6.72)$$

$$\Delta G_{6,72}^0 = -492660 + 293,08 T, \text{ J.mól}^{-1} \quad (6.72a)$$

$$\lg K_{6,72} = \lg \frac{a_{WO_3}}{a_W \cdot a_{O^3}} = \frac{25720}{T} - 15,30 \quad (6.72b)$$

Noha a (6.71) és a (6.72) egyenletek lejátszódására bizonyos körülmények mellett lehetőség van, sem a Mo, sem a W nem tekinthető még gyenge dezoxidáló elemnek sem.

Mind a Mo, mind a W a szerszámacélok, főleg a gyorsacélok legfontosabb ötvözőeleme; karbidjaik keménységnövelő hatását használjuk ki. Sajnos, amíg a Mo- és W-karbidok összetételét fémtanilag már régebben meghatározták, addig ezek képződési körülményei kevésbé ismertek; csak annyi bizonyos, hogy mindkettő a legerősebb karbidok közé tartozik.

Sem a Mo, sem a W nem képez az acélfürdőben nitridet, nitridjük képződése pozitívabb szabadentalpia-változással jár együtt, mint sok egyéb elem nitridje.

6.3.3. A V, Ti, Zr és Al reakciói

Ezeket az elemeket általában csak kisebb mennyiségben adagoljuk a fürdőbe. Már kis mennyiségű vanádium egyenletessé és finomszemcséjűvé teszi az acélt. A titán a szakítószilárdságot és a folyáshatárt növelő elem, erőteljesen csökkenti az acélnak edzéssel, valamint túlhevítéssel szembeni érzékenységét. Csökkenti a saválló acélokban a kristályközi korrózióit is. A cirkont főleg az oxigénhez, nitrogénhez, karbonhoz, kénhez való nagy affinitása miatt használják, de a nagyszilárdságú szerkezeti acélok tulajdonságainak javítására is szolgál. Az Al legfőbb alkalmazási területe dezoxidáció, Erős dezoxidáló és dezoxidáció termékének, az Al_2O_3 -nak tulajdonságait többnyire jól ismerjük, káros hatásait kiküszöbölhetjük. Nagyobb mennyiségű Al-ot főleg nitridképzőnek vagy a hőállóság javítása céljából ötvöznek.

A V, Ti, Zr és az Al közös tulajdonsága, hogy oxigénhez való affinitásuk nagy, így mind a négy elem jó dezoxidálószer. Számos oxidjuk közül legvalószínűbben a 6.12. táblázatban szereplők képződésével számolhatunk. (A V, Ti, Zr és az Al dezoxidációs hatására a többi dezoxidáló elem tárgyalásával együtt még a 6.4. fejezetben visszatérünk.)

A V, Ti, Zr és az Al egyaránt igen erős karbidképző. Karbidjaik képződésének fizikai-kémiai körülményeit azonban ma még csak hiányosan ismerjük, képződéseik körülményeit sok bizonytalanság takarja.

A V, Ti, Zr és az Al egyaránt erős nitridképző. Nitridjeik képződését a 6.12. táblázatban szereplő egyenletek írják le.

6.12. táblázat V-, Ti-, Zr-, Al-oxid, ill. nitridképződésének termodinamikai normál szabadentalpia-változása

	Reakció-egyenletek	$\Delta G^0, \text{ J.mól}^{-1}$
karbidok	$2 [V] + 3 [O] = (V_2O_3)$	- 813914+327,41 T
	$[Ti] + 2 [O] = (TiO_2)$	- 629 276+228,43 T
	$[Zr] + 2 [O] = (ZrO_2)$	- 793 817+231,03 T
	$2[Al] + 3 [O] = (Al_2O_3)$	-1 203 956+373, 96 T
nitridek	$V_{szil} + \frac{1}{2} \{N_2\} = VN_{szil}$	- 168 728 + 80,18 T
	$Ti_{szil} + \frac{1}{2} \{N_2\} = TiN_{szil}$	- 334 944 + 92,99 T
	$Zr_{szil} + \frac{1}{2} \{N_2\} = ZrN_{szil}$	- 361 321 + 90,73 T
	$Al_{foly} + \frac{1}{2} \{N_2\} = AlN_{szil}$	- 325 314 + 109,19 T

6.4 Az acélok dezoxidálása

Az oxigén oldódása a folyékony tiszta vasban is korlátozott ($[O]_{\max}^{1600\text{ °C}} \sim 0,23\%$), a szobahőmérsékletű szilárd vasban pedig gyakorlatilag oldhatatlan. A frissítő metallurgiai folyamatok befejezése után a szükségszerűen visszamaradó oxigén kristályosodás közben önálló vas(II)-oxid zárványok formájában kiválik, s a vaskristályok határára elhelyezkedve, az acél vöröstörését vagy szakadását idézheti elő a hengerlés vagy kovácsolás során, később pedig a termékek különféle tulajdonságaira lesz káros hatással. Az acél minőségét veszélyeztető oxigént tehát el kell távolítani, vagy legalábbis csökkenteni kell oly mértékre, amely már kevésbé ártalmas. Sok esetben az is elégséges, ha az oxigénlekötés módját, az oxid formáját módosítjuk kedvezőbbre. Mindezeket a dezoxidációval érjük el.

A dezoxidálás műveletének két alapvető formáját ismerjük, a kicsapásos dezoxidációt és a diffúziós dezoxidációt. Mindkettőhöz kedvező körülményeket teremt a rendszert körülvevő gáztér nyomásának minimumra csökkentése, azaz vákuum létrehozása. A következőkben részletesen vizsgáljuk a kicsapásos, valamint a diffúziós dezoxidáció lejátszódásának fizikai-kémiai körülményeit, kitérve a dezoxidáció kinetikai tényezőinek, továbbá a zárványképződés és -növekedés körülményeinek a vizsgálatára is, majd külön fejezetben tárgyaljuk a vákuum alatti dezoxidációt.

6.4.1. Kicsapásos dezoxidáció

Az acélok tisztátalanságát okozó nemfémes zárványok képződését és kiválását valamilyen dezoxidálóanyag vagy ötvözőanyag beadása, továbbá az oldékonyság változása indítja meg. A zárványok egy része egyszerűbb oxid, szulfid, nitrid, másik része összetett vegyület formájában marad vissza, úgy, hogy az összetétel gyakran nem is fejezhető ki sztöchiometrikus arányokkal, mert az alapvegyület szilárd oldatként egyéb elemet is tartalmazhat.

A zárványok közül általában az oxid típusúakat tartjuk – elsősorban az acélénál kisebb hőtágulási együtthatójuk, valamint alakjukból származó bemetsző hatásuk miatt – a legkárosabbaknak [6.8-6.10], ezért érthetően ezekre irányultak mind ez ideig a legkiterjedtebb vizsgálatok. De a jövő kutatásait is erre kell elsősorban összpontosítani, hiszen a ma legelterjedtebb két acélgártó eljárás, az oxigénes konverteres és a nagy transzformátor-teljesítményű UHP-elektrokemencés eljárás egyaránt egyperiódusú, oxidáló eljárás, amelynél a kicsapásos dezoxidálás műveletének finomítása eredményezhet kellően kis oxigéntartalmat, már a primerkemencéből történő csapolás után.

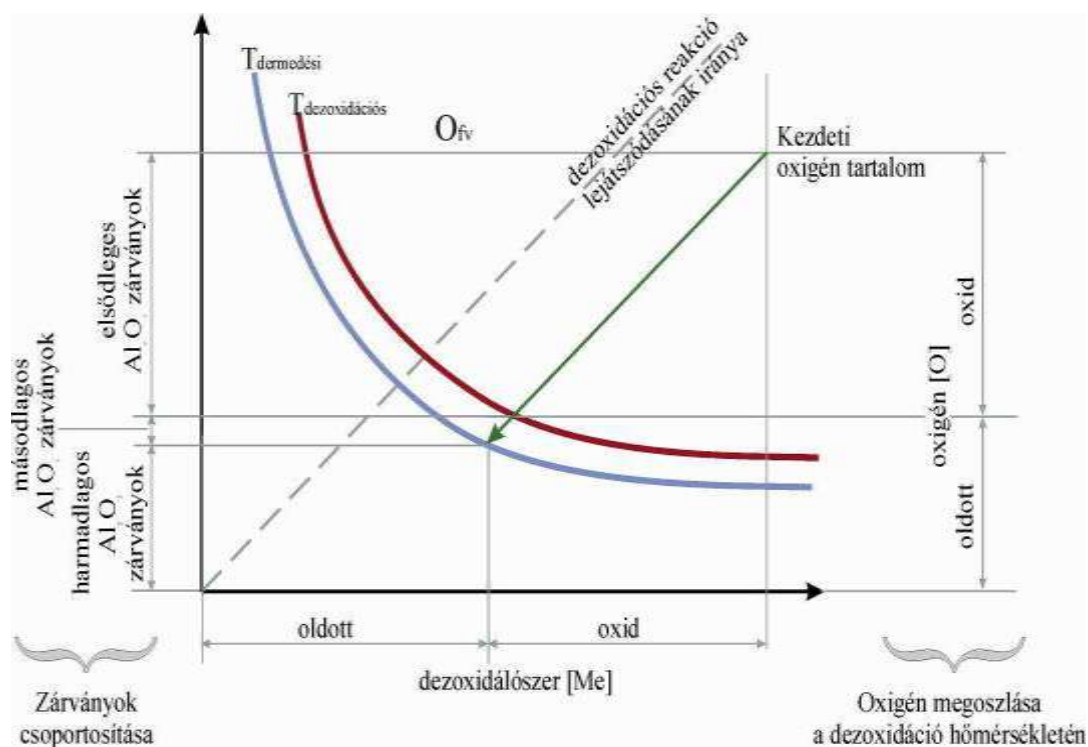
A kicsapásos dezoxidálás lényege: a felesleges oxigént tartalmazó acélfürdőbe a szükséges mennyiségben olyan elemet adagolunk melynek

- az oxigénhez való affinitása nagyobb, mint a vasé,
- oxidja stabilabb, vasban való oldhatósága kisebb, mint a vas(II)-oxidé,
- a képződött oxid konzisztenciája olyan, hogy az acélfürdőből könnyen kiválik, kicsapódik.

A dezoxidálás hőmérsékletén keletkező, ún. elsődleges zárványok zöme a dermedés kezdetéig eltávozik. Ugyancsak eltávozik a rendszerből a dezoxidálást követő öntés alatti lehűlés során – a dezoxidáció egyensúlyi állapotjának számszerű megváltozása miatt – kiváló másodlagos zárványok zöme is. A likvidusz és a szolidusz határközben (azaz a folyékony + szilárd kétfázisú tartományban) az oxidok szegregációja következtében a kristályhatárok mentén rekedt harmadlagos, továbbá a polimorf átalakulás során az egyre csökkenő oxigénoldóképeség miatt az energetikailag átlagon felül kedvező helyeken (pórusok, szemcsehatárok, diszlokációk) kiváló negyedleges zárványok. Viszont minden bizonnyal a szobahőmérsékletű fémekben maradnak, Az acél nemfémes zárványainak ma ismert vizsgáló módszerekkel szobahőmérsékletű acélban kimutatható formája, összetétele, továbbá eloszlása, tehát elsődlegesen a likvidusztól a szobahőmérsékletig hűlő, azaz a dermedés alatt álló, ill. a már megdermedt tuskóban lejátszódó folyamatoktól függ. Ugyanakkor egyértelműen bizonyított, hogy a szobahőmérsékletű szilárd acélban kimutatható zárványok össz mennyisége a

dermedés megindulásának pillanatában oxigénaktivitási szint függvénye, melyet a dezoxidálás műveletével tudunk kedvezően vagy kedvezőtlenül befolyásolni. [6.11-6.13]

A dezoxidáció, mint metallurgiai folyamat, igen összetett és bonyolult (6.32. ábra), lejátszódását egész sor törvényszerűség befolyásolja. A felhasznált dezoxidálóanyag mennyisége és összetétele, olvadáspontja, oldódásának mértéke és sebessége stb. mellett nagy szerepe van a fürdő hőmérsékletének, oxidáltsági fokának, az egyéb ötvözők mennyiségének, a dezoxidációs termékek keletkezésének és növekedésének, továbbá a keletkezett termékek fizikai-kémiai jellegzetességeinek stb. A tényezők közül döntő szerepe a dezoxidálóanyag „dezoxidáló képességének” van, ez anyagi minőségtől függő tényező, ezért külön-külön kell dezoxidáló anyagokként vizsgálat tárgyává tenni.



6.32. ábra A dezoxidáció folyamata [6.12]

6.4.2. Dezoxidálóelemek dezoxidációs képességének összevetése

Valamely dezoxidáló elemnek (Me) oxigén-, ill. vas(II)-oxidtartalmú acélfürdőbe hozagolásakor keletkező dezoxidációs termék lehet gáz, folyékony vagy szilárd fázisú, lehet egyszerűbb (MeO vagy még általánosabban Me_xO_y) vagy FeO -dal kapcsolódó ($\text{FeO} \cdot \text{Me}_x\text{O}_y$, esetleg $\text{FeO} - \text{Me}_x\text{O}_y$) bonyolultabb oxid.

A kicsapásos dezoxidálás általános reakcióját leíró egyenlet:



egyensúlyi állandója

$$K_D = \frac{a_{\text{Me}_x\text{O}_y}}{a_{\text{Me}}^x \cdot a_{\text{O}}^y} \quad (6.73a)$$

Feltételezve, hogy $a_{\text{Me}_x\text{O}_y} = 1$ (amit általában igen erős dezoxidáló elemekkel vagy a gyenge dezoxidálóelemek esetén igen nagy koncentrációval lehet elérni; azaz, ha a Me_xO_y az acélfázisban oldhatatlan, s önálló tiszta fázisként a salakba kerül, vagy gázfázis alakban eltávozik), az $[\text{Me}]$ elem dezoxidációs képességét jellemző egyensúlyi állandó ($D_{\text{Me}} = 1/K_D$)

$$D_{\text{Me},\%} = [\text{Me},\%] \cdot [\text{O},\%] \cdot (\gamma_{[\text{Me}]}^{(\text{Me})})^x \cdot (\gamma_{[\text{Me}]}^{[\text{O}]})^x \cdot (\gamma_{[\text{O}]}^{[\text{O}]})^y \cdot (\gamma_{[\text{O}]}^{(\text{Me})})^y \quad (6.74)$$

A 3.4. táblázatban feltüntetett hatásparaméter ($\epsilon_i = \sigma \lg \gamma_i^j / \sigma_j, \%$) értékeket figyelembe véve, $p_{\text{CO}} = 10^5$ Pa nyomásérték mellett, pl. a Fe-C-O alarendszerre vonatkozóan a karbon dezoxidációs képességét jellemző egyensúlyi állandó értéke a (6.15) összefüggésből:

$$\lg [\text{C},\%] \cdot [\text{O},\%] = -1168/T - 2.07 - 0.22 [\text{C},\%] + 0.54 [\text{O},\%] \quad (6.15)$$

számítható. Ez az összefüggés a 6.32. ábra szerint olyan hiperbolával jellemezhető, amely

- a hőmérséklet növekedése, ill.
- a p_{CO} növekedése hatására az origótól eltávolodik,
- a C-tartalom növekedésével az abszcisszához közeledik.

A $[\text{C},\%]$, ill. a $[\text{O},\%]$, korrekciós hatása az acélgyártásban szokásos C-tartalmaknál elenyésző, ezért a gyakorlati számításoknál

$$D_{[\text{C}]} = [\text{C},\%] \cdot [\text{O},\%] \quad (6.75)$$

ill.

$$\lg D_{[\text{C}]} = \frac{A}{T} + B \quad (6.76)$$

képletekkel lehet számolni.

A vázolt példa segítségével összefoglalólag megállapítható, hogy a „dezoxidálóképesség” az oxigénhez való vegyrokonsággal azonos fogalom, melyet a hőmérséklet és a koncentráció határoz meg. Valamely elem dezoxidálóképességén tehát az adott hőmérsékleten adott mennyiségű dezoxidáló elemmel egyensúlyt tartó oxigén mennyiséget értjük:

$$\text{a C dezoxidálóképessége:} \quad [\text{O},\%]_{\text{C}} = D_{[\text{C}]} / [\text{C},\%] \quad (6.77)$$

$$\text{a Mn dezoxidálóképessége:} \quad [\text{O},\%]_{\text{Mn}} = D_{[\text{Mn}]} / [\text{Mn},\%] \quad (6.78)$$

$$\text{a Si dezoxidálóképessége:} \quad [\text{O},\%]_{\text{Si}} = \sqrt{\frac{D_{[\text{Si}]}}{[\text{Si},\%]}} \quad (6.79)$$

$$\text{az Al dezoxidálóképessége:} \quad [\text{O},\%]_{\text{Al}} = \sqrt[3]{\frac{D_{[\text{Al}]}}{[\text{Al},\%]^2}} \quad (6.80)$$

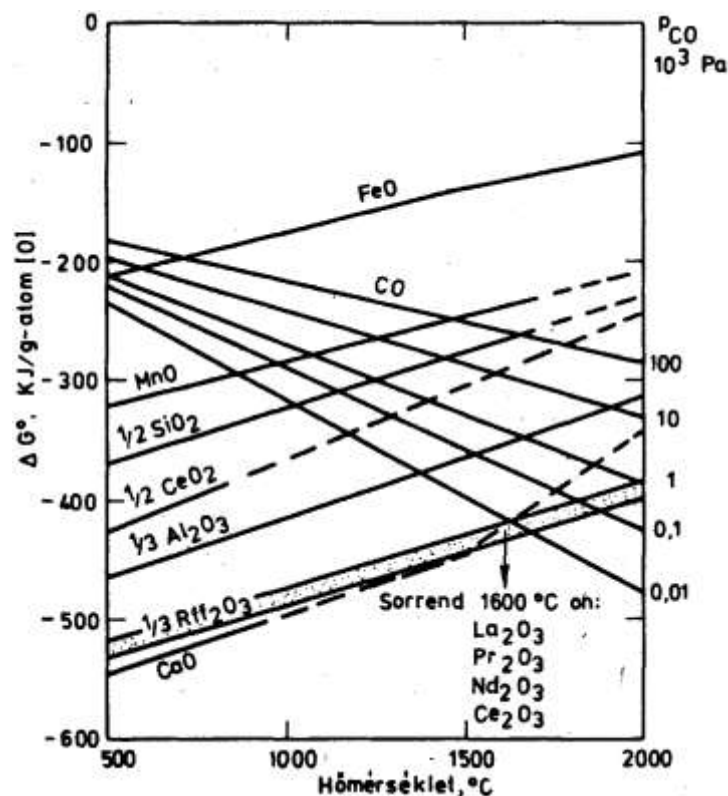
stb.

A különböző dezoxidálóelemek dezoxidálóképességének összevetéséhez – mivel a dezoxidálóképesség az oxigénhez való vegyrokonsággal azonos fogalom – első közelítésben az oxid stabilitását kifejező termodinamikai normál, szabadentalpia változás

$$\Delta G^\circ = H - T \cdot \Delta S = -RT \ln K_D \quad (2.3)$$

értéke is alkalmas.

A legfontosabb dezoxidálóelemek oxidjainak ΔG° értékeit a 6.33. ábra mutatja.



6.33.ábra A legfontosabb dezoxidációs reakciók normál szabadentalpia-változásának értékei a hőmérséklet függvényében

Figyelembe kell azonban venni, hogy a ΔG° értékeket csupán az anyagi minőség (az entalpia- és az entrópia-változás), továbbá a hőmérséklet határozza meg, a koncentrációt ebben nem vesszük figyelembe. Ezért a dezoxidáló-képességek összevetésére elvben alkalmasabb mérőszám az oxigénpotenciál-változás ($\Delta\mu_{[O]}$)

$$\Delta\mu_{[O]} = RT \ln a_{[O]} \quad (6.81)$$

értéke. E két mérőszám közötti összefüggés a kicsapásos dezoxidációra vonatkozóan:

$$\Delta\mu_{[O]} - \Delta G^\circ = RT \cdot \ln \frac{a_{Me_xO_y}^{1/y}}{a_{[Me]}^{x/y}} = 19,16T \cdot \lg \frac{a_{Me_xO_y}^{1/y}}{a_{[Me]}^{x/y}} \quad (6.82)$$

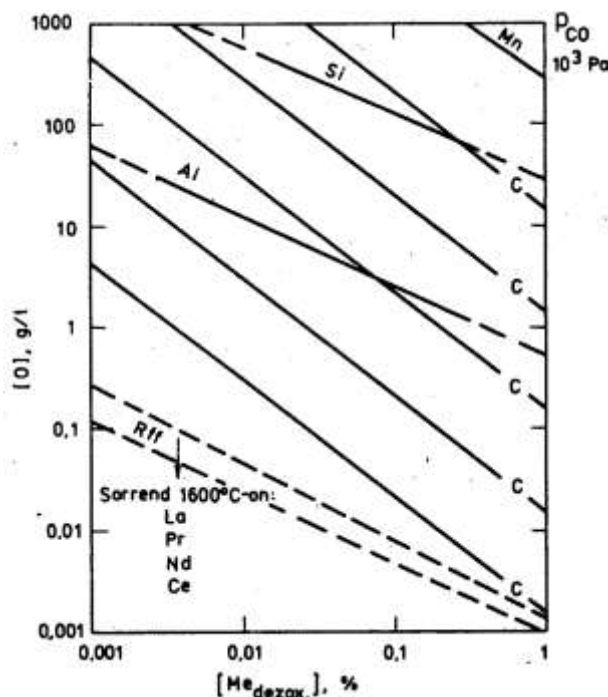
azaz, ha

$$\frac{a_{Me_xO_y}^{1/y}}{a_{[Me]}^{x/y}} = 1, \text{ akkor } \Delta G^\circ = \Delta\mu_{[O]} \quad (6.82a)$$

és ha

$$\frac{a_{Me_xO_y}^{1/y}}{a_{[Me]}^{x/y}} < \text{ill.} > 1, \text{ akkor } \Delta G^\circ < > \Delta\mu_{[O]} \quad (6.82b)$$

A normál vegyrokonságtól való eltérés mértékét tehát a fémoxid és a fém aktivitási hányadosa szabja meg, amely nagyságrendi változás esetén a dezoxidálóképességet 1600 °C-on $\pm 19,16 T = 35,89$ kJ/kmol O_2 értékkel módosítja. Ez elsősorban a gyengébb dezoxidálóelemeknél számottevő, az erősebb dezoxidálóelemek dezoxidálóképességét jelentősen nem befolyásolja.



6.34.ábra A legfontosabb dezoxidálóelemek „dezoxidálóképessége” 1600 °C -on

Ennélfogva az erősebb dezoxidálóelemek dezoxidáló-képességének összevetésére a legegyszerűbb – és megfelelő pontosságú – módszer; ha a dezoxidáció hőmérsékletére vonatkozó, logaritmusléptékben kifejezett $[O, \%]$ - $[Me, \%]$ görbéket hasonlítjuk össze (6.34.ábra). Persze az $[O, \%] \cdot [Me, \%]$ szorzat értéke a valóságban a dezoxidáció folyamata alatt még állandó hőmérsékleten sem állandó, mert:

- a dezoxidálóelem mennyiségének növekedésével fokozatosan csökken az adott elem viszonylagos dezoxidáló-képessége; kis mennyiségű dezoxidálóelem és nagy oxigénkoncentráció esetén ugyanis a dezoxidálóelem maximális mennyiségű oxigénatommal léphet kapcsolatba, s ilyenkor az elem dezoxidációs képessége is maximális; a dezoxidálóelem mennyiségének növekedése következtében az elem atomjai közül egyre kevesebb fog oxigénatommal találkozni, noha ez utóbbi esetben a dezoxidációs termékek fokozatosan egyszerűbb komplex vegyületek formájában jelennek meg, s növekszik fürdőben való oldhatóságuk;
- a γ_O és a γ_{Me} aktivitási együtthatók értékei is a koncentrációval érzékenyen változnak,

tehát elvben csak a

$$\lg [O, \%] \cdot \gamma_O = - \lg [Me, \%] \cdot \gamma_{Me} + A/T + B \quad (6.83)$$

összefüggés adna egyenest, azaz: a dezoxidációs képesség kifejezésére legmegbízhatóbb kritérium a fürdőben oldott azon oxigénmennyiség aktivitása, amely egyensúlyban van egyrészt a dezoxidálóelem meghatározott koncentrációjával (vagy aktivitásával), másrészt a dezoxidációs termékkel.

Újabban az oxigén aktivitásának közvetlen meghatározására is van megfelelő módszer, az ún. „elektromotoros erő módszere”. E.T.Turkdogan és R. I. Fruehan [6.14, 6.15], majd később többen is foglalkoztak e módszerrel, amelynél a meghatározás a folyékony acélba merített két elektród közötti elektromotoros erő (E)

$$E - E_O = \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_O \quad (6.84)$$

mérésen alapszik. Az elektromotoros erő értéke az oxigénaktivitás, a hőmérséklet és az elektródok fajtájának ($E_{O,n}$) függvénye. Számításaik eredményeit a legfontosabb dezoxidálóelemekre vonatkozóan a 6.13. táblázat tartalmazza.

6.13. táblázat A legfontosabb dezoxidálóelemek dezoxidáló-képességét jellemző egyensúlyi állandó ($D_{Me} = 1/K_D$) értékei az oxigén aktivitásának közvetlen mérései alapján [1.5]

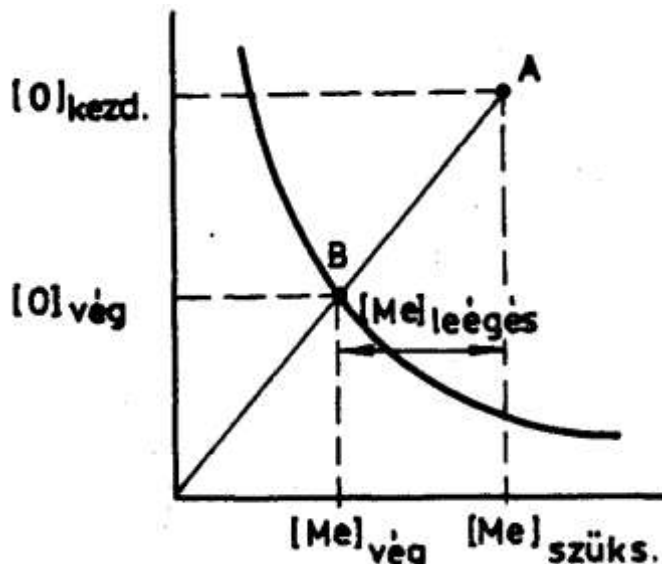
Dezoxidáló elem	Oxid Me_xO_y	$\lg K_D$ 1600 °C-on	Δ_{Me} 1600°C-on
C	CO	$1168 T^{-1} + 2,07$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Mn	MnO	$14450 T^{-1} - 6,43$	$5,1 \cdot 10^{-2}$ $5,3 \cdot 10^{-2}$
Si	SiO ₂	$30410 T^{-1} - 11,59$ $27860 T^{-1} - 10,28$	$2,2 \cdot 10^{-5}$ $1,6 \cdot 10^{-5}$
V	V ₂ O ₃ V ₂ O ₃ FeO.V ₂ O ₃	$44850 T^{-1} - 16,60$ $43430 T^{-1} - 17,62$	$3,5 \cdot 10^{-6}$ $2,7 \cdot 10^{-6}$ $8,3 \cdot 10^{-8}$
Al	Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ FeO.Al ₂ O ₃	$62780 T^{-1} - 20,17$ $71600 T^{-1} - 23,28$	$4,3 \cdot 10^{-14}$ $2,4 \cdot 10^{-14}$ $1,1 \cdot 10^{-15}$
Ti	TiO TiO ₂ TiO ₂ Ti ₃ O ₄ Ti ₂ O ₃ Ti ₂ O ₃ Ti ₂ O ₃	 $30900 T^{-1} - 10,00$ $48320 T^{-1} - 18,71$	$1,9 \cdot 10^{-3}$ $2,8 \cdot 10^{-6}$ $5,8 \cdot 10^{-7}$ $1,35 \cdot 10^{-19}$ $1,25 \cdot 10^{-10}$ $2,7 \cdot 10^{-12}$ $8,16 \cdot 10^{-8}$
Zr	- ZrO ₂	$43304 T^{-1} - 13,95$	$6,8 \cdot 10^{-10}$ $5,29 \cdot 10^{-11}$
Ce	CeO ₂ Ce ₂ O ₃	$51220 T^{-1} - 17,08$ $68500 T^{-1} - 19,60$	$5,42 \cdot 10^{-11}$ $1,78 \cdot 10^{-12}$ $4,00 \cdot 10^{-15}$ $1,8 \cdot 10^{-9}$ $1,07 \cdot 10^{-17}$ $3,0 \cdot 10^{-21}$
La	La ₂ O ₃		$6,0 \cdot 10^{-10}$ $4,0 \cdot 10^{-21}$ $8,4 \cdot 10^{-23}$

A 6.13. táblázatban szereplő számítási eredmények, valamint a 6.33. és a 6.34. ábrán feltüntetett összefüggések is igazolják, hogy az egyes dezoxidáló elemek dezoxidációs képessége eltérő. Ebből eredően egy-egy dezoxidálóelemből azonos $[O]_{\text{vég}}$ érték beállításához szükséges $[Me]_{\text{szüks}}$ különböző:

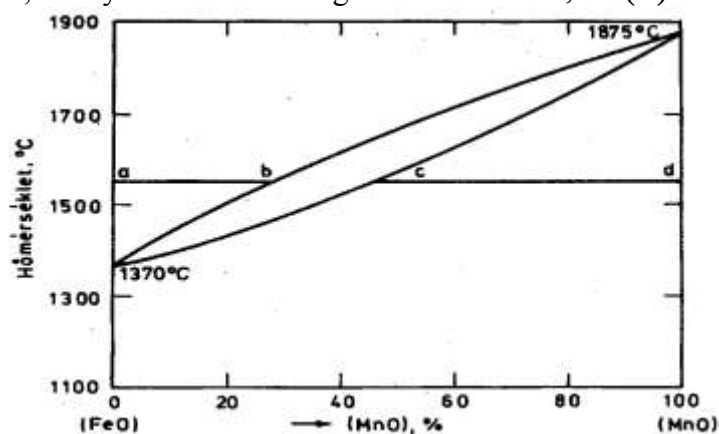
$$[Me]_{\text{szüks}} = \left[Me_{\text{vég}} + \frac{x A_{Me}}{y 16} \cdot [O]_{\text{kezd}} - y \sqrt{\frac{[Me]_{Me_x O_y}}{[Me]_{\text{vég}}^x}} \right] \quad (6.85)$$

A Mn-ból pl. több kell, mint az Al-ból. Mindez persze csak úgy képzelhető el, ha (ld. 6.35. ábra) az $[Me]_{\text{leégés}}$ értéke is nő. Ahhoz, hogy az $[O]_{\text{vég}}$ értékét minél kisebb értékre csökkenthessük, minél kisebb leégés mellett, és egyidejűleg gazdaságosan is, nyilván lépcsős dezoxidálásra van szükség, a dezoxidálóképesség sorrendjében alkalmazva az egyes dezoxidáló elemeket.

Minden acélgyártó eljárásnál a kicsapásos dezoxidációt – a lépcsős dezoxidáció elvét, s egyben gazdaságossági szempontokat is figyelembe véve – FeMn-adagolással kezdjük. A Mn igen gyenge dezoxidálóelem. Fürdőbe adagolásakor a hőmérséklettől, valamint a mangán mennyiségétől függően vagy folyékony vas(II)-oxid- mangán(II)-oxid salak képződik (6.36. ábra a-b, ill. c-d terület), vagy (FeO)-(MnO) keverékkristallit (b-c mező). Ezt figyelembe véve az E.Schürmann, P.Hadjisaroso és O.Peter [6.16] által összeállított dezoxidációs ábra I. mezőjében (6.37. ábra ABC görbe határolta terület) viszonylag nagy oxigéntartalom mellett a mangántartalmú vassfürdővel folyékony vas(II)-oxid - mangán(II)-oxid salak tart egyensúlyt. A II. mezőben; amelyet a BC és BDB görbék határolnak, vas(II)-oxid, mangán(II)-oxid kristallitok vannak, míg a III. mezőben, amely a dezoxidáció szempontjából a legfontosabb terület, priméren kiváló szilárd vas-mangán keverékkristályokkal találkozunk. A 6.37. ábrából az is jól látható, hogy a Mn-nal történő dezoxidációnak a hőmérséklet csökkentése, valamint a mangántartalom növelése kedvez. Néhány kutató [6.16-6.18] konkrét számítási eredményeit a 6.14. táblázat tartalmazza. A táblázat értékei sajnos arra utalnak, hogy a Mn, mint dezoxidálóelem önmagában nem elégséges dezoxidáló, hiszen a normál acélfajták gyártásakor 0,1..0,5 % C-tartalom mellett az oxigéntartalom a gyártás végén 0,02... 0,04 %, tehát kevesebb, mint pl. az 1 % Mn-t tartalmazó vassfürdő oxigéntartalma.



6.35. ábra Kicsapásos dezoxidációnál a dezoxidálóanyag-szükséglet számítása a leégés mértéke függvényében



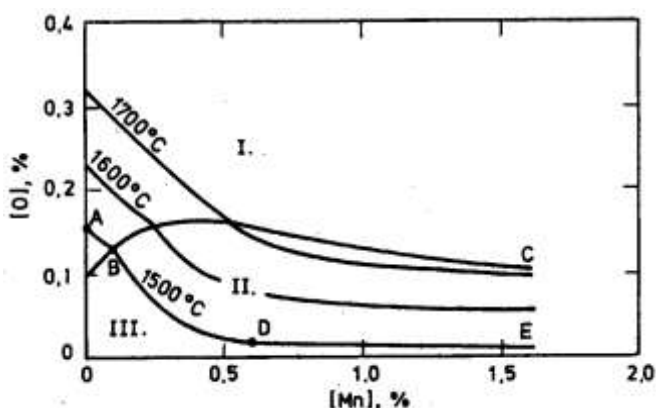
6.36. ábra A (FeO)-(MnO) egyensúlyi diagramja

A Mn-t gazdaságossági okokból sohasem színfém, hanem FeMn formájában használják. A FeMn viszont – a ferroötvözetgyártás módjától függően kisebb-nagyobb mértékben – mindig tartalmaz

bizonyos mennyiségű C-t is, ezért a dezoxidáláshoz hozagolt FeMn-nál a Mn+C-nal végzett dezoxidációval kell számolnunk. A 6.38. ábra a Mn-tartalom hatását mutatja a karbon- és oxigéntartalmú acélok dezoxidálására.

A hiperbolikus görbe a $[C, \%] \cdot [O, \%]$ szorzat értékének felel meg $p_{CO}=10^5$ és $T=1600$ °C esetére, míg a különböző Mn-tartalmakkal jelzett vízszintes egyenesek az ugyancsak 1600 °C-on Mn-dezoxidálással elérhető oxigénértékeket mutatják. Ha pl. r_1 összetételű olvadék dermed meg, akkor nem az annak megfelelő oxigéntartalommal fejeződik be a dermedés [6.18], hanem pl. 0,1% Mn-tartalom esetén a b-c mentén vas(II)-mangán(II)-oxid válik ki, s a c ponton fejeződik be a dermedés, jóval kisebb oxigénértékekkel, mintha csak a karbon dezoxidálna, s Mn nem is volna jelen. A Mn hatása tehát főleg abból származik, hogy a folyékony vas(II)-oxid fázis MnO-dal keverékfázis formájában már kisebb oxigéntartalmaknál is kiválik, és ezáltal nő a C dezoxidálóképessége is nő, hiszen ez esetben ugyanazon oxigénmennyiség lekötéséhez kevesebb Mn szükséges.

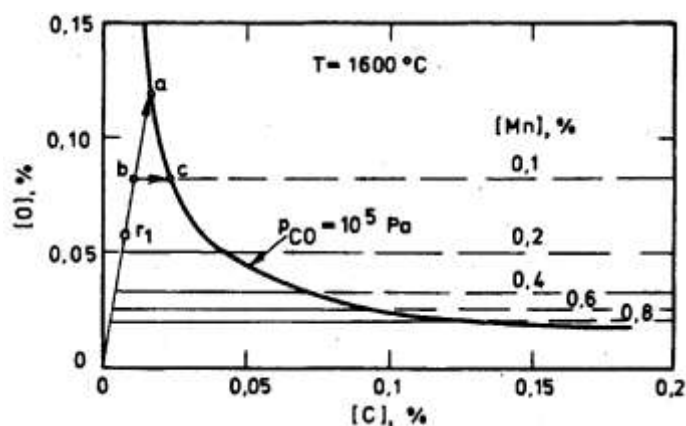
A Si önmagában is erőteljesebb dezoxidálóelem, mint a Mn, ezért hozagolására a Mn után vagy azzal egyidejűleg kerülhet sor. A Fe-Si-O rendszerben a Si mennyisége, valamint a hőmérséklet függvényében (6.39. ábra) vagy folyékony vasszilikát vagy szilárd SiO₂ vagy (>1690 °C-on) folyékony SiO₂ képződik. A dezoxidáció hatékonyságának (a 6.40. ábra szerint) a Si-tartalom növelése mellett a hőmérséklet csökkenése kedvez.



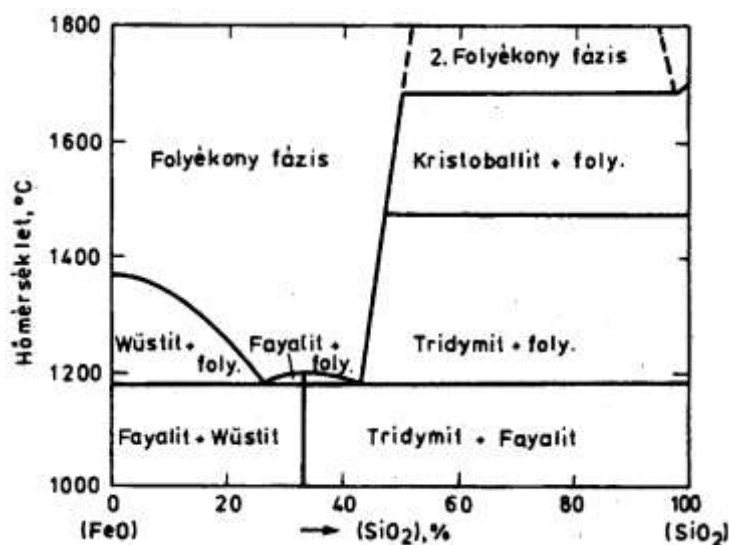
6.37.ábra Az acélfürdő oxigéntartalmának változása a mangántartalom függvényében, különböző hőmérsékleteken

6.14. táblázat A fürdőben oldott oxigénmennyiség %-os értékei a Mn-tartalom függvényében különböző szerzők mérései alapján 1600, ill. 1550 °C-on

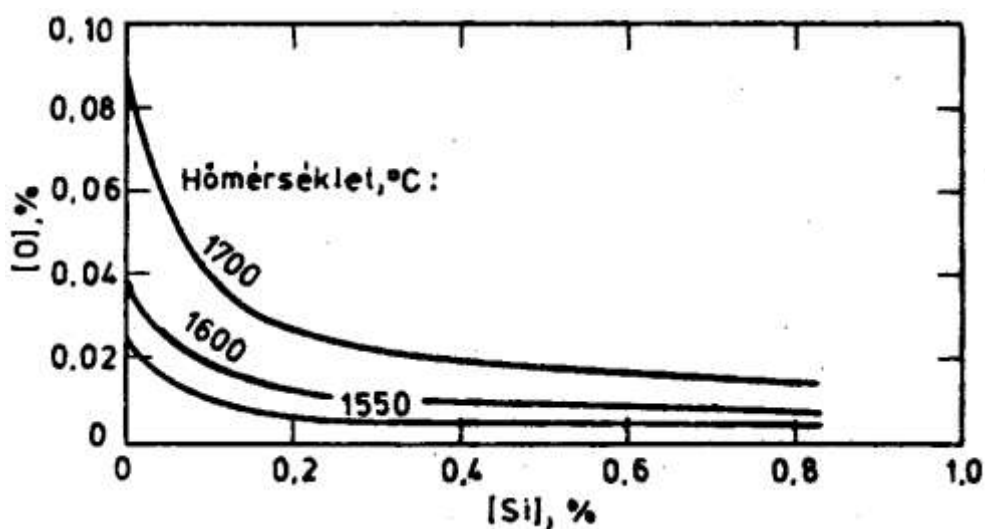
Szerzők	T, °C	Mn, %							
		0,3	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
W.A.Fischer-	1600	0,12	0,103	0,077	0,062	0,051	0,044	0,038	0,034
H.L.Fleischer	1550	0,08	0,065	0,048	0,037	0,031	0,027	0,023	0,021
B.Schürmann-	1600	0,12	0,094	0,067	0,053	0,042	-	-	-
P.Hadijsaroso- O.Peter	1550	0,066	0,05	0,038	0,027	0,022	-	-	-
V.P.Luzgin-	1600	0,082	0,065	0,053	0,04	0,033	0,027	0,024	0,021
A.Viskarjev- J.Javojzkij	1550	0,056	0,045	0,037	0,028	0,023	0,019	0,016	0,015



6.38.ábra A mangántartalom hatása az oxigén- és karbontartalmú fürdő dezoxidációjára

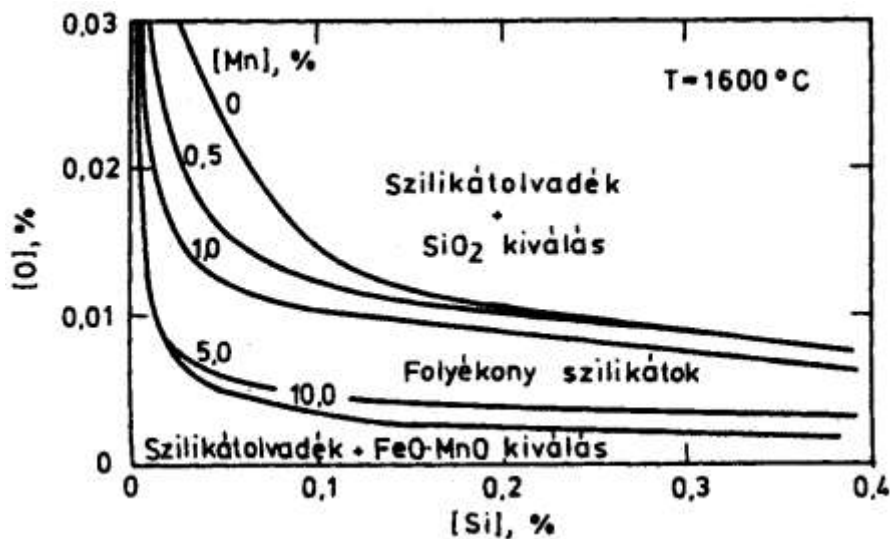


6.39.ábra A (FeO)-(SiO₂) egyensúlyi diagramja



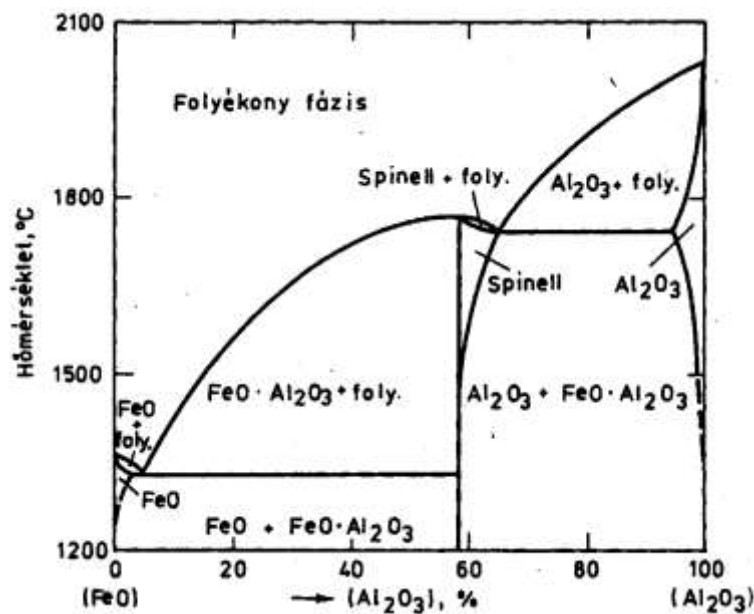
6.40.ábra A szilíciumtartalom hatása a fürdő oxigéntartalmára, különböző hőmérsékleten

A 6.40. ábra karbon és mangánmentes fürdőre vonatkozik, de mert a Si-ot C és Mn-tartalmú fürdőbe adagolják, ezért a 6.40. ábrához képest a Si dezoxidálóképessége nő. Ez annak tudható be, hogy a Mn részben a FeO-dal, részben a SiO₂-dal keverékkristályokat alkot, csökken a termék aktivitása, s ha a D_{Si} állandó, akkor ezáltal a dezoxidációs termékek aktivitásának csökkenésével egyidejűleg az oxigénkoncentrációnak is csökkennie kell. T.Turkdogan [6.14] vizsgálatai szerint a Mn-tartalom hatása a Si dezoxidálóképességére főleg kisebb Si-tartalom mellett jelentkezik. Vizsgálataik eredményeit a 6.41. ábra szemlélteti.



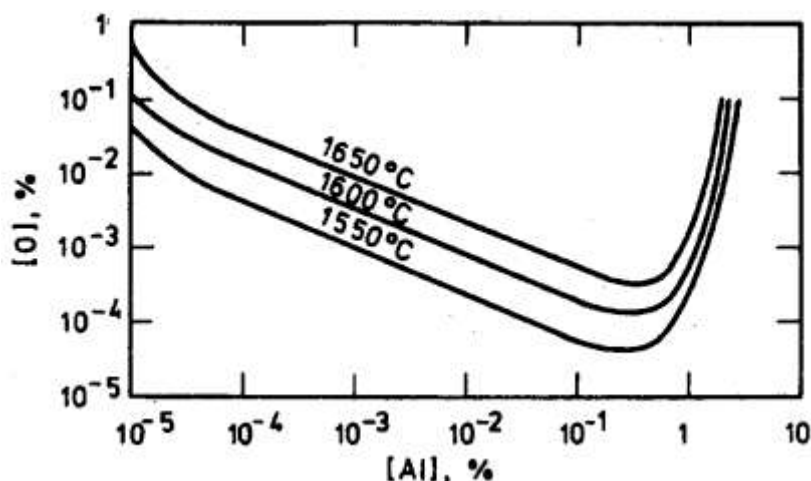
6.41.ábra A szilíciumtartalom hatása a fürdő oxigéntartalmára 1600 °C-on, a mangántartalom függvényében

Alumíniumot adagolva oxigéntartalmú fürdőbe, a 6.42. ábra szerinti zárványösszetételekhez juthatunk. Kevesebb Al hozagolásakor ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) spinell képződik, míg nagyobb $[\text{Al}]/[\text{O}]$ arány mellett timföld (α -korund) képződik.

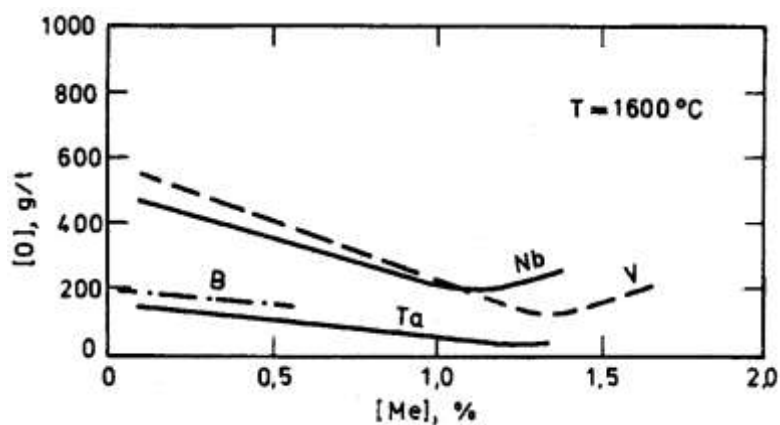


6.42.ábra Az (FeO) - (Al_2O_3) egyensúlyi diagramja

A gyakorlatban az alumínium adagolásával tiszta alumíniumoxid képződését segítik elő. Igen hatásos dezoxidálóelem, hiszen amint azt a 6.43. ábra mutatja, pl. 1600 °C-on már 0,01 Al is 10 g/t értékre tudja leszállítani a fürdőben oldott oxigént. A dezoxidáció annál erőteljesebb, minél alacsonyabb a hőmérséklet. Tekintettel arra, hogy az alumínium-oxid képződés nagy negatív normál szabadentalpia-változással jár, a dezoxidáció igen gyorsan végbemegy; s legtöbbször a keletkező dezoxidációs termék eltávolítására is lehetőség nyílik.



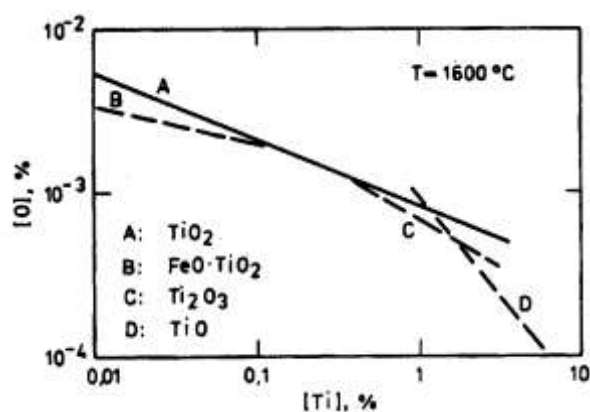
6.43.ábra A fürdő oxigéntartalmának változása az alumíniumtartalom függvényében, különböző hőmérsékleteken



6.44.ábra A Nb, Ta, B és V hatása a fürdő oxigéntartalmára, 1600 °C-on

A 6.30. ábra szerint a Cr, mint önálló dezoxidálóelem, nem jöhet számításba, hiszen nagyon gyenge a dezoxidáló képessége. Nagyobb krómtartalmú acélokban kismértékben befolyásolja a dezoxidációt, s ezzel részben növeli a dezoxidálás céljából adagolt anyag hatását.

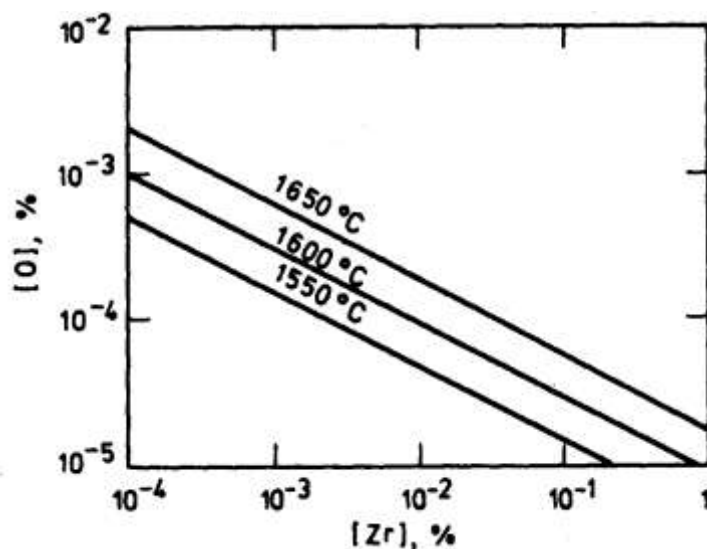
A Mo a Ta és a B oxigénhez való affinitása kevésbé jelentős (6.44. ábra), a Si-hoz és Al-hoz képest a V dezoxidációs hatása sem számottevő, ezért elsősorban akkor adagolják őket, ha mikroötvözők vagy ötvözők.



6.45. ábra A Ti hatása a fürdő oxigéntartalmára, 1600°C-on

Igen hatásos dezoxidálóelem viszont a Ti és a Zr. Amint azt a 6.45. ábra mutatja, a Ti dezoxidációs terméke legvalószínűbben a TiO_2 , de a Ti-tartalomtól függően lehet Ti_2O_3 , TiO , vagy FeO . TiO_2 is, sőt újabban a Ti_3O_5 képződését is feltételezik. Bármelyik oxid is képződik, az bizonyos, hogy a Ti igen hatékony dezoxidálóelem. Már 0,01-nyi Ti is 60-70 g/t értékre csökkenti a vasban oldott oxigén mennyiségét, tehát az Al-hoz hasonlóan önálló dezoxidálóelemként is alkalmazhatják, de gyakori komponense a különféle komplex dezoxidáló- szereknek is.

A Zr legvalószínűbb oxidja a ZrO_2 . Oxidképződése a 6.12. táblázatban foglalt összefüggések szerint nagy negatív normál szabadentalpia-változással jár, amely jelzi, hogy a Zr hatásos dezoxidálóelem. Buzek és Hutla vizsgálatai [6.19] szerint (6.46. ábra) már 0,01-nyi Zr is néhány g/t értékre csökkenti a vasban oldott oxigént. Jobb dezoxidálóképességű, mint az Al vagy a Ti. Figyelembe kell azonban venni, hogy a Zr erőteljes nitrid- és szulfidképző is, így hatása megoszlik a dezoxidáció, a kén-telenítés és a nitrogénlekötés között. A gyakorlatban a Zr-t nem önálló dezoxidálóelemként, hanem főleg Si-mal, Al-mal együttesen, komplex dezoxidálószer formájában használják.



6.46. ábra A Zr hatása a fürdő oxigéntartalmára, különböző hőmérsékleteken

Az alkáli földfémek közül a berillium, magnézium, kalcium, stroncium és bárium – amint azt a 6.15. táblázat szemlélteti – igen stabil oxidokat képez, oxidképződésük negatívabb normál szabadentalpia-változással jár, mint pl. az Al_2O_3 képződése. A Be és részben a Ba kivételével a földfémek az acélgéártás hőmérsékletén elgőzölögnek, ezért rendszerint csak komplex dezoxidálószerke komponenseiként használják őket. Leggyakoribb a Ca-nak Si-mal vagy Al-mal ötvözött komplexe.

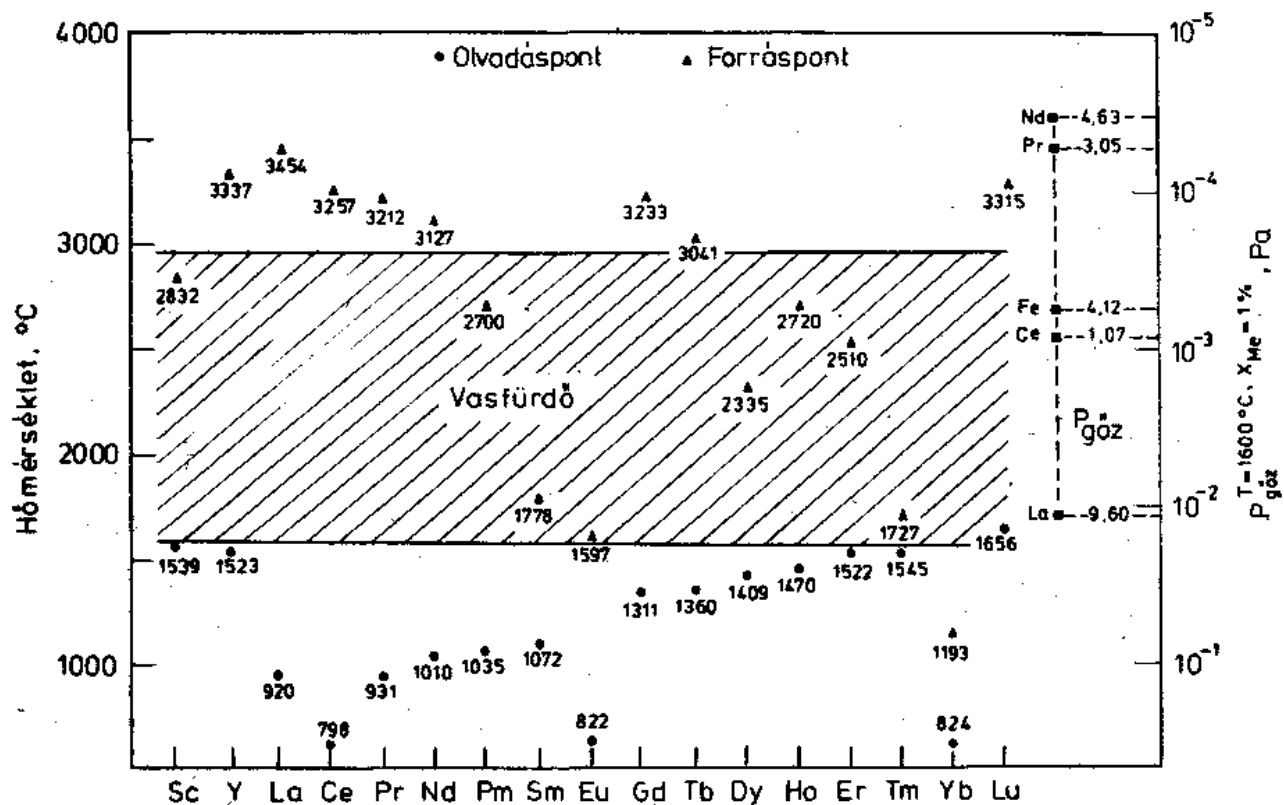
A ritkaföldfémek kiváló dezoxidáló hatása az utóbbi évtizedben vált ismeretessé. Az elmúlt évek során számos szerző kísérleti úton vizsgálta a legfontosabb ritkaföldfém-oxidok képződését kísérő normál szabadentalpia-változások értékeit [6.20-6.21], s noha jelentősek az eltérések, abban minden szerző egyetért, hogy a Ce, La, Pr, Nd és Y oxidációja nagy negatív normál szabadentalpia-változás mellett, már szobahőmérsékleten is végbemehet. A 6.47. ábráról az alábbiak olvashatók le.

- A ritkaföldfémek elsődleges jelentősége az erőteljes dezoxidálóképesség. A CaO képződése ugyan kb. 1500 °C-ig még a ritkaföldfém-oxidokhoz képest is negatívabb normálpotenciájú, de a kicsapásos dezoxidáció magasabb hőmérséklet-intervallumában a fém Ca jelentős része azelőtt elgőzölög, mielőtt hatását kifejthetné. Ezzel szemben a ritkaföldfémek általános tulajdonsága, hogy az olvadáspont ugyan a vas olvadáspontja alatt van, de a forráspont kedvezően magas, így önálló dezoxidálóelemnek is – lényeges gőzölögési veszteség nélkül – kiválóan alkalmasak.

- A C, mint dezoxidálóelem csak $p_{\text{CO}} < 10^3$ Pa nyomáson éri el 1500-1600 °C-on a Ce-hoz hasonló dezoxidálóképességet, ha CeO_2 képződik, és $p_{\text{CO}} < 10$ Pa nyomáson, ha Ce_2O_3 képződik.

6.16. táblázat. Az Al-, Be-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba - oxid képződésének normál szabadentalpia-változása különböző hőmérsékleteken

Az elem				Oxid	ΔG° , kJ.mól ⁻¹				
Neve	olvadáspontja [°C]	forráspontja [°C]	gőznyomása 1600°C-on Pa		1440°C	1500°C	1600°C	1700°C	1800°C
Alumínium (Al)	660	2467		3/2 Al ₂ O ₃	-757,8	-736,8	-715,9	-695,0	-574,1
Berillium (Be)	1282	2477	260	2 BeO	-875,0	-854,1	-873,4	816,4	-799,7
Magnézium (Mg)	650	1117	23.10 ⁵	2 MgO	-778,7	-732,7	-695,0	-633,1	-611,3
Kalcium (Ca)	850	1492	1,6.10 ⁵	2 CaO	-921,1	-887,6	-849,9	-816,4	-778,7
Stroncium (Sr)	770	1367	3,3.10 ⁵	2 SrO	-849,9	-816,4	-782,9	-749,4	-720,1
Bárium (Ba)	710	1637	0,7.10 ⁵	2 BaO	-795,5	-774,6	-757,8	-728,5	-695,0



6.47. ábra Ritkaföldfémek olvadás- és forráspontja, ill. a Ce, La, Pr, Nd gőznyomásértékei 1600 °C-on

Már századszázaléknyi ritkaföldfém is g/t nagyságrendűre csökkenti az acélfürdő oxigéntartalmát. Ez tapasztalatok szerint annak ellenére is előnyös, hogy a La₂O₃ sűrűsége 6,51 g/cm³, a Ce₂O₃-é 6,33 g/cm³, s így az oxidok eltávoztása, salakba kerülése jóval nehezebb, mint pl. a kisebb (3,99 g/cm³) sűrűségű és alacsonyabb olvadáspontú Al₂O₃-é. Előállításuk költséges volta miatt azonban mind ez ideig csupán a Ce-t használják nagyobb mennyiségben, ezt is inkább csak keverékfém formájában. A Ce ma a leghatásosabb dezoxidálóelem, amely az acélgártás rendelkezésére áll.

6.4.3. Kicsapásos dezoxidáció komplex dezoxidálószerekkel

A dezoxidáció egyensúlyi állandójából, a

$$K_D = \frac{a_{\text{Me}_x\text{O}_y}}{a_{\text{Me}}^x \cdot a_{\text{O}}^y}$$

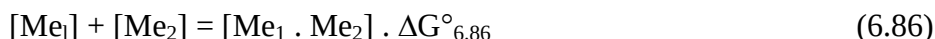
kifejezésből következtethető, hogy az oldott oxigén mennyiségének csökkentésére a felhasznált dezoxidálóelem mennyiségének növelésén túlmenően is lehetőségünk van, ha bonyolultabb összetételű oxidzárványok keletkeznek. Ekkor ugyanis

$$a_{\text{Me}_x\text{O}_y} \leq 1, \text{ s ha } a_{D_{\text{Me}}} = 1/K_D$$

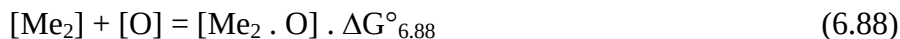
állandó, akkor a dezoxidációs termék aktivitásának csökkenése az oldott oxigén mennyiségének csökkenésével jár. Az egyes dezoxidálóelemek dezoxidálóképessége nő, ha egyidejűleg komplex dezoxidálószert formájában hozagoljuk. Komplex dezoxidálószerek alkalmazásakor a dezoxidációs termékek konzisztenciája is kedvezőbb lehet, kisebb olvadáspontú, könnyebben eltávozó, kevésbé káros tulajdonságokat okozó zárványok jöhetnek létre.

Javojcszkij vizsgálatai szerint [6.22] két vagy többalkotós (két vagy több dezoxidálóelemet tartalmazó) komplex dezoxidálószerek alkalmazásakor az acélfürdőben az alábbi folyamatok játszódhatnak le.

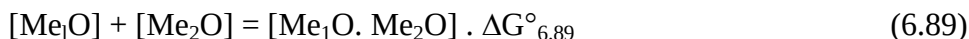
- A komplex dezoxidálószert alkotó elemek ($[\text{Me}_1]$, $[\text{Me}_2]$) egymással fémvegyületet alkotnak:



- A komplex dezoxidálószert elemei oxidálódnak:



- két elem oxidjából kémiai vegyület képződik:



Feltételezve, hogy a komplex dezoxidálószert elemek közül Me_1 a gyengébb dezoxidálóelem (azaz $\Delta G^\circ_{6.88} < \Delta G^\circ_{6.89}$), a komplex dezoxidálószert alkalmazása termodinamikai szempontból akkor előnyös; ha

$$\Delta G^\circ_{6.87} + \Delta G^\circ_{6.89} < \Delta G^\circ_{6.86},$$

azaz a dezoxidálószert dezoxidálóképessége erősebb az alkotói közül legerősebb dezoxidálóelem dezoxidációs képességénél (pl. $\text{Si}+\text{Mn}$, $\text{Al}+\text{Mn}$ stb.).

Ha

$$\Delta G^\circ_{6.87} + \Delta G^\circ_{6.89} > \Delta G^\circ_{6.86},$$

(pl. $\text{Si}+\text{Cr}$, $\text{Si}+\text{V}$, $\text{Si}+\text{Nb}$ stb.) akkor a gyengébb dezoxidálóelem olymértékben csökkenti az erősebb dezoxidálóelem dezoxidálóképességét, hogy a dezoxidálószert dezoxidálóképessége kisebb lesz az erősebb dezoxidálóelem dezoxidálóképességénél.

Egyenlőség esetén

$$\Delta G^\circ_{6.87} + \Delta G^\circ_{6.89} = \Delta G^\circ_{6.86},$$

azaz a komplex dezoxidálószert termodinamikailag egyenértékű hatást fejt ki a benne levő legerősebb dezoxidálóelemmel (pl. $\text{Si}+\text{Al}$, $\text{Si}+\text{Ti}$ stb.). Hozagolásuk mégis sok esetben előnyös lehet kinetikailag, hiszen pl. a SiAl adagolásakor az Al_2O_3 -hoz képest kisebb olvadáspontú zárványok képződnek.

désére van remény. Külön említésre méltó a komplex dezoxidálószer szerepe, ha komponensei között olyan kiváló dezoxidálóelem (pl. Ca) van, amely önmagában elgőzölgési veszély nélkül nem adagolható.

Összetételüket tekintve a komplex dezoxidálószerek három főbb csoportba sorolhatók.

- Egyik csoportba tartoznak azok (6.17. táblázat), melyek a tömegacélgyártásnál használt dezoxidálóelemek (Mn, Si, Al, Ti, Zr stb.) keverékeiből állnak, s nem is a dezoxidációs képesség növelése az elsődleges feladatuk, hanem a zárványösszetételek kedvezőbbé tétele. Közöttük legfontosabb a szilikomangán (amely a két alapvető ötvöző- és dezoxidálóelemet egyesíti magában) $x\text{FeO} \cdot y\text{MnO} \cdot z\text{SiO}_2$ összetételű, alacsony olvadáspontú termékét ad, ha a Mn:Si aránya (4-7);
- Külön csoportba sorolhatók a Ca-bázisú, vagy legalábbis Ca-tartalmú dezoxidálószerek (6.18. táblázat). A Ca ugyan igen erős dezoxidálóelem, a CaO képződési normái szabadentalpia-változásának értéke negatívabb, mint a ZrO_2 -é vagy az. Al_2O_3 -é, önálló dezoxidálóelemként mégsem hasznosítható. Oldékonysága az acélfürdőben kicsi ($\sim 6 \cdot 10^{-5} \%$), gőztenziója nagy, emiatt az adagolt Ca egy része még azelőtt elgőzölög, mielőbb a heterogén reakció a Ca és a fürdőben oldott oxigén között végbemenne. Ötvözetben, komplex dezoxidálószerként hozagolva viszont részint kiváló dezoxidációs képessége is érvényre jut, részint a zárványösszetételt módosítja; főleg az alumínium-oxidokat, alumínium-szilikátokat köti meg kalcium-aluminát, kalcium-alumínium-szilikát alakjában.
- A komplex dezoxidálószerek harmadik csoportját alkotják a ritkaföldfém-tartalmú anyagok (6.19. táblázat). A legkiválóbb dezoxidációs képességgel rendelkeznek, sőt a fürdőben korábban keletkezett SiO_2 , Al_2O_3 esetleg Zr_2O_3 részbeni elbontására is alkalmasak.

Mindhárom csoportra érvényes, hogy elemeik csak a végdezoxidáció során, azaz a dezoxidálóelemekkel lépcsőzetesen és fokozatosan elődezoxidált fürdőbe adagolhatók, üzemenként, adagonként s acélminőségként változó módon és mértékben.

6.17. táblázat Legfontosabb Ca-menteskomplex dezoxidálószerek összetételei

Dezoxidálószer	Mn	Si	Al	Ti	Cr	Ni	V	Nb+Ta	B	Zr
SiMn	55-60	12-20								
Simanal	18-22	18-22	18-20	1,2-1,4						
Silvez		~45	~7				~7			~7
SiCr		40-50			35-40					
SiZr		55-60								25-30
Feralsit		~35	35-40	1-2						
SiAlZr		36-39	7-9		36-39					
MnTi										
MnTiAl	30-35		25-30	18-25						
AlSiTi	~0,3	35-37	48-50	2-2,5						
NiTiAl		~4	10-25	18-22		50-60				
TiAlNbTa			35-40	46-50				10-15		
TiAlMnNi	~8		~18	43-48		~25				
MnB	~75	~1							~17	

6.18. táblázat Legfontosabb Ca-tartalmú komplex dezoxidálószerek összetételei, %-ban

Dezoxidálószer	Ca	Si	Mn	Al	Ti	Mg	Zr	Ba	Fe	Sr
CaSi	20-30	70-80								
CaAl	25-30	~1		65-70						
CaSiMn	13-17	45-50	10-14							
CaSiAl	13-17	45-50		10-14						

CaSiZr	8-12	60-70					10-20			
CaSiMg	26-29	52-54				10-12				
CaSiMnAl	15-20	21-45	5-10	15-20						
CaSiMnZr	8-12	50-60	10-12				8-10			
CaBaSi	15-20	50-60						~18		
CaSrSi	15-20	50-60								
FeCaSi	5-10	70-90							5-15	~16
AlSiCa	18-22	49-51		19-21	0,1-0,2				4-5	
AlSiBaCa	8-15	30-55		17-25				7-12		
AlSiBaMn	-	8-12	~40	~40				3-7		

6.19. táblázat Legfontosabb ritkaföldfém-tartalmu komplex dezoxidáló- szerek összetétele, %-ban

	Ce-os ke- verékfém	Ce-mentes keverékfém	Ce-mentes keverékfém	CaSi-os keverékfém	CaAl-os keverékfém	CaSiAl-os Keverékfém
Cérium	50-55	0,3-0,5	0,1-0,2	}25	}20	}25
Lantán	20-25	5-10	85-90	-	-	-
Praeseodim	4,5-5,5	15-19	3-4	-	-	-
Neodim	15-17	70-75	7-11			
Szamárium				-	-	-
Eurórium	<0,1	<0,1	<0,1	-	-	-
Egyéb rff	<3	<3	<3	~15	~15	5-10
Kalcium	-	-	-	~1	~60	33-40
Alumínium	-	-	-	~40	-	20-25
Szilícium	-	-	-			

6.4.4. Nemfémek zárványok képződése és növekedése

A dezoxidációs reakciók termodinamikai vizsgálatával csak azt dönthetjük el, hogy az adott reakciók bizonyos körülmények között lejátszódhatnak-e vagy sem. Arra a kérdésre, hogy valóban lejátszódnak-e, milyen sebességgel és milyen jelleggel, a reakciókinetikai vizsgálatok adnak választ. A dezoxidáció terméke ugyanis új fázis (az ún. endogén zárvány), amelynek létrejöttét gátolhatják mindazok a kinetikai tényezők, amelyek homogén vagy heterogén csíra képződésekor hatnak.

Reakciókinetikai szempontból a zárványképződésnek két fontos részfolyamatát különböztetjük meg:

- a zárványcsírák képződése
- a zárványok növekedése.

Mindkét részfolyamatnak fontos része a diffúzió, tekintettel arra, hogy a zárványképződés a képződés környezésében jelentős koncentrációváltozással jár együtt.

(A külső eredetű, ún. exogén zárványok képződésével nem foglalkozunk részleteiben, ezek nem a gyártás metallurgiai velejárói, külső forrásokból – pl. hozaganyagokból, a kemencebélésből, a csapolócsatornákból, az öntőszerelvényekből – kerülnek be a fürdőbe, s méreteik alapján viszonylag hamar el is távoznak onnan).

A nemfémek zárványok képződése a homogén csíráképződés mechanizmusával valószínűtlen. Bogdandy és tsai [6.23] vizsgálata szerint stabil homogén csíra kialakulásához erősen túltelített rendszer szükséges:

$$\alpha_t = D_{Me} / D_{Me, t} \quad (6.90)$$

ahol

- α_t a tútelítettségi fok,
 D_{Me} az Me dezoxidációs képessége,
 $D_{Me, t}$ a tútelített oldatra vonatkozó dezoxidálóképesség.

A klasszikus csíráképződés elmélete alapján ki lehet számítani a zárványképződés megindulásához szükséges kritikus tútelítettségi fokot [6.8]. A számított és mért kritikus tútelítettségi fokok között azonban gyakran jelentős eltérések adódnak, elsősorban a felületi feszültségekre vonatkozó hiányos ismereteink miatt. Az biztos, hogy a felületi feszültséget csökkentő anyagok (pl. Mn, S) csökkentik a szükséges tútelítési fokot, s így megkönnyítik a csíráképződést. Ezzel együtt is – az eddigi vizsgálatok szerint – csupán az Al és Zr oxidja képződhet homogén csíráként, a többi zárvány az olvadéokban jelenlevő saját vagy idegen fajtájú részecskéken heterogén csíráként alakulhat ki.

A heterogén csíráképződésről – bonyolultsága miatt – még kevesebbet tudunk, mint a homogén csíráképződésről. Az biztos, hogy a heterogén csírák képződéséhez szükséges tútelítettségi fok lényegesen kisebb, mint a homogén csíráképződés esetén, értékükre viszont igen kevés adat található.

A csírák részben diffúzió révén a környező anyagból, részben a zárványok összetapadása révén növekednek. Méreteik növekedésével a fürdő és a zárványok sűrűségkülönbségének (6.20. táblázat) megfelelően felúsznak.

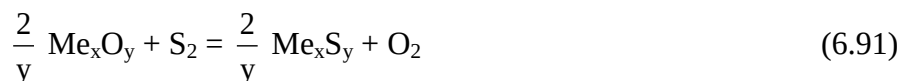
6.20. táblázat Néhány fontosabb dezoxidációs termék olvadáspontja és sűrűsége

Dezoxidáció termék	Olvadáspont °C	Sűrűség g/cm ³
MnO	1785	5,2
MnO.SiO ₂	1270	3,6
2 MnO.SiO ₂	1360	4,0
FeO	1369	5,9
2 FeO.SiO ₂	1330	4,4
2 Fe(Mn)O.SiO ₂	1250	4,0
SiO ₂	1713	2,3
Al ₂ O ₃	2050	3,8
3 Al ₂ O ₃ .SiO ₂	1900	3,0
CaO.Fe ₂ O ₃	1216	4,7
Cr ₂ O ₃	2277	5,0
MgO	2800	5,5
TiO ₂	1825	4,2
CeO ₂	2600	-
ZrO ₂	2700	5,75

A felúszással viszont csökken az acélfürdőben maradó csírák száma, s ez lassítja a további zárványkiválást. Igaz ugyan, hogy a csapolást követően a fürdő hűlésével az oldékonysági szorzatok értéke csökken (ami önmagában a tútelítettség növekedését eredményezi), de a további zárványkiválás a kevés csíra miatt egyre nehezebbé válik. Az acél oxigénben egyre tútelítettebbé válik; tútelített a folyékony állapotra vonatkoztatva is, még inkább a szilárd állapotra. Ezzel egyidejűleg – a dermedés során – az acél a kénre is tútelítetté válik, s az oxidzárványok képződését követően megteremtődnek a szulfidzárványok kiválásának feltételei is. A szulfidzárványok kiválása tehát általában csak akkor indul meg, amikor az oxigén jelentős része már oxidzárványokhoz kötődött. Az oxidzárványokhoz szulfidok kapcsolódhatnak. Ezt támasztják alá azok a megfigyelések, amelyek szerint a

szulfidzárványok jelentős részében megtalálható az oxid mag, másrészt a szulfidzárványok elosztását nem a kéntartalom, hanem az oxigéntartalom, ill. az oxidzárványok elhelyezkedése szabja meg. Erősen dezoxidált acélokban természetesen sor kerülhet a MnS-zárványok homogén kiválására is, hiszen a dermedés legvégén – a korábbi oxidkiválás következtében – a dendritközi olvadék kén túltelítettsége nagyobb lehet mint oxigén túltelítettsége. Az esetek többségében azonban nem ez a valószínű, hanem inkább az, hogy a kén az oxidzárványok körül szulfidburokként jelenik meg. A szulfidburok kialakulásának valószínűsége, ill. a szulfidburok vastagsága az acél [O]/[S]-tartalmának csökkenésével növekszik.

A komplex zárványok képződése termodinamikai alapokon is könnyen magyarázható. Az oxid-, ill. szulfidképződés termodinamikai feltételeinek összevetésére felírható



reakció

$$\Delta G_{6.91}^{\text{O}} = \frac{2}{y} \cdot (\Delta G_{\text{Me}_x\text{S}_y}^{\text{O}} - \Delta G_{\text{Me}_x\text{O}_y}^{\text{O}})$$

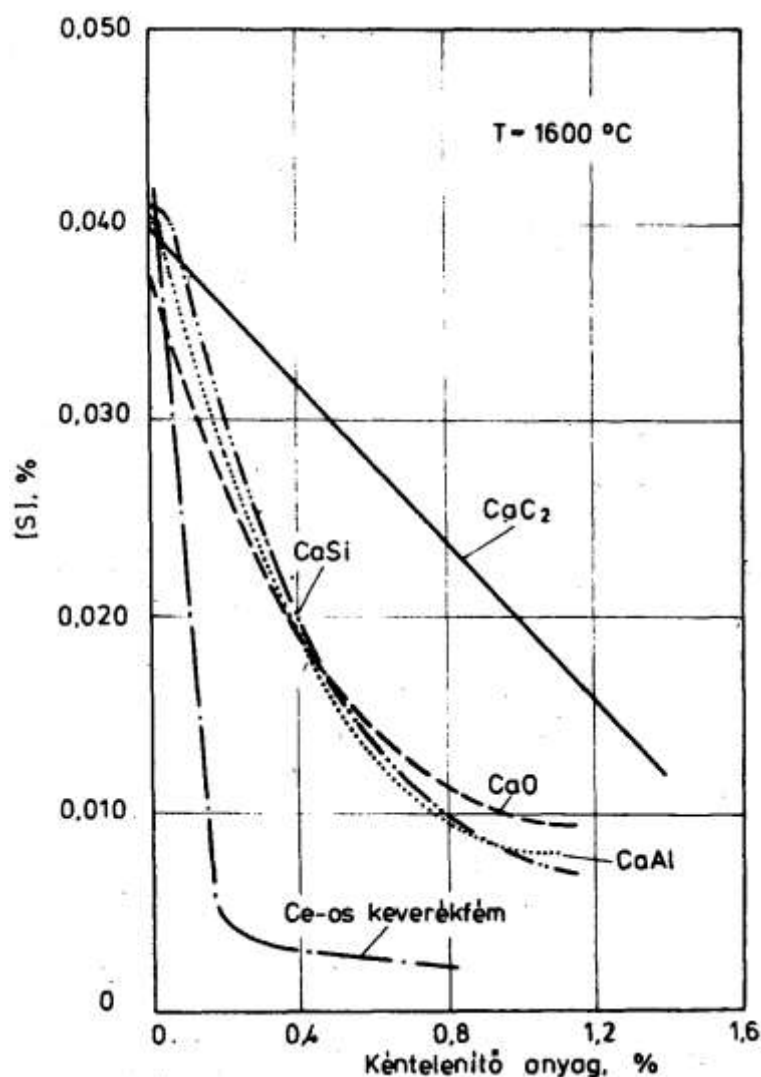
értékei, ugyanis 1600°C-on

Fe-nál	174, 25	kJ/mol O ₂
Mn-nál	172, 33	kJ/mol O ₂
Si-nál	608,80	kJ/mol O ₂
Al-nál	609,81	kJ/mol O ₂
Ca-nál	128,24	kJ/mol O ₂ , stb.

azaz a vashoz (mint alapfémhez) viszonyított vegyrokonság-különbség a feltüntetett fontosabb elemek közül csak a Ca-nál és a Mn-nál ad kéntelenítésre lehetőséget. A számadatok eltéréséből viszont nyilvánvaló, hogy – ritkaföldfém- és Ca-mentes fürdőben – a MnS kiválása is csak akkor indulhat meg, amikor az oxigéntartalom jelentős része már az oxidzárványokhoz kötődött, azaz erősen dezoxidált a fürdő.

A Ca-tartalmú komplex dezoxidálószerke a gyakorlatban a Mn-énál is kedvezőbb hatásúak, különösképpen akkor, ha porbefűvációs acélkezelés során, neutrális vívőgáz segítségével visszük a fürdőbe.

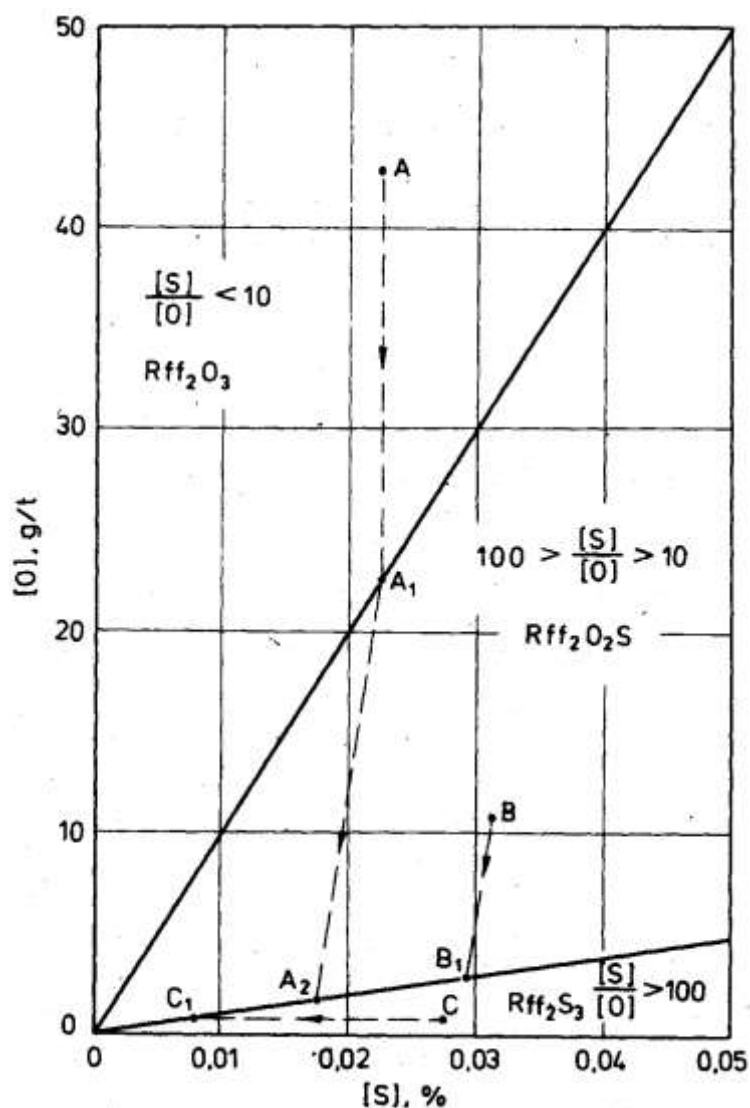
Ez esetben a Ca komplex szulfidok, oxidok és oxiszulfidok képzésére hajlamos, s tipikus zárványforma lesz a kalcium-aluminát. A Ca hatása azonban a ritkaföldfémekével csak akkor lehet egyenértékű (6.48. ábra), ha mennyiség jóval nagyobb.



6.48. ábra Kéntelenítő anyagok hatása 1600 °C-on az acél kéntartalmára

A kalcium-karbiddal, szódával vagy mésszel történő előkéntelenítés mégis célszerű, hiszen így – ritkaföldfém-hozagolás esetén – a ritkaföldfém-felhasználás gazdaságosabb. Csökkentett mennyiségű ritkaföldfém is – ha sikerül a fürdő oxigéntartalmát előzetesen 20 g/t alá csökkenti – gyorsan fejti ki kéntelenítő hatását.

A ritkaföldfémek különlegessége: a Fe-O-S-Rff-rendszerben a ritkaföldfém-oxidok és ritkaföldfém-szulfidok képződésének termodinamikai feltétele megközelítően azonos; ezért a szokásos acélfürdő összetétel mellett az a legvalószínűbb, hogy sem tiszta ritkaföldfém-oxidok, sem tiszta ritkaföldfém-szulfidok nem keletkeznek; hanem gyakorlatilag oxiszulfidok [6.20, 6.21, 6.24]. Ez persze nem zárja ki, hogy ritkaföldfémek adagolásakor a zárványok kiválása ritkaföldfém-oxiddal kezdődjék (6.49. ábra). Lu és McLean [6.20] a ritkaföldfém hozagolása kapcsán az alábbiakat állapítja meg.



6.49. ábra A Fe-O-S-Rff rendszer zárványkiválási diagramja

- Ha $\frac{[S]}{[O]} < 10$,

(pl. A pont), akkor az elsőként képződő fázis Rff_2O_3 . E fázis révén az oxigéntartalom csökken, de ez a kéntartalom szintjére nincs kihatással, amíg az olvadék összetétele az A pontot el nem ért. Ezen a ponton oxiszulfid kezd kiválni, s az olvadék összetétele az oxiszulfid mezőn belül az A_1 - A_2 irányában mozdul el: Az A_2 pontban az oxiszulfid és a szulfid egyszerre válik ki, ha van a rendszerben még. ritkaföldfém.

- Ha

$$100 > \frac{[S]}{[O]} > 10,$$

(pl. B pont), akkor már kezdetben is oxiszulfid válik ki, s az olvadék összetétele a B - B_1 irányban változik; a tiszta ritkaföldfém-szulfid a B_1 pontban jelenik meg.

- Ha

$$\frac{[S]}{[O]} > 100,$$

(pl. C pont), azaz a fürdő jól elődeoxidált, akkor a ritkaföldfém csak a kéntelenítésre használdik el, s a kivált fázis ritkaföldfém-szulfid lesz.

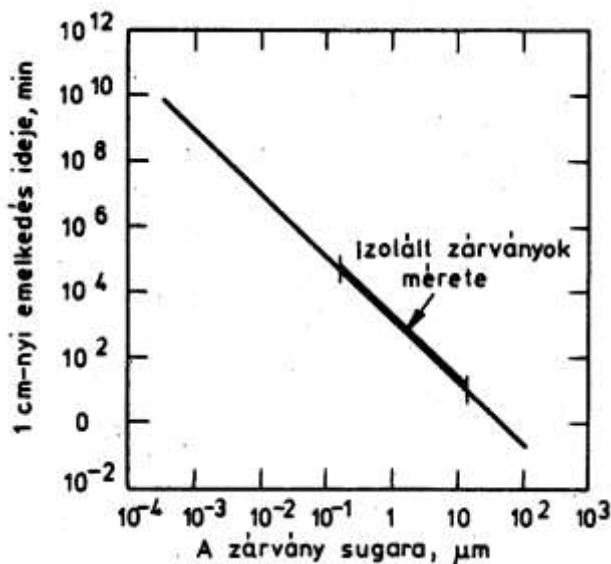
A keletkező zárványok a gyakorlatban azonnal nem különülhetnek el az olvadékból, ezért legtöbbször réteges zárványokkal találkozhatunk, amint az Wilson és Wells [6.25] izolált zárványok mikroanalízisével igazolta. Az előző példánál maradva, ez úgy alakul ki, hogy pl. az A_1 pontban az oxidokra oxiszulfid réteg, az A_2 , ill. a B_1 pontban az oxiszulfidra szulfidréteg rakódhat rá, de a C_1 pontban is a szulfidot oxiszulfid boríthatja be. A ritkaföldfém tehát a réteges zárványok, s még inkább a tiszta, oxiszulfid zárványok képződése révén, kiváló dezoxidáló hatás mellett a szulfidok mennyiségének, alakjának szabályozását is kedvezően befolyásolja. (Az oxiszulfid plasztikusabb, mint az oxid, de kevésbé képlékeny, mint a tiszta szulfid.) Ez is arra utal, hogy a dezoxidáció szerepe nem korlátozódik csupán az oxigéntartalom csökkenésére, hanem az oxigéntartalom csökkentése mellett mindinkább a zárványmorfológia kedvezőbbé tétele a cél.

Akár egyszerű vagy komplex zárvány a kicsapásos dezoxidáció terméke, akár szilárd, folyékony vagy gáz alakú, a folyékony acélban csak kevésbé oldódik, idegen fázisként kiválik a fürdőből. Részecskéik, cseppjeik vagy gázbuborékjaik sűrűsége kisebb az olvad. acélénál, ezért abban felfelé emelkednek a

$$v = \frac{2g}{9} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \Delta\rho \cdot r^2, \text{ cm s}^{-1} \quad (6.92)$$

Stokes-képletből kiszámítható sebességgel. Behelyettesítve a $g = 9,81 \text{ cm.s}^{-2}$ és a folyékony acél viszkozitásának $\eta = 4,2 \dots 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$ adatát, valamint az acélfürdő és a dezoxidáció termékeinek sűrűségkülönbségét $\Delta\rho = 2,5 \dots 5 \text{ g.cm}^{-3}$ értékkel, azt találjuk, hogy az $r = 10^{-1} \dots 10^{-10} \text{ cm}$ méretű lebegő részecskék közül csak az $r > 10 \text{ }\mu\text{m}$ sugarúak emelkednek percnként legalább 1 cm sebességgel (6-50. ábra).

A $10 \text{ }\mu\text{m}$ -nél kisebb méretű zárványok emelkedésének sebessége olyan kicsiny, hogy a gyakorlatban számításba vehető idő alatt nem juthatnak az acélfürdő felszínére. Ezek a nemfémes zárványok túlnyomó arányban az acélban maradnak [6.26].



6.50. ábra A dezoxidációs termékek mérete és emelkedési ideje közötti összefüggés

6.4.5. Diffúziós dezoxidáció

Az acélfürdő oxigéntartalmát nemcsak a [FeO] redukciója útján, hanem az [FeO]-nak salakba való eltávolításával is lehet csökkenteni. Ez utóbbi módszert, amikor a FeO a fürdőből a salakba diffundál át, diffúziós dezoxidációnak nevezzük. A diffúziós dezoxidáció jellemzője, hogy az acélfürdő oxigéntartalmának csökkentése csak az az acélfürdő felszíni rétegére korlátozódik, s a fürdőben emiatt kialakult összetételi különbség is diffúzióval egyenlítődik ki.

A kémiaiilag nem kötött (szabad) vas(II)-oxid a salak és fém közötti egyensúlyi állapot felé törekszik:

$$L_{\text{FeO}} = \frac{[\text{FeO}]}{(\text{FeO})} = \text{állandó}$$

A megoszlás értelmében a FeO-nak a salakban bekövetkező csökkenése maga után vonja a vas(II)-oxidnak a fürdőből a salakba való diffúzióját, hogy az egyensúly ismét beálljon. Következésképpen a (FeO)-redukálásával, ill. a (FeO) megkötésével el lehet érni, hogy az acél [FeO]-tartalma is a kívánt szintre csökkenjen, anélkül, hogy dezoxidálóanyagot adnánk a fürdőbe.

A diffúziós dezoxidációt végezhetjük a kemencében – redukáló salakkal vagy a kemencén kívül – szintetikus salakkal.

A diffúziós dezoxidáció az alábbi egyenletekkel jellemezhető:



Az elektroacélgyártás redukáló periódusában a (FeO) redukciójára speciális dezoxidáló keverékek szolgálnak. Fő alkotó valamilyen karbonhordozó, pl. koks, faszén, grafit, elektródtörmelék vagy kalcium-karbid, emellett még ferroszilíciumot is hozagolnak.

A szintetikus salakkal végzett diffúziós dezoxidáció annyiban különbözik a kemencében végzett diffúziós dezoxidációtól, hogy a salakban levő vas(II)-oxidból a vasat nem redukáljuk vissza az acélfürdőbe, hanem a salak valamelyik fémoxidja köti meg a

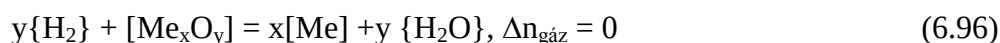


reakció alapján. Gyakorlatban ez egy történik, hogy a salakot előre beöntik az üstbe, majd 5-6 m magasságból gyorsan rácsapolják az acélt, aminek következtében a folyékony fázisok összekeverednek, apró részecskékre bomlanak, s eredményül nagymértékben megnövekszik a salak és az acél érintkező felülete.

A diffúziós dezoxidáció igen előnyös az acél minősége, ill. zárványtartalma szempontjából, hiszen a karbonnal és a karbiddal való dezoxidáció terméke gáznemű és eltávozik a fürdőből. Ez a dezoxidáció azonban mégsem alkalmas az acél teljes dezoxidálására, mert az túl hosszú időt igényelne, és eközben az acél tűzállóanyag-zárványokkal szennyeződne. Ezért a diffúziós dezoxidációt összekapcsolják a kicsapós dezoxidációval.

6.4.6. Dezoxidáció vákuumban

Vákuumot is alkalmazó eljárásoknál olyan dezoxidálóanyagok kerülnek előtérbe, melyek terméke gáz; elszívható, s ezáltal a vákuum hatása a folyamatra nemcsak reakciókinetikailag jelentős, hanem a termodinamikai egyensúly befolyásolása céljából is. Ez azonban csak olyan folyamatokra érvényes, ahol a keletkező és a kiinduló gázállapota termékek móljainak különbsége, $\Delta n_{\text{gáz}} > 0$. A H_2 esetében például:



Miután a (6.96) szerinti folyamat az alapfeltételt nem teljesíti ($\Delta n_{\text{gáz}}=0$), nincs lehetőség arra, hogy nyomással befolyásoljuk a fenti reakció egyensúlyának helyzetét. Kinetikailag viszont indokolt le-

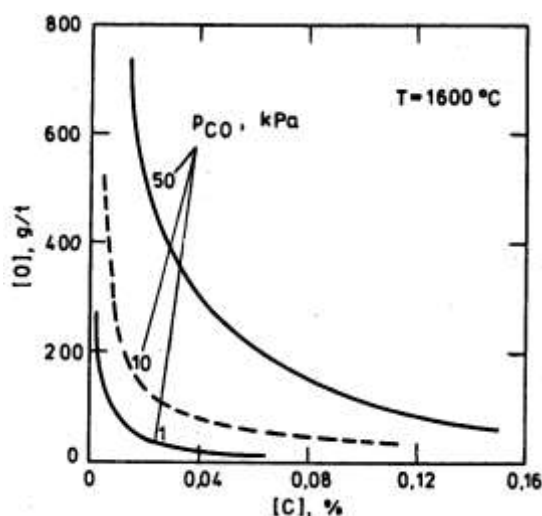
het, s ha a C-nal való túladagolás veszélye fennáll, akkor a H_2 ; mint dezoxidálóanyag előnnyel járhat.

A vákuumnak a dezoxidáció hatékonyságára gyakorolt hatását csak kondenzált vagy illó oxidokat alkotó elemek hasznosítják. Ilyen elem a C:



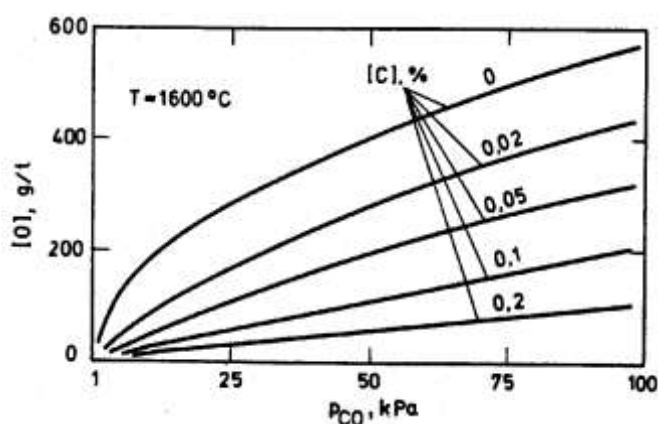
Igen jó dezoxidálóanyag a metán, amellyel Moore [6.4] 1600 °C-on 0,002 % C mellett már 20 g/t oxigént is elért. Ez arra mutat, hogy kihasználható a metán termodinamikai és reakciókinetikai befolyása. A H_2 -hez hasonlóan a metán alkalmazásától is eltekintenek, veszélyessége miatt.

A karbonnal vákuumban végzett dezoxidáció előnye, hogy az egyensúlyi $[C, \%] \cdot [O, \%]$ szorzat értéke nyomás, csökkenésével nagymértékben lecsökken, amint azt a 6.51. ábra szemlélteti.



6.51. ábra A $[C] \cdot [O]$ szorzat értéke különböző p_{CO} nyomásértékeknél

Az ábrából az is látható, hogy ugyanolyan oxigéntartalom kisebb karbontartalmú fűrdőben csak nagyobb vákuummal érhető el.

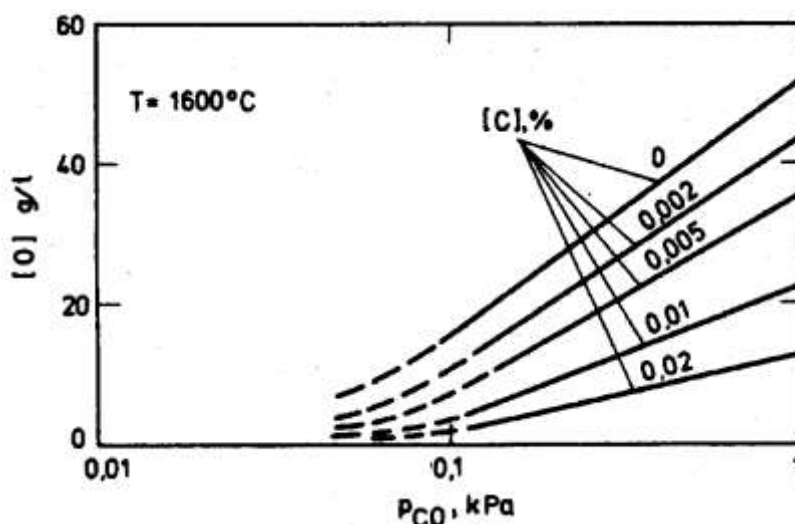


6.52. ábra A vasfűrdő oxigéntartalmának változása a p_{CO} nyomásértékek, valamint az acélban visszamaradó karbontartalom (C_0) függvényében; ($p_{CO} = 1 \dots 100$ kPa)

Az acélban visszamaradó karbon ($[C_0]$) és a p_{CO} hatását az acél oxigéntartalmára Knüppel vizsgálta részletesebben [6.4]. Elméletileg meghatározta, hogy az acél oxigéntartalma:

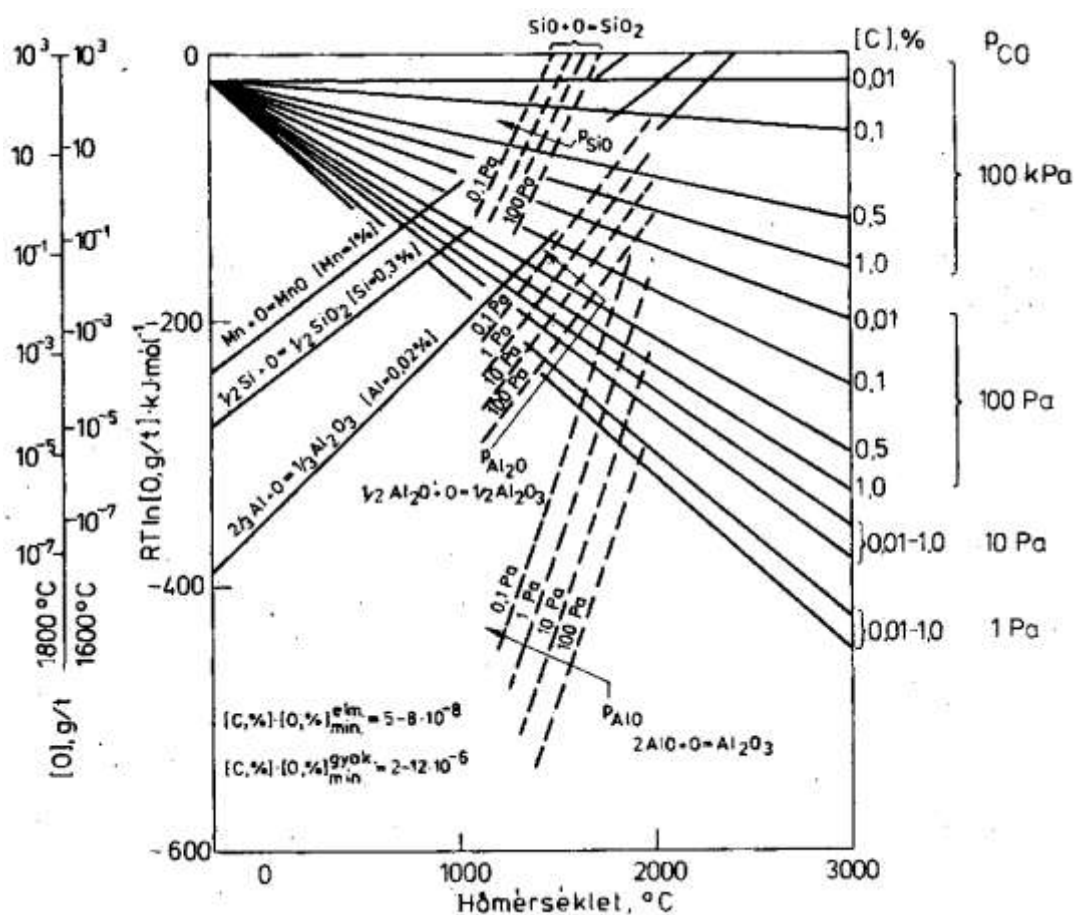
$$[O] = -\frac{2}{3} \cdot [C_0] + \sqrt{\left(\frac{2}{3}\right)^2 \cdot [C_0]^2 + \frac{4}{3} k \cdot p_{CO}} \quad (6.98)$$

egyenlet szerint függ a p_{CO} és a C_0 értékektől. Számításaik eredményeit a 6.52. ábrán 1.. 100 kPa, a 6.53. ábrán 0,01...1 kPa nyomásértékekre vonatkoztatva mutatjuk be. Ezekből az ábrákból is látható, hogy adott karbontartalmú acélfürdőben kisebb oxigéntartalmat csak nagyobb vákuummal érhetünk el, és minél kisebb a vákuumozandó acél karbontartalma, annál nagyobb az egységnyi vákuumnövelés hatására bekövetkező oxigéncsökkenés. A 6.53. ábrából leolvasható, hogy 100 Pa p_{CO} nyomásánál a 0,002 % C-tartalmú acélfürdőben az egyensúlyi oxigénkoncentráció kb. 10 g/t, tehát a $[C, \%] \cdot [O, \%]$ szorzat értéke $2 \cdot 10^{-6}$



6.53. ábra A vasfürdő oxigéntartalmának változása a p_{CO} nyomásértékek, valamint az acélban visszamaradó karbontartalom ($[C]$) függvényében; ($p_{CO} = 0,01 \dots 1$ kPa)

Természetesen az egyensúlyt – idő hiányában – nem lehet elérni. A végső oxigéntartalom az egyensúly megközelítésének mértékétől függ. Az eddigi laboratóriumi vizsgálatok alapján úgy tűnik, hogy a gyakorlatban $2 \sim 12 \cdot 10^{-6}$ a legkisebb elérhető $[C, \%] \cdot [O, \%]$ szorzatérték, melyet ~ 1 Pa nyomás mellett kaphatunk. Ez azt jelenti, hogy 0,002...0,006 % C mellett 10-20 g/t oxigént tartalmazhat az acél. Ennél jobb eredményt ma semmilyen más dezoxidációs módszerrel, semmilyen más dezoxidálóanyaggal elérni nem tudunk.



6.54. ábra Az egyensúlyi oxigéntartalom; ill. az $RT \ln [O, \text{g/t}]$ és a hőmérséklet közötti összefüggés a legfontosabb dezoxidálóelemekkel lejátszódó reakciónál

A 0,01..1,0 % C-tartalmú acélokra (Mn = 1 %, Si = 0,3 %, Cr = 18 %, Al = 0,02 %) vonatkozóan pl. a 6.54. ábrából megállapítható, hogy az acélgártás hőmérsékletén a leggyakoribb dezoxidálószerke oxidjainak képződési oxigénpotenciálja nagyobb, mint a ~ 0,01 %C-t tartalmazó fürdőből képződő szénmonoxid oxigénpotenciálja, $p_{\text{CO}} \sim 100 \text{ Pa}$ nyomásértéknél. Az ábrából az is látható, hogy a fürdő karbontartalmának növekedésével ez a hatás még számottevőbb. Megállapítható tehát, hogy ~100 Pa vákuumban a karbon minden más dezoxidálóelemnél hatásosabb dezoxidálóanyag, s ennél kisebb nyomású vákuumtérben a C még az Al_2O_3 -ból is képes az oxigént elvonni [6.27].

6.5. Az acélok gáztartalma

Bármilyen eljárással is készül az acél, mindig tartalmaz bizonyos mennyiségű oldott gázt. A gáz molekuláinak vagy atomjainak egy része az acél felületén helyezkedik el, a másik része pedig az acél belsejében, az acél atomjai között igyekszik egyenletesen eloszlani.

Az első esetben adszorpcióról, a másodikban pedig abszorpcióról beszélünk. Ebben a fejezetben csak az acélban abszorbeált gázokkal foglalkozunk.

Acélgártás során a gázok közül az oxigén, hidrogén és szénmonoxid játssza a legnagyobb szerepet, amelyek a CO kivételével bizonyos mértékig oldódnak a folyékony acélban. Oldhatóságuk mértékét, körülményeit, az oldhatóság termodinamikai összefüggéseit már a 3.1.4. fejezetben részletesen tárgyaltuk. Az oxigén vagy oxidok, vagy bonyolultabb egyéb zárványok formájában marad a kristályos acélban. Mindezek képződésére és bomlására a 6.4. fejezetben tértünk ki. A következőkben ezért csak azokat a folyamatokat vizsgáljuk, amelyek a folyékony acél hidrogén- és nitrogéntartalmát befolyásolják, ill. döntő mértékben meghatározzák.

6.5.1. Hidrogén az acélban

Az acél hidrogéntartalmának alakulását lényegesen befolyásolják a gyártási körülmények, hiszen a beolvadástól a tuskók teljes megdermedéséig számos lehetőség van a hidrogénfelvételre. Az egyes acélgyártó-eljárások termékeiben általában az alábbi hidrogéntartalom fordul elő [6.2]:

konverteracélban	1,5 . . 2,5 . 10 ⁻⁴ %	
martinacélban	3,5 . . .8,5	"
elektroacélban		
fekete salak alatt	3 . . 5,5	"
fehér salak alatt	4,5 ...8,0	"
vákumozott acél	~ 1	"
vákuumban olvasztott acél	≤ 1	"

A hidrogén káros hatással van az acél tulajdonságira. Az acél megszilárdulása alatt az oldott állapotból kilépő hidrogén hólyagokat, pórusokat okozhat, amelyek sokszor csak mikroszkóp alatt vehetők észre, mégis csökkentik az acél szilárdságát és rontják szívósságát.

Az acél hidrogéntartalma döntő mértékben függ a folyékony acéllal érintkező anyagok nedvességtartalmától. Az újonnan falazott kemence belésében, a kátrányos magnezitben és dolomitban, az eléggé ki nem szárított csapolócsatornában, az öntőüst és az öntőszerelvények falazatainak masszájában; a rozsdás betétben, a salakképző anyagokban, különösen az égetett mészben, a ferroötvözetekben; az őrölt karbonhordozó anyagokban, a kokillamázban, a fűtőanyagokban és a kemence gázterében mindenkor van több-kevesebb nedvesség. A felsorolt anyagok nedvességtartalmából az acélgyártás hőmérsékletén vízgőz keletkezik, amelyből – a folyékony acéllal való reakcióban – két úton is a hidrogénoldhatóság mértékéig az acél hidrogént vesz fel.

– A vízgőz a



reakció alapján is reagálhat a fürdővel. A reakció normál szabadentalpia-változása:

$$\Delta G^0_{6.99} = 198\,789 + 3,06\,T, \text{ J.mól}^{-1} \quad (6.99a)$$

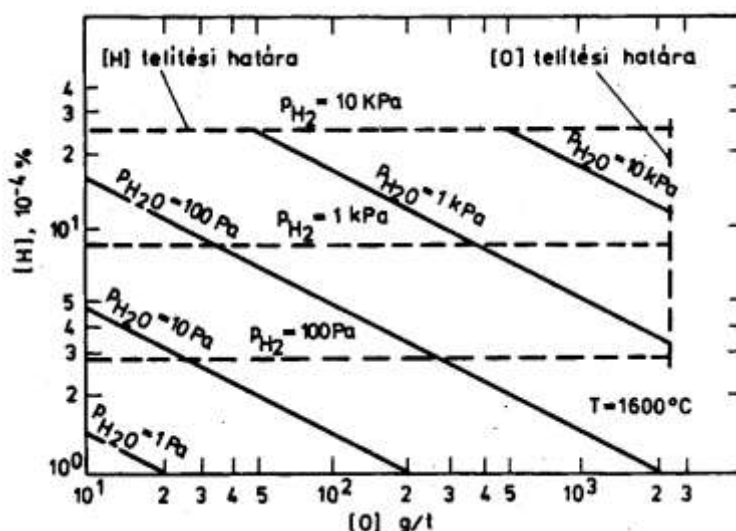
Az egyensúlyi állandó

$$\lg K_{6.99} = \lg \frac{[H]^2 \cdot [O]}{P_{H_2O}} = -\frac{10378}{T} - 0,16 \quad (6.99b)$$

A K értéke 1600°C-on 2,10⁻⁶, s ebből az egyensúlyi hidrogéntartalom:

$$[H, \%] = 1,41 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{[O, \%]}} \quad (6.100)$$

A (6.100) összefüggést ábrázolja a 6.55. ábra, amely az acél oxigéntartalma, valamint a gázter vízgőztartalma függvényében mutatja az acélban oldódó hidrogén mennyiségét.



6.55. ábra Az oxigén- és hidrogéntartalom összefüggése a gáztérben levő vízgőz különböző parciális nyomása mellett

- A folyékony acél hidrogéntartalma zömében nem az elemi állapotú hidrogén oldódása, hanem a



$$\lg K_{6.101} = \lg \frac{[\text{FeO}] \cdot [\text{H}]^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = -\frac{10738}{T} + 0,49 \quad (6.101a)$$

amely ugyancsak tiszta vasra érvényes, de közelítő számításokhoz acélra is jó. Acélra is érvényes az a megállapítás, hogy állandó hőmérsékleten a gőznyomás növekedésével az acél egyensúlyi oxigén- és hidrogéntartalma növekszik. A gyakorlat bizonyítja, hogy ha a gáztér nagy felületen érintkezik az acélfürdővel, továbbá nyáron, amikor a meleg levegő több vízgőzt tartalmaz, az acélba több hidrogén kerül.

A hidrogén számos káros hatását kiküszöbölni csak úgy tudjuk, hogy a hidrogéntartalmat egy adott minimális szintre csökkentjük le. A hidrogén elleni védekezés megkívánja, hogy a betét- és hozaganyagokkal, valamint a fűtőanyagokkal minél kevesebb hidrogén kerüljön az adagba. Minőségi acélok gyártásakor kerülni kell a rozsdás betét adagolását, mert a rozsdás kémiaiilag kötött hidrogént tartalmaz. Számításba kell venni, hogy az acél csapoláskor is szennyeződik hidrogénnel, mivel a kemencéből kifolyó acélsugár általában minden védelem nélkül jut az üstbe.

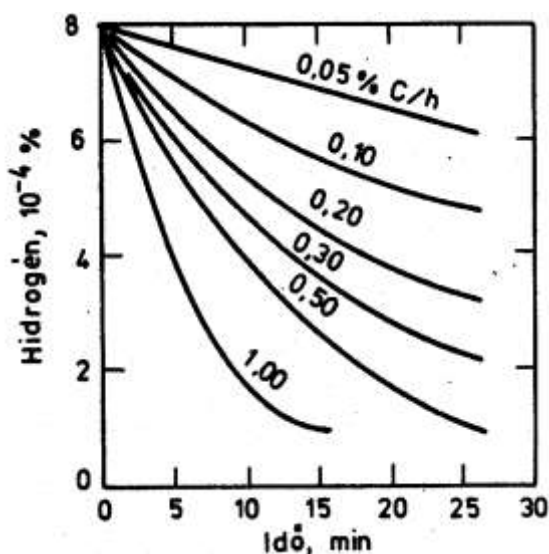
A hidrogén elleni védekezésben a hidrogén távoltartása mellett lehetőség van az acél hidrogéntartalmának a gyártás folyamat alatti csökkentésére is. A helyesen vezetett fővés alatt fejlődő CO-buborékok ugyanis magukkal viszik hidrogén egy részét. A hidrogéntartalomnak a CO-buborékokkal történő csökkentésére két út lehetséges.

1. Epstein, Chipman és Grant [6.3] az alábbi összefüggést dolgozta ki a fővési periódus hidrogéncsökkentő hatására:

$$-\frac{d[\text{H}]}{dt} = 4 \cdot 10^{-4} [\text{H}] \cdot \frac{d[\text{C}]}{dt}, \quad (6.102)$$

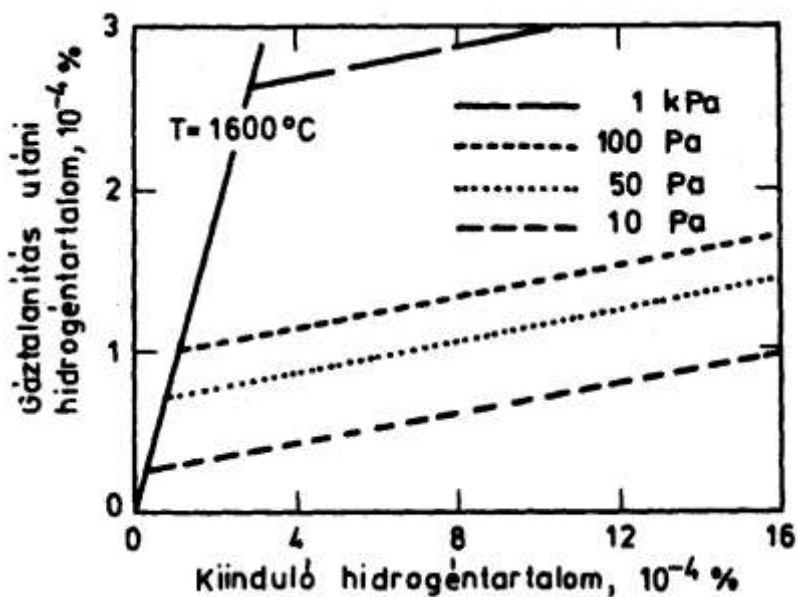
- ahol $d[\text{H}]/dt$ az acél hidrogéntartalmának változása $10^{-4}\%$ -ban percenként,
 $[\text{H}]$ az acél hidrogéntartalma az adott pillanatban $10^{-4}\%$ -ban
 $d[\text{C}]/dt$ a frissítés sebessége $\text{C},\%/h$.

A frissítés sebességének az acélfürdő hidrogéntartalmára kifejtett hatását a (6.102) egyenlet alapján a 6.56. ábra szemlélteti. A hidrogéntartalom csökkentése annál intenzívebb, minél több karbon oxidálódik, azaz minél erőteljesebb a fővés. A fővés befejezése után azonban az adagot minél hamarabb le kell csapolni..

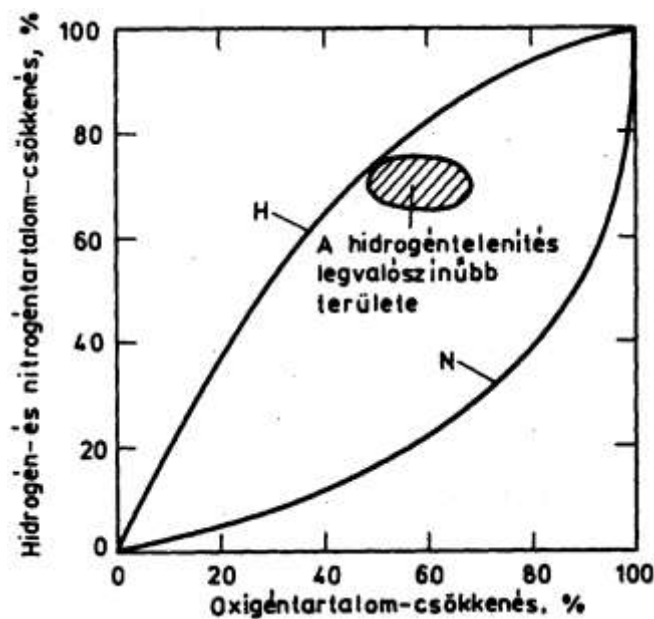


6.56. ábra A frissítés sebességének és időtartamának hatása az acél hidrogéntartalmára

2. A hidrogéntartalom csökkentésének egy másik – sokkal eredményesebb – lehetősége a vákuumozás: Az acél vákuumtérbe helyezve, a Sieverts-törvény alapján gáztalanítható. Idő hiányában a folyamat nem megy végbe az egyensúlyi határig. A vákuum-térben azonban a fővés is megindul és a CO-buborékokkal a H_2 eltávozhat. A 6.57. ábra értékei Knüppel kísérletsorozatának eredményeit tünteti fel [6.2]. Pl. 100 Pa nyomásán végzett vákuumozás során a lecsapolt acélban levő $1.10 \cdot 10^{-3}$ %-nyi hidrogén a vákuumozás végére $\sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ %-nyi értékre csökken.



6.57. ábra A vákuumozással elérhető H_2 -tartalom-csökkenés a vákuum mértékének függvényében



6.58. ábra Vákuumozással a hidrogén- és nitrogéntartalom csökkenésének %-os értéke az oxigéntartalom csökkenése függvényében

A 6.58. ábra szintén Knüppel eredményeit szemlélteti, amikor már a különböző vákuumértékeket sem veszi figyelembe, hanem a vákuumozás során elért oxigéntartalom-csökkenés (CO-keletkezés) függvényében vizsgálja a hidrogén- és nitrogéntartalom-csökkenés mértékét. Pl. az ábra adatai szerint 30 %-nyi oxigéntartalom-csökkenés mellett a hidrogén fele eltávozik. Az ábrán Knüppel megjelölte a hidrogéntartalom csökkentésének legvalószínűbb területét is, amely szerint vákuumozással a hidrogén kétharmad része eltávolítható, a visszamaradó mennyiségnek már nincs káros hatása.

6.5.2. Nitrogén az acélban

A nitrogén zömmel a kemence atmoszférájából, a karbonizáló anyagokból és gyakran a ferroötvözetekből kerül a folyékony acélba. A nitrogénfelvételt nagymértékben befolyásolja a gyártás módja is, s az egyes acélgyártó eljárások termékeiben általában az alábbi nitrogéntartalom fordul elő [6.2]

konverteracélban	30...50 · 10 ⁻⁴ % (avagy g/t vagy ppm),
martinacélban	40...70 "
elektroacélban	80...160 ′′

A nitrogénnek az acél tulajdonságaira gyakorolt hatását illetően megoszlanak a vélemények. A nitrogénnek szemcsefinomító hatása van, ugyanis az acél dermedésekor a nehezen olvadó nitrdek kristályosodási középpontokul szolgálnak. A finom szemcsék kialakulása következtében nő az acél keménysége, szilárdsága és szívóssága is javul. Újabban erőteljesen terjed a nitrogénötvöztetésű acélok gyártása, főleg saválló acélok céljára.

A nitrogén azonban sok esetben káros hatással van az acél tulajdonságaira. A nitrogén okozza pl. az acél „öregedését”, amikor kismértékű maradó alakváltozás és huzamosabb állás után az acél közönséges hőmérsékleten elridegedik.

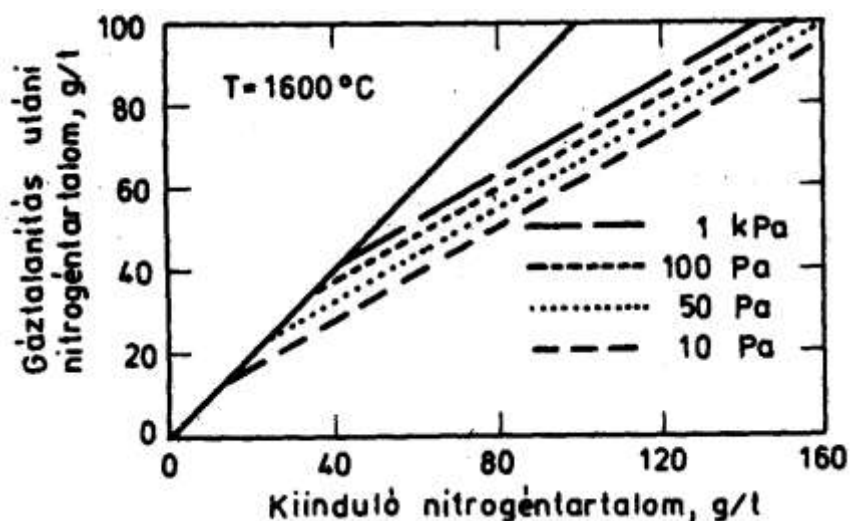
A nitrogén távoltartása, ill. a nitrogéntartalom csökkentése céljából általában az alábbiakat kell figyelembe venni.

Kis nitrogéntartalmú betétet kell választani, mert minél kisebb a betét nitrogéntartalma, annál kisebb lesz az acél nitrogéntartalma is.

A főzési periódusban minél intenzívebb CO-kiválást kell biztosítani. Célszerű a főzési periódus végére a készacél előírásához közelálló karbontartalmat biztosítani, mert így elkerülhető a nagy nitrogéntartalmú karbonizáló anyagok bevitele a fürdőbe. Az egyes karbonizáló anyagok nitrogéntartalmát a 6.21. táblázatban mutatjuk be.

6.21. táblázat. A karbonizáló anyagok nitrogéntartalma

Karbonizáló anyag	[N], %
Antracit, szén	0,9...1,4
Kőszénkoks és kokszdara	0,7...1,2
Tőzegkoks	1,6
Barnaszénbrikett-koks	0,55...0,8
Szurokkoks	0,6...0,8
Elektróda-dara	1,0
Aktív szén	0,25...1,0
Grafitelektrod-törmelék	0,014...0,14



6.59. ábra Vákuumozással elérhető nitrogéntartalom-csökkenés a vákuum mértékének függvényében

Az acélba került nitrogén mennyiségét csökkenthetjük közömbös gázokkal történő átöblítéssel. Kis nitrogéntartalom elérése érdekében be kell tartani az optimális öntési időt és hőmérsékletet, mivel az acél öntés közben is vehet fel nitrogént.

A legeredményesebb nitrogéncsökkentő módszer a vákuumozás. A vákuumozás hatása azonban nem olyan nagymérvű, mint a hidrogéntelenítéskor, ahogy az a 6.59. ábrán is látható. 10...100 Pa vákuum közötti hatás alig érzékelhető, a kiinduló 100 g/t N a . vákuumozás végére csak 60-70 g/t értékre csökkenthető le. Amíg ugyanolyan mértékű vákuum mellett pl. a hidrogén 50 %-a eltávozik az acélból (6.58.ábra), addig a nitrogénnek csak kb. 10 %-a. Valószínű, hogy ez annak is a következménye, hogy a nitrogén egy része nitridek alakjában, kötött állapotban van az acélban, amelyek általában magas olvadáspontúak, és nemcsak a nitrogén eltávolítását, hanem a nitrogéntartalom meghatározását is jelentősen befolyásolják.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1.1] Fe-C diagram. ISIJ, Tokyo.1969. pp.680
- [1.2] Károly Gy: Acélmétallurgia I. Bevezetés az acélmétallurgiába. Előadásanyag. Miskolci Egyetem. 2000. p.109.
- [1.3] Károly Gy: Acélmétallurgia II. Az acélmétallurgia elméleti alapjai. Előadásanyag. Miskolci Egyetem. 2009. pp.137.
- [1.4] Sziklavári J: Az acél pozíciója az új anyagokkal folyó versenyben. Dunai Vasmű Műszaki-Gazdasági Közleményei, 1991.4
- [1.5] Korszerű szerkezeti anyagok.OMIK 1989.1,6. (ref.Dér Éva)
- [1.6] H.Hiebler – R.Schneider: Stahlerzeugung (előadásanyag) Leoben. 1994/95
- [1.7] Simon S- Károly Gy: Acélkohásztan I. Tankönyvkiadó Bp.1983
- [2.1] Berecz E: Fizikai kémia, Tankönyvkiadó, Bp.1980
- [2.2] Horváth Z- Sziklavári K- Mihalik Á: Elméleti kohásztan, Tankönyvkiadó Bp. 1974
- [2.3] Szegedi J: Acélgyártás I. Tankönyvkiadó Bp. 1976
- [2.4] F.Oeters :Metallurgie der Stahlherstellung. Springer Verlag, Verlag Stahleisen 1989
- [3.1] J.F.Elliott-M.Gleiser-V.Ramakrishna: Thermochemistry for Steelmaking II. 1963
- [3.2] A.M.Samarin: Szatleplavilnoja proizvodstva I. Moszkva 1961
- [3.3] J.Chipman és tsai: Trans.Am.Soc.Metals 1952.pp.1215-32
- [3.4] J.Chipman és tsai: Trans .Am.Soc.Metals 1970.pp.2163
- [3.5] A.Rist-J.Chipman: Rev.Met 1956. pp.796-808
- [3.6] H.Schenck és tsai: Arch.f.Eisenhüttenw. 1966. pp.775-78
- [3.7] E.T.Turkdogan-J.Person: J.Iron Steel Inst. 1953.pp.398-401
- [3.8] F.D.Richardson -J.H.Jeffes: J.Iron Steel Inst. 1949. pp.397-420
- [3.9] H.Schenck és tsai: Arch.F.Eisenhüttenw. 1969.pp.597-602
- [3.10] C.W.Sherman és tsai: Trans.AIME, 1950.pp.334-40
- [3.11] H.Schenck és tsai: Arch.f.Eisenhüttenw. 1969.pp.619-620
- [3.12] E.S.Tankins:Can.Met.Quart.1971.pp.21-23
- [3.13] H.Schenck -K.H.Gerdom: Arch.F.Eisenhüttenw.1959.pp.451-456
- [3.14] W.A.Fischer-W.Ackerman: Arch.F.Eisenhüttenw 1966.pp.43-47
- [3.15] W.A.Fischer-D.Janke: Arch.F.Eisenhüttenw. 1969.pp.707-716
- [3.16] T.P.Floridis-J.Chipman:: Trans.AIME, 1958. pp.549-553
- [3.17] H.Schenck-E.Steinmetz:Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen, Verlag Stahleisen, 1968.
- [3.18] Gmelin-Durer: Theorie der Stahlerzeugung, Springer Verlag Berlin
- [3.19] U.Mittag-K.W.Lange:Stahl u.Eisen, 1975. pp.114-117
- [3.20] Z.Morita,Y.Ogino és tsai: J.Japán Inst.Metals, 1970. pp.245-253
- [3.21] A.Adachi, Z.Morita és tsai: Trans,Iron Steel Inst.Japán. 1971.pp.395-399
- [3.22] S.I.Papel és tsai: Phys.Metals Metallogr.1964. pp.158-160
- [3.23] E.V.Krinockin és tsai: Russ.Met. 1971.pp.51-54
- [3.24] L.N.Saburov és tsai: Izv.Akad. Nauk Metallü.1973.pp.49-55
- [4.1] E.Görl és tsai: Archiv für das Eisenhüttenw.1969. pp.959-967
- [4.2] V.I.Javojzkij : Therorie der Stahlerzeugung, Leipzig 1969
- [4.3] G.Trömel-E.Görl: Archiv für das Eisenhüttenw. 1964.pp.287-298
- [6.1] C.Bodsworth:Physical Chemistry of Iron and Manufacture.1964.
- [6.2] H.Knüppel:Dezoxydation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1970
- [6.3] Simon S-Sziklavári J-Szőke L: Újabb technológiai megoldások az acélgyártásban, Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1974

- [6.4] H.Knüppel-F.Oeters: Stahl u. Eisen, 1961 pp.1437-1449
- [6.5] G.Trömel, W.Fix: Archív für das Eisenhüttenw, 1962.p 745-755
- [6.6] K.Koch-G.Trömel- J.Laspeyres: Archív für das Eisenhüttenw.1977.pp.133-138
- [6.7] Simon S: Doktori értekezés, Miskolc, 1965
- [6.8] Tardy P: Kandidátusi értekezés, Bp.1973
- [6.9] R.Dekkers: Doktori értekezés, 2002
- [6.10] C.Mapelli: Steel Research. 2006.pp.77
- [6.11] V.I.Javojszkij: Acélgártás problémái c.előadásanyag, Várna.1976
- [6.12] Szabó Andrea: PhD értekezés, Miskolc, 2009.
- [6.13] Szabó Z: Dunaferri Műszaki Gazdasági Közlemények, 2006/4, pp.203-208
- [6.14] E.T.Turkdogan: Journal of the Iron and Steel Inst. 1972. p21-36
- [6.15] R.I.Fruehan: Metallurg Trans. 1970. pp.865-870
- [6.16] E.Schürmann-P.Hadjisaroso-O.Peter: Archív für das Eisenhüttenw. 1964. pp.739-747
- [6.17] Luzgin-Viskarjev-Javojszkij: Izv.Vuz.Csern.Met. 1963. pp.50-54
- [6.18] W.A.Fisher-H.I.Fleischer: Archív für das Eisenhüttenw 1961. pp.1-10
- [6.19] Z.Buzek-A.Hutla:Freiberger Forschungshefte 1969. pp.59-73
- [6.20] W.K.Lu-A.McLean: Ironmaking and Steelmaking. 1974. pp.228-233
- [6.21] Károly Gy.Doktori értekezés, 1986
- [6.22] V.L.Javojszkij: BKL Kohászat, 1975.pp.1-10
- [6.23] L.V.Bogdandy és tsai: Archív für das Eisenhüttenw. 1966. pp.841-845
- [6.24] H.Weiss:Stahl u. Eisen. 1977. pp.477-486
- [6.25] W.G.Wilson-R.G.Wells: Metal Progress. 1973. pp.75-77
- [6.26] Gy.Károly, P.Tardy, Á.Szélig, A.Szabó, Sz.Ghazaly: BKL.Kohászat, 2007.(3), pp.1-6.
- [6.27] M.Nishihara és tsai: Tetsu-to-Hagane, Overseas 1963. pp.193-199