

## FIZIKAI-KÉMIAI VIZSGÁLATOK A MANGÁNTARTALOMNAK AZ ACÉL KÉNTÉLENÍTÉSÉRE GYAKOROLT HATÁSÁRÓL

SZÜCS LÁSZLÓ

Közlésre érkezett: 1968. dec. 15.

Az acélkohászati szakirodalomban a legeltérőbb vélemények egyike az a kérdéscsoport, mely a Mn kéntelenítő hatásával foglalkozik.

A szakemberek véleménye egész széles skálán található, kezdve attól, hogy a MnO éppolyan jó kéntelenítő, mint a CaO (J. Chipmann) [1] egészen addig, hogy a Mn káros az acél kéntelenítésére (N. N. Dobrochotov) [2].

Mesedlisvili, Ljubimova és Szamarin [3] a következőket írják: „Ez ideig az acélgyártók túlnyomó többségének az a véleménye, hogy a kén sikeres eltávolításához az acél kikészítése folyamán a folyékony fürdőben legalább 0,2 százalék Mn-tartalmat kell biztosítani. De ez a vélemény nem megalapozott, és nem egyezik az elméleti adatokkal, amelyek szerint az acélgyártás hőmérsékletén a mangán nem lehet hatásos kéntelenítő eszköz.”

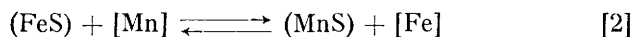
A legkorábbi megállapítás 1913-ban Steinbergtől származik [5], aki kísérleteivel igazolta, hogy mangán jelenlétében a folyékony acél kéntartalma még akkor sem csökken, ha az acélt hosszú időn át nagy hőmérsékleten tartjuk.

A bázikus S—M acél kéntelenítése a legrészletesebb kutatások jelenlegi állása szerint két fő lépésben megy végbe [3]:

a) A vas-szulfid diffúzió a salakba:

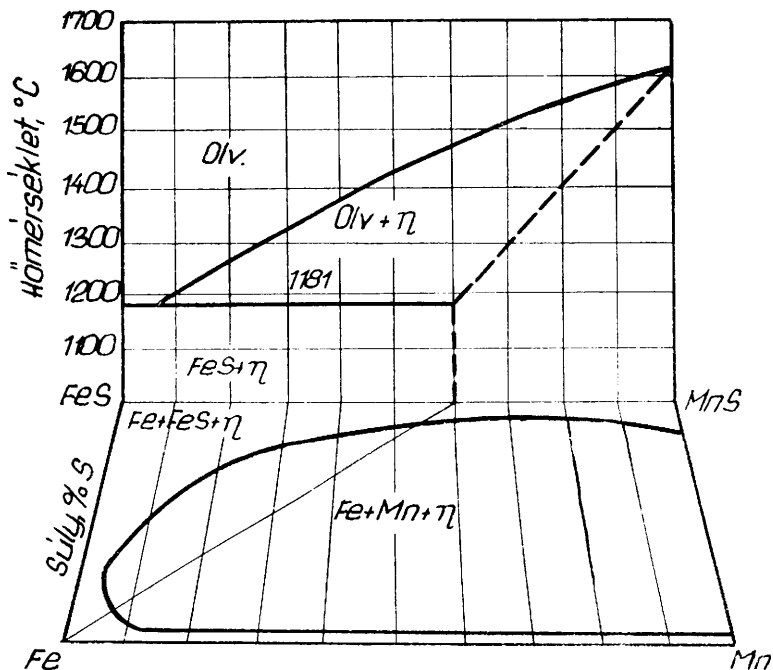


b) Aktív kémiai reakciók lejátszódása a salak és a fémfürdő határfelületén:



A kutatás számára jelenleg a második reakció (2) lényegesebb és ezt vetjük többoldalú tüzetes elméleti és gyakorlati vizsgálat alá.

A MnS OLDHATÓSÁG-i viszonyait a „Fe—Mn—S rendszer” alapján [4] vizsgáljuk (1. ábra). Az oldhatóság értékeinek ismeretében tudjuk, hogy a MnS mind a salakban, mind az acélban lényegesebben rosszabban oldódik, mint a FeS. Az ábra szerint az 1620 °C-on olvadó MnS szilárd állapotban kb. 40 százalék FeS-ot oldhat; ez, a (Mn, Fe) S-nek is írható, zárványt alkotó vegyület ötvözetlen acéljainak leggyakoribb zárványfajtája.



1. ábra

Körber [5] azt találta, hogy 1600 °C-on 0,4 százalék S-tartalmú folyékony acélból MnS kiválás csak akkor lehetséges, ha a Mn-koncentráció 10 százaléknál nagyobb. Vogel és Bauer [5] kísérletei szerint a 3 százalék Mn-tartalmú acélból szulfidfázis csak akkor válhat ki, ha a kénkoncentráció 6 százaléknál nagyobb.

Az eddig leírtakból arra következtethetünk, hogy a gyártás közben adagolt mangánérc az acél kéntelenítési folyamatát elősegíti.

Ez a kéntelenítés az oldhatósági viszonyokat figyelembe véve az alábbiak szerint játszódhat le:

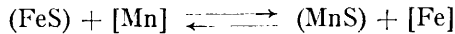
- a) A salak FeS-koncentrációjának csökkenése előidézti a következő diffúziós folyamatot:



- b) Ez a folyamatos egyensúlyra vezető szulfiddiffúzió csökkenti az acél kéntartalmát.  
 c) A salakban viszont lejátszódik a MnS-ot eredményező reakció, mely fogyasztja az FeS mennyiségét és a salakban megköti a rosszul oldódó MnS-ot.

TERMODINAMIKAI számításokat is végezhetünk a jelzett reakcióval az acélgyártás átlagos hőmérsékletén (1600 °C-on), a kérdés pontosabb igazolása érdekében.

Kiszámítva az



alapreakció (2) termodinamikai normálpotenciál ( $\Delta G_{\ddagger}^{\circ}$ ) értékét az egyedi adatokból [6 és 7] kapjuk az alábbi táblázat segítségével.

Az  $(\text{FeS}) + [\text{Mn}] \rightleftharpoons (\text{MnS}) + [\text{Fe}]$  reakció termodinamikai normálpotenciáljának számítása

1. táblázat

$C^{\circ}$	$\Delta G_{\text{FeS}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{MnS}}^{\circ}$	$\Delta G_{\ddagger}^{\circ}$
	kcal/kg mól		
200	-31 000	-53 000	-22 000
400	-28 000	-49 000	-21 000
600	-26 000	-46 000	-20 000
800	-23 500	-43 000	-19 500
1000	-21 000	-40 000	-19 000
1200	-18 500	-36 000	-17 500
1400	-16 500	-32 000	-15 500
1600	-14 500	-28 000	-13 500

A reakció termodinamikai normálpotenciál ( $\Delta G_{\ddagger}^{\circ}$ ) adatainak *negatív értéke* a hőmérséklet csökkenésével *növekszik*. Ez azt jelenti, hogy a (2) reakció a felső nyíl irányába a hőmérséklet *csökkenésével* fokozottabban megy végbe. Metallurgiai szempontból ez azt bizonyítja, hogy a Mn kéntelenítő képessége a hőmérséklet állandó csökkenésével fokozatosan javul. A Mn tehát kéntelenítő szerepét csak *alacsonyabb* hőmérsékleten töltheti be. Ez a hőmérsékleti zóna (pl. 1000 °C alatt) viszont az *acélgyártás számára* nem jöhet szóba. Ezért fennáll az a megállapítás, hogy a Mn az acélgyártás hőmérsékletén (1600 °C) *csak csekély kéntelenítő szerepet tölthet be*.

**KÉMIAI EGYENSÜLYI** vizsgálatokból is nyerhetünk adatokat a Mn kéntelenítési problémájának felderítéséhez. Figyelembe véve az ismert egyenletet (2), miszerint:

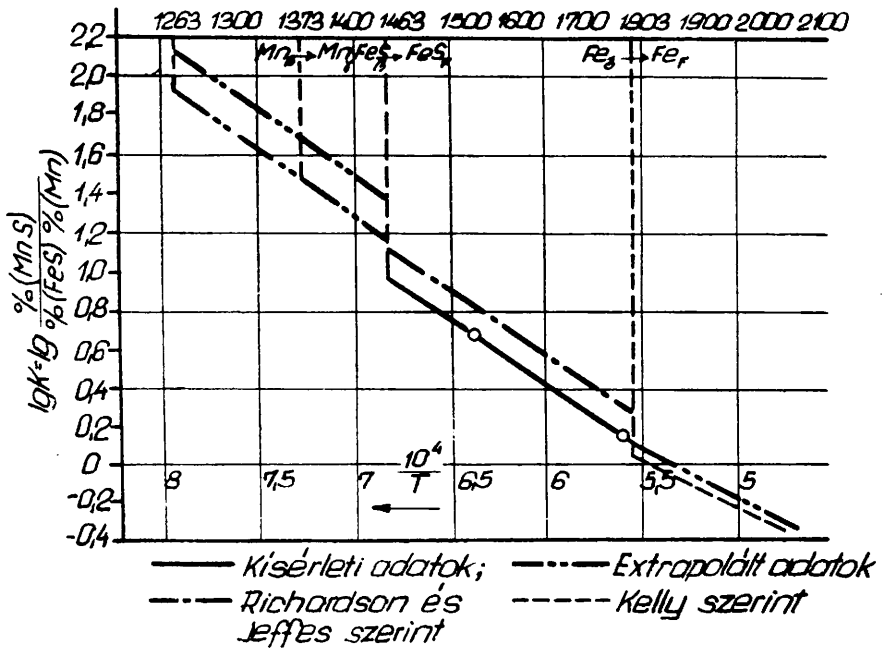


a lejátszódó kémiai reakcióra felírhatjuk az *egyensúlyi állandót*:

$$K = \frac{(\text{MnS}) \cdot [\text{Fe}]}{(\text{FeS}) \cdot [\text{Mn}]} \quad [3]$$

Mivel a kohászati-kémiai szempontból a kénmegoszlás (S)'s hűen kifejezi a kéntelenítést, ezért a K értéke egyszerűbben is felírható:

$$K = \frac{(\text{S}) \cdot [\text{Fe}]}{(\text{S}) \cdot [\text{Mn}]} \quad [4]$$



2. ábra

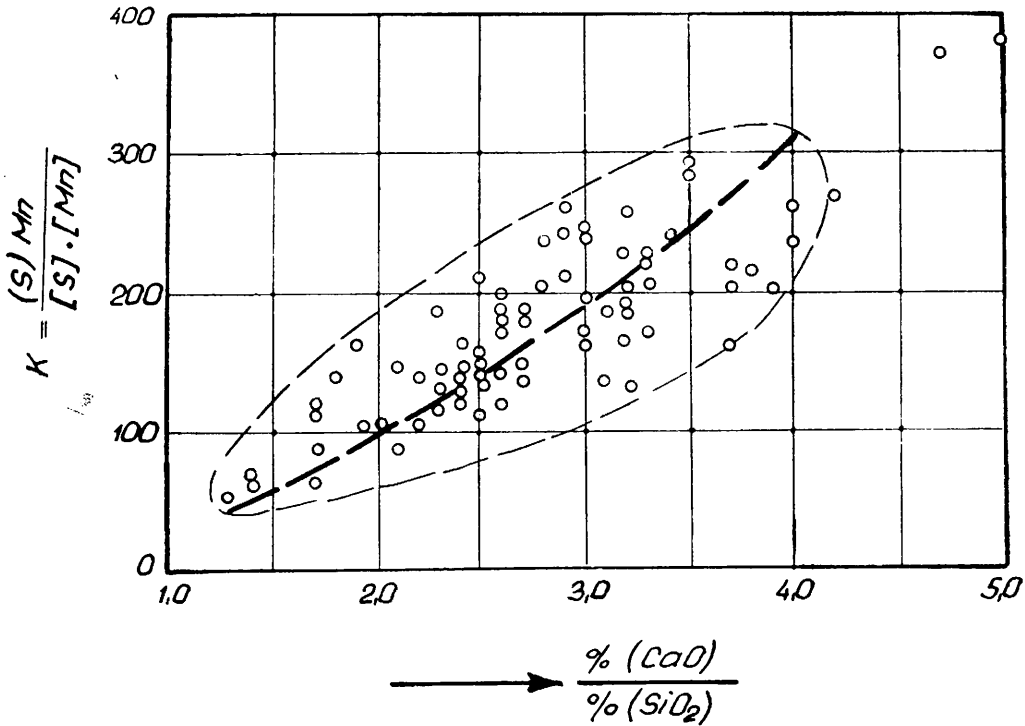
A kísérletek és az irodalmi adatok alapján számított egyensúlyi állandó (K) logaritmusának a hőmérséklet reciprokával való összefüggését a 2. ábra és a 2. táblázat tükrözi. A különböző szerzőktől származó [1, 2, 3, 5] és a kísérletek alapján kapott lg K értékek egyezősége aránylag jónak mondható. Különösen figyelemre méltóan közel esnek egymáshoz az egyenesek a folyékony acél hőmérsékletén.

Az  $(FeS) + [Mn] \rightleftharpoons (MnS) + [Fe]$  reakció  
 egyensúlyi állandó logaritmusának (lg K) számításai [10]

2. táblázat

K°	Kísérleti eredmények alapján	Irodalmi adatok alapján
1373	$\frac{600}{T} - 3,445$	$\frac{7080}{T} - 3,24$
1373...1463	$\frac{6914}{T} - 3,540$	$\frac{7200}{T} - 3,3$
1463...1803	$\frac{6532}{T} - 3,494$	$\frac{6817}{T} - 3,29$
1803	$\frac{5732}{T} - 3,046$	$\frac{5610}{T} - 3,029$

A német kohászok [8] azt is megállapították, hogy a K értéke *növekvő bázicitás (CaO/SiO<sub>2</sub>) mellett szintén nő*. Ezt tükrözi a 3. ábra.



3. ábra

A növekedés fizikai-kémiai szempontból azt jelenti, hogy a (2) reakció a felső nyíl irányába tolódik el.

Az egyensúlyi vizsgálatokból két fontos következtetés vonható le:

- A Mn acélkéntelenítő hatása *csak magas bázicitás mellett növekszik*, tehát a CaO/SiO<sub>2</sub> viszony közvetlen függvénye.
- A Mn szerepe felfogható úgy is, hogy *segítője* a CaO-os elsődleges kéntelenítési reakciónak.

ÜZEMI VIZSGÁLATOK és különösen A. F. Kopusztin [2] üzemi kutatásai is arról tanúskodnak, hogy a Mn *elég gyenge* kéntelenítő hatású. A 3. táblázat az acélfürdő FeS-tartalmának változását mutatja 1500 és 1600 °C-on a fürdő *különböző* Mn tartalma esetén:

3. táblázat

Mangántartalom %	FeS-tartalom (‰) t °C hőmérsékleten	
	1600	1500
0,1	97,4	96,2
0,25	93,8	91,2
0,5	88,1	83,7
1,0	78,8	72,0
2,0	64,9	56,3

A táblázat adataiból az alábbi részkövetkeztetések vonhatók le:

- A fürdő [FeS] tartalma a *hőmérséklet csökkenésével erőteljesen csökken!*
- A fürdő Mn-tartalmának *növekedése* szintén az FeS-tartalom *erőteljes csökkenéséhez vezet.*

Végső soron tehát az acélglyártás hőmérsékletén (1600 °C) egy viszonylag nagy Mn-tartalmú (1—2 százalék Mn) acélnyersvas alapanyag mellett is még nagy FeS-tartalmú (65—80 százalék) fürdővel állunk szembe, ami gyakorlatilag azt jelenti, hogy az üzemi tapasztalatok is a Mn *csékély kéntelenítő hatására utalnak.*

A Mn kéntelenítő hatása rövid vizsgálatának befejezéseként összefoglalom mindazokat a modern adatokat, amelyek függvénykapcsolatot mutatnak a fürdő [Mn]-tartalma és a kénmegoszlás (S)/[S] között, tehát dokumentálják az acél mangántartalmának kéntelenítő képességét [11]:

$$\text{a) H. Schenk: } \frac{(S)_{Mn}}{[S]} = \frac{[Mn]}{K_s}$$

$$\text{b) E. Maurer és W. Bischof: } \frac{(S)}{[S]} = \frac{(S)/[S]}{1 + 5,0 \cdot [Mn]}$$

$$\text{c) L. S. Darken és B. M. Larsen: } \frac{(S)}{[S]} = N_s \left( A + B \frac{(CaO)_f}{(FeO)} + C \cdot [Mn \text{ ‰}] \right)$$

ahol:

- A, B és C = kísérletileg kapott állandók,
- (CaO)<sub>f</sub> = „szabad” mész a molarány alapján számítva,
- (FeO) = az elemzett (FeO) és (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) összege, ahol egy mol (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-at három mol (FeO)-nak számítunk.

$$\text{d) F. Harders, G. Grewe és W. Oelsen: } \frac{(S)}{[S]} = K \cdot \frac{[Mn]}{(Mn)}$$

A Mn-tartalom hatásának vizsgálata az (S)/[S] viszony alakulására a különböző oldalú fejtegetések (oldhatósági, termodinamikai, egyensúlyi és üzemi) alapján az alábbi végkövetkeztetéseket engedi meg:

1. Az acélgyártás kapcsán előforduló szulfidok oldhatósági viszonyai alapján a bázikus S—M acél *mangánnal* történő kéntelenítése — a MnS vegyületeknek a fürdőben és salakban mérhető gyenge oldhatóságát figyelembe véve — *bizonyos korlátok között* elképzelhető.
2. A termodinamikai számítások és üzemi tapasztalatok azt bizonyítják, hogy a mangánnal történő acélkéntelenítésnek a S—M-acélgyártás hőmérsékleti viszonyai között *csekély lehetősége* van.
3. Az egyensúlyi, fizikai-kémiai számítások azt igazolták, hogy a Mn jelenléte megfelelő bázicitás mellett *serkentőleg hat* a mésszel történő kéntelenítésre, sőt a fürdő Mn-tartalmának növekedése szintén a fürdő FeS-tartalmának csökkenéséhez vezet.

**PHYSISCHE-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN EINFLUSS  
DES MANGAN-GEHALTS AUF DIE ENTSCHWEFELUNG**

LÁSZLÓ SZÜCS

ZUSAMMENFASSUNG

Die Arbeit ist eine an die Reihe kommende Einzelheit der weiteren wissenschaftlichen Tätigkeit, die der Verfasser auf dem Gebiet der Entschwefelung des S—M-Stahles auseinandersetzt. Die Arbeit zieht als Schluss aus fachliterarischen Angaben und experimentalen Erfolgen drei wichtige Feststellungen in Verbindung mit dem Einfluss des Mangan-Gehalts des Stahles.

IRODALOM

- [1] Chipmann: A kén egyensúlyi viszonyai a nyersvas- és acélgyártásban. Jerkontorets Annaler 1953. évf. 37—59. o.
- [2] Abramov és társai: Csornaja Metallurgija Kapitalicseszkih Sztran. II. rész 132. o.
- [3] Mesedlisvili—Ljubimova—Szamarin: A mangán szerepe a kénnek az acél minőségére gyakorolt káros hatásának kiküszöbölésében. Moszkva Metallurgizdat. 1960. 3. o.
- [4] Dr. Verő: Ipari vasötvözetek metallográfiája I., 178. o.
- [5] Steinberg: Zs. R. H. O. 1 (1913) 4. 514—521. o.
- [6] Dr. Horváth: Fémkohászati folyamatok termodinamikai számítása.
- [7] Dr. Horváth: Vaskohászati Enciklopédia VI. Nyersvasgyártás, V. fejelet.
- [8] Harders, Grewe, Oelsen. Stahl und Eisen 1951. szept. 13. 973—986.
- [9] Dr. Simon: Acélgyártás I., Tankönyvkiadó, 1968.
- [10] Pilster: Mangán a kohászatban. Bp. 1968. Műszaki Kiadó.
- [11] Die neue Hütte 1955. 1. szám.