

# A NIKKELTARTALMÚ ACÉLOK KÉNOXIDÁCIÓMÉRTÉKÉNEK MEGHATÁROZÁSA FIZIKAI-KÉMIAI SZÁMÍTÁSOKKAL ÉS LABORATÓRIUMI KÍSÉRLETEKKEL

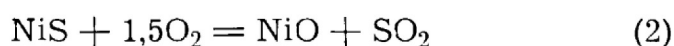
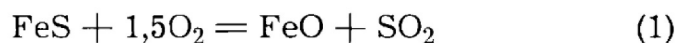
DR. SZŰCS LÁSZLÓ

(Közlésre érkezett: 1974. december 9.)

A szerkezeti acélok között a nikkeltartalmúak igen jelentősek. Viszont a gyártás és megmunkálás alkalmával a többi nemesacéltól eltérő, rendellenes, sokszor különleges viselkedést mutatnak. Az eltérő magatartások sorában a kénoxidáció folyamata is jelentős lehet, elsősorban metallurgiai szempontból. Ezért vizsgálja e dolgozat a nikkeltartalmú acélok kénoxidációjának kérdését elméleti és laboratóriumi módszerrel egyaránt.

## I. Fizikai-kémiai számítások

A kénoxidáció folyamatának fizikai-kémiai (termodinamikai) vizsgálatát a tiszta Fe-Ni-S-rendszerben az alábbi két alapvető kémiai reakció figyelembevételével végezhetjük:



Az (1) és (2) reakciók szerint FeO és NiO keletkezésével számolunk. A számításokhoz szükséges részreakciókat és azok normál szabadentalpia-változásainak értékeit az 1. és 2. táblázatokba gyűjtöttük.

*A FeS-oxidáció számításához felhasznált reakcióegyenletek  
normál szabadentalpia-változása*

*1. táblázat*

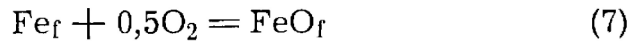
Egyenlet (X)	Részreakciók	$\Delta G_x^\circ$	Irodalom
(3)	$\text{O}_2 + 0,5\text{S}_2 = \text{SO}_2$	$- 86\,200 + 17,26.T$	[1]
(4)	$\text{Fe} + 0,5\text{O}_2 = \text{FeO}$	$- 55\,889 + 11,05.T$	[1]
(5)	$\text{Fe}_f + 0,5\text{S}_{2g} = \text{FeS}$	$- 29\,970 + 7,90.T$	[2]
(1)	$\text{FeS} + 1,5\text{O}_2 = \text{FeO} + \text{SO}_2$	$- 116\,110 + 22,70.T$	[1]

Részletesen először a *tiszta FeS oxidációjának* vizsgálatára térünk ki. A vonatkozási állapot az (5) és (4) reakcióknál a kémiailag tiszta vegyület képződése.

Amint az 1. ábrából látható, a  $\Delta G_{80}^0$  értékei nem teljesen lineárisan változnak a hőmérséklettel, mivel az adott hőmérsékleti intervallumba esik a FeO (1650 K) és a tiszta vas (1809 K) olvadáspontja is. Ezért a legjobb közelítést adó egyenes egyenlete:

$$\Delta G_4^0 = -55\,889 + 11,05 \cdot T \quad (6)$$

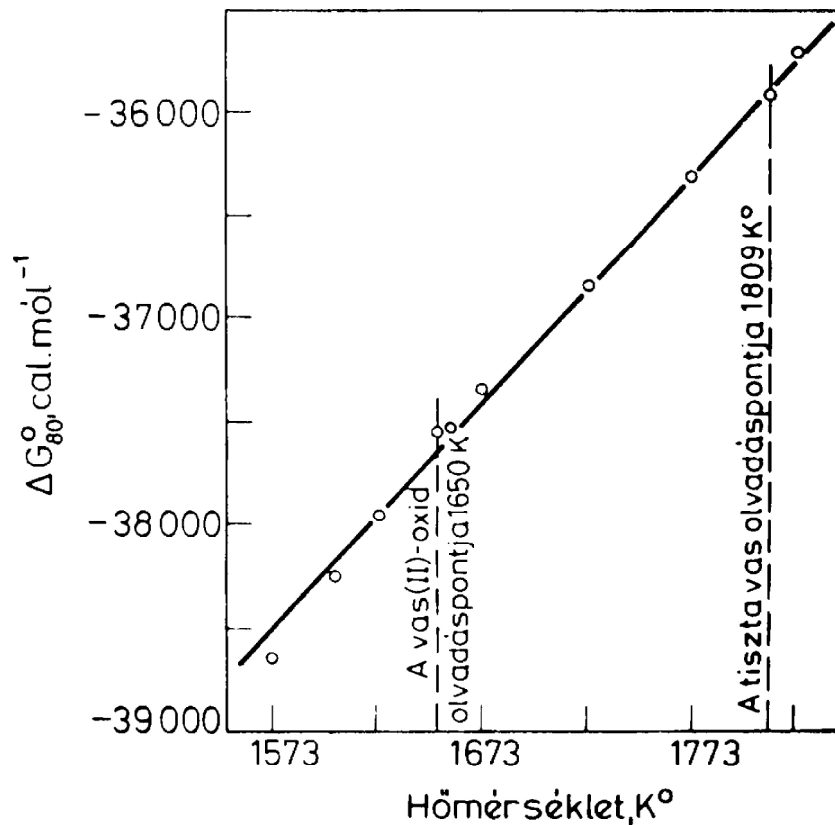
Ez az érték némileg eltér a Basic Open Heart Steelmaking c. könyv 16. fejezetben [3] a



egyenletre megadott:

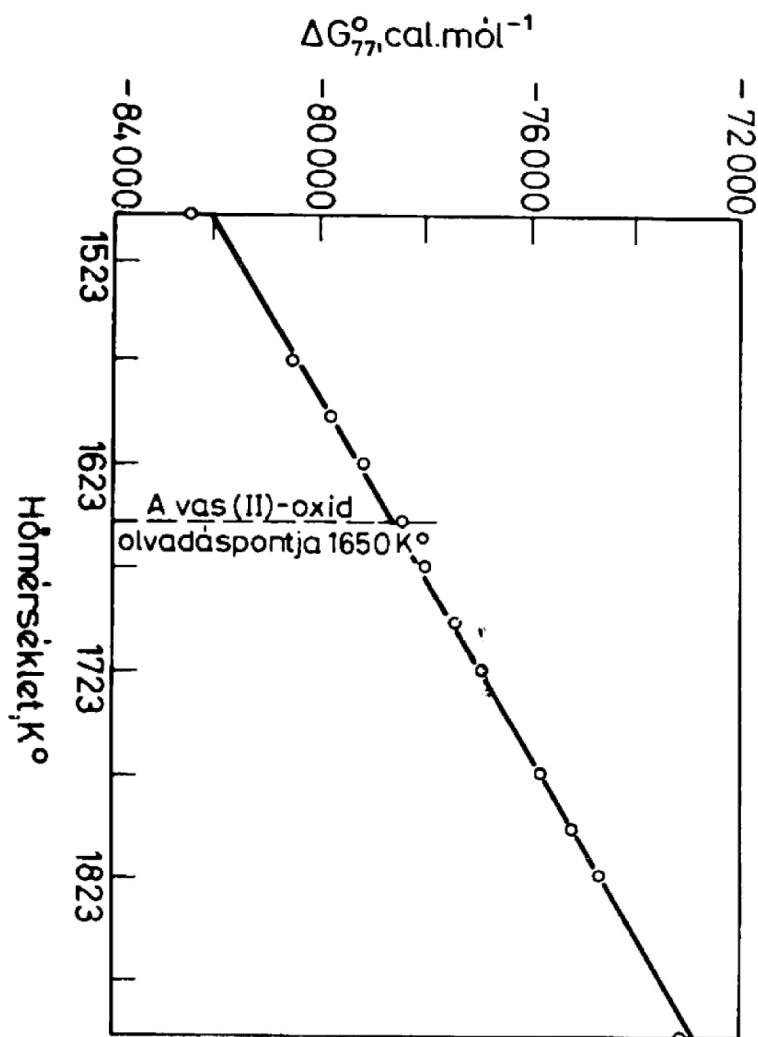
$$\Delta G_7^0 = -56\,830 + 11,94 \cdot T \quad (8)$$

értékektől.



1. ábra. A vas oxidációjának normál szabadentalpia-változása, a hőmérséklet függvényében

Ennek oka az, hogy a (7) egyenlet folyékony acélfürdőre vonatkozik és a számításokban a folyékony tiszta vasból történő oxidképződés vehető alapul.



2. ábra. A FeS oxidációjának normál szabadentalpia-változása, a hőmérséklet függvényében

A tiszta FeS oxidációját leíró (1) egyenlet  $\Delta G_1^\circ$  értéke — Hess tételének felhasználásával — a reakció keletkező és kiinduló vegyületeinek képződési normál szabadentalpia-változásaiból számítható ki:

$$\Delta G_1^\circ = \Delta G_{\text{FeO}}^\circ + \Delta G_{\text{SO}_2}^\circ - \Delta G_{\text{FeS}}^\circ \quad (9)$$

$$\Delta G_1^\circ = -112119 + 20,41 \cdot T$$

A számításokhoz szükséges adatokat a 2. táblázat foglalja össze.

A FeO olvadási hőmérséklete (1650 K) a vizsgált hőmérsékleti intervallumba (1468... 1800 K) esik. A FeS alacsonyabb hőmérsékleten olvad (1468 K). A 2. ábra feltünteti az (1) reakció normál szabadentalpia-változását 1500... 1900 K hőmérséklet között. A megadott egyenes egyenlete jó közelítéssel alkalmazható 1573... 1873 °K között.

*A tiszta vas(II)-szulfid oxidációjának normál szabadentalpia-  
változásai különböző hőmérsékleteken*

2. táblázat

T, K°	Változás	$\Delta G_{\text{SO}_2}^\circ$	$\Delta G_{\text{FeO}}^\circ$	$\Delta G_{\text{FeS}}^\circ$	$\Delta G_i^\circ$
1468	FeS olv.	—60 862,32	—39 667,60	—18 230,60	—82 299,32
1673	—	—59 050,02	—38 507,35	—17 543,30	—80 014,07
1650	FeO olv.	—57 721,00	—37 656,50	—16 935,00	—78 442,50
1665	—	—57 462,10	—37 490,75	—16 816,50	—78 136,35
1800	—	—55 132,00	—35 999,00	—15 750,00	—75 381,00

Ezután a tiszta NiS oxidációjának vizsgálatára térünk ki. Az előzőekhez hasonló módon jártunk el a (2) reakció vizsgálatánál is. A vonatkozási állapot a (11) és (10) reakciónál a kémiaiag tiszta vegyületek (NiO és NiS) képződése. A részreakciók adatait a 3. táblázat tartalmazza.

*A NiS-oxidáció számításához felhasznált reakcióegyenletek normál  
szabadentalpia-változásai*

3. táblázat

Egyenlet (x)	Részreakciók	$\Delta G_x^\circ$	Irodalom
(3)	$\text{O}_2 + 0,5\text{S}_2 = \text{SO}_2$	$-86\,200 + 17,26 \cdot T$	[1]
(10)	$\text{Ni} + 0,5\text{O}_2 = \text{NiO}$	$-60\,350 + 22,61 \cdot T$	[2]
(11)	$\text{Ni} + 0,5\text{S}_2 = \text{NiS}$	$-37\,120 + 16,74 \cdot T$	—
(2)	$\text{NiS} + 1,5\text{O}_2 = \text{NiO} + \text{SO}_2$	$-109\,430 + 23,13 \cdot T$	—

A számításoknál a tiszta nikkeltől történő oxidképződés vehető alapul. A tiszta NiS oxidációját leíró (2) egyenlet  $\Delta G_2^\circ$  értéke Hess tétele alapján számítható:

$$\Delta G_2^\circ = \Delta G_{\text{NiO}}^\circ + \Delta G_{\text{SO}_2}^\circ - \Delta G_{\text{NiS}}^\circ \quad (12)$$

$$\Delta G_2^\circ = -109430 + 23,13 \cdot T \quad (13)$$

A számításokhoz szükséges adatokat a 4. táblázat foglalja össze, figyelembe véve az adott hőmérsékleti intervallumban (1726...2000 K) az egyes vegyületek állapotában bekövetkező esetleges változásokat is.

Mindkét tiszta szulfidvegyület (FeS és NiS) oxidációjára (1. és 2. egyenletek) termodinamikai módszerrel kiszámított eredményeket a 3. ábrán mutatjuk be.

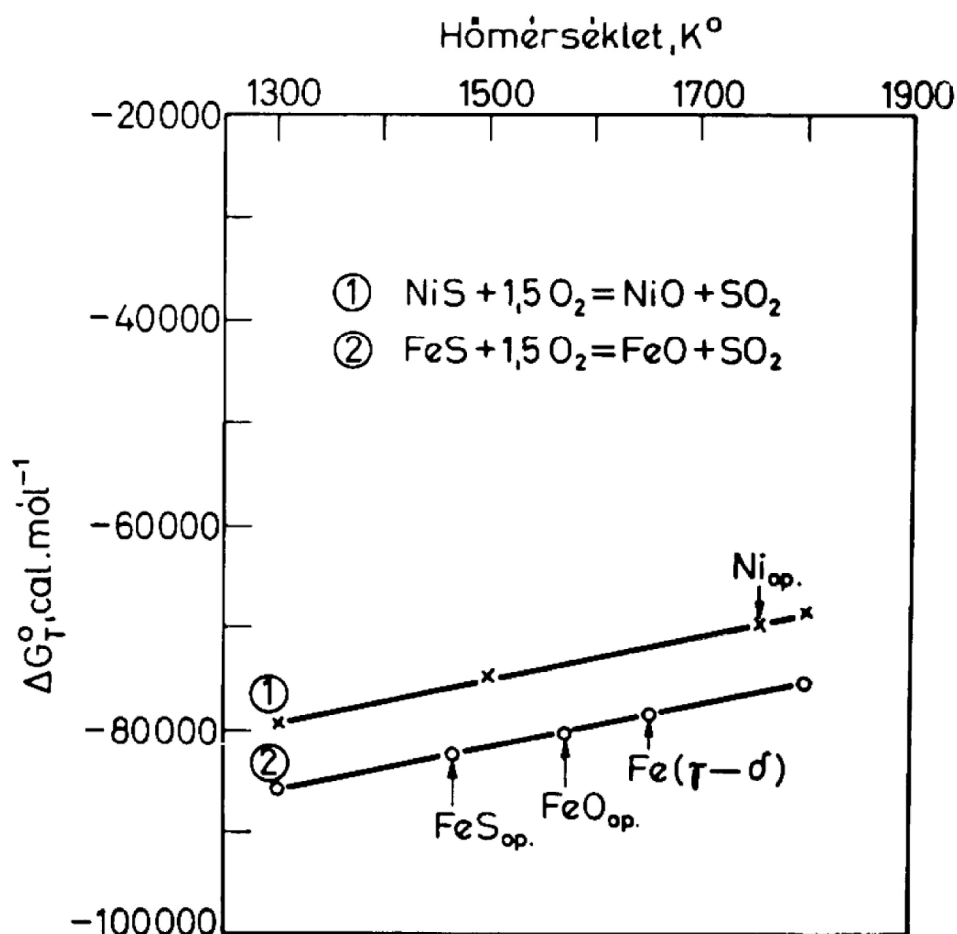
Az ábrából jól látható, hogy a vas(II)-szulfidból történő kénoxidáció normál szabadentalpia-változásának értékei, 1300...1800 K között —85 586 cal·mól<sup>-1</sup> értékétől —75 381 cal·mól<sup>-1</sup> értékig változnak. Ugyan-



A tiszta nikkell(II)-szulfid oxidációjának normál szabadentalpia-  
változásai különböző hőmérsékleteken

4. táblázat

T, K°	Változás	$\Delta G_{\text{SO}_2}^\circ$	$\Delta G_{\text{NiO}}^\circ$	$\Delta G_{\text{NiS}}^\circ$	$\Delta G_2^\circ$
1300	—	—63 762,00	—30 957,00	—15 358,00	—79 361,00
1500	—	—60 310,00	—26 435,00	—12 010,00	—74 735,00
1726	Ni olv. pont	—56 409,24	—21 325,10	—8 226,76	—69 507,62
1800	—	—55 132,00	—19 652,00	—6 988,00	—67 796,00
1950	—	—53 406,00	—17 391,00	—5 314,00	—65 483,00
2000	—	—51 680,00	—15 130,00	—3 640,00	—63 170,00



3. ábra. A tiszta vas-, illetve nikkell-szulfid oxidációjának termodinamikai  
normálpotenciáljai, a hőmérséklet függvényében

akkor a nikkell(II)-szulfidból történő kénoxidáció normál szabadentalpia-  
változásának értékei ezen hőmérsékleti intervallumban  $-79\,361 \text{ cal} \cdot \text{mól}^{-1}$   
értéktől  $-67\,796 \text{ cal} \cdot \text{mól}^{-1}$  értékig terjednek.

A 3. ábrából leolvasható, hogy a hőmérséklet növekedésével mindkét tiszta szulfid (FeS, NiS) oxidációjának termodinamikai feltételei romlanak.

A 3. és 4. táblázatból, valamint a 3. ábrából következik, hogy tiszta rendszerek esetében a vas(II)-szulfid oxidációjának normál szabadentalpia-változása negatívabb, mint a nikkel(II)-szulfidé. Ezért azon olvadékokban, ahol a FeS és NiS egymás mellett fordul elő, az oxigén-gáz hatására elsősorban a vas(II)-szulfidból keletkezik kén-dioxid.

A tiszta rendszerekből történő kénoxidáció termodinamikai feltételeiből, valamint a nikkel(II)-szulfid keletkezésére vonatkozó fizikai-kémiai számításokból a nikkeltartalmú acélolvadékokból történő kénoxidációra az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

- a vas(II)-szulfid keletkezésének termodinamikai feltételei az acélgyártás hőmérsékletén jóval kedvezőbbek, mint a nikkel-szulfidé, ezért az acélolvadék Fe-Ni-S rendszerében elsősorban FeS keletkezik;
- mivel a kén oxidációjának hajtóereje tiszta oxigéngáz hatására a vas(II)-szulfid esetében nagyobb, mint a nikkel(II)-szulfidnál, ezért a kénoxidáció elsősorban a vas(II)-szulfidból következik be;
- az előzőkből következik tehát, hogy az acél nikkeltartalma a kénoxidáció mértékét vagy csökkentheti vagy nem befolyásolja.

*Nikkeltartalmú, kísérleti acélnyersvas-adagok  
összetétel adatai*

5. táblázat

Adag- szám	Merítések (próbák) száma	Az acélpróba		
		Ni	C	Mn
		%-os tartalma		
I.	1	0,78	0,14	0,07
	2	0,85	0,12	0,07
	3	2,22	0,15	0,05
	4	3,94	0,18	0,04
	5	5,88	0,18	0,05
	6	8,96	0,53	0,08
II.	1	0,69	0,18	0,10
	2	0,90	0,17	0,09
	3	2,21	0,19	0,09
	4	2,25	0,18	0,09
	5	6,13	0,20	0,09
	6	8,82	0,21	0,08
III.	1	0,44	0,18	0,09
	2	1,03	0,18	0,08
	3	1,49	0,21	0,08
	4	4,51	0,28	0,08
	5	6,41	0,28	0,07
	6	9,48	0,30	0,08

## II. Laboratóriumi kísérletek

A laboratóriumi kísérletekkel arra a kérdésre kerestünk választ, hogy az acélban jelenlevő Ni és annak változó mennyisége befolyásolja-e, s ha igen, úgy milyen mértékben a kénoxidációt.

A kísérletekhez *három különböző összetételű*, egyenként 3 kg betétsúlyú acélnyersvasat olvasztottunk Tamman-kemencében. A három adag kéntartalma egyenként 0,05, 0,10 és 0,15<sup>0</sup>/<sub>0</sub> volt, de hat próbáján belül Ni-tartalmát az adag közben növeltük. A vizsgált próbákat 40 és 60 másodperces, oxigénáramban (fúvatás) való égetésnek vetettük alá, és az oxidálódott kénmennyiséget kénessav formájában, jodometriás úton, H i r t h [4] módszerével határoztuk meg.

Az acélnyersvas összetételét, valamint a laboratóriumi kísérletek eredményeit az 5., 6., 7. és 8. táblázatok foglalják össze.

E táblázatok alapján szerkeszthető meg a 4. ábra, melyben az oxidálódott kén mennyiségét a kiinduló összes kén százalékában és az acél nikkeltartalmának függvényében mutatjuk be a különböző fúvatási idők feltüntetésével. A diagramon külön csoportot alkotnak a 0,05, 0,10 és a 0,15<sup>0</sup>/<sub>0</sub> kéntartalmú acélok.

Korábbi munkákból [1], [5], [6] ismeretes, hogy a kénoxidáció sebessége fordítva arányos a szénoxidáció sebességével a nyersvasnak oxigénnel történő fúvatásakor. Ezért a diagramra az acél karbontartalmának változását is felvittük, hogy összehasonlítást tehessünk a kénoxidáció, valamint a szénoxidáció mértékének megállapítására, a nikkeltartalom függvényében is.

A 4. ábrából megállapítható, hogy mindhárom acél-kéntartalom esetében az acél nikkeltartalmának növekedésével csökkent a kioxidálódott kén mennyisége. Továbbá megállapítható, hogy a kioxidálódott kén mennyisége függ a kiinduló kéntartalmaktól, valamint a fúvatás idejétől. Minél nagyobb az acél kiinduló kéntartalma, annál több az acélban visszamaradt kénmennyiség. A diagramból az is látható, hogy a karbontartalom növekedésével csökken az oxidálódott kén mennyisége is. Ez a tendencia jobban érvényre jut a magasabb nikkeltartalmak esetében.

Szükséges megjegyezni, hogy az 1...2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Ni-tartalmú acélok esetében tízmásodperces fúvatási időnél nem lehetett egyértelmű törvényszerűséget megállapítani a kapott értékek nagymérvű szóródása miatt.

Összefoglalva a kén oxidációjával kapcsolatos kísérleti eredményeket, az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

- a) az acél nikkeltartalma azonos feltételek mellett befolyásolja a kénoxidáció folyamatát, és pedig minél nagyobb az acél nikkeltartalma, annál kevesebb a kioxidálódott kén mennyisége;
- b) a nikkeltartalom növekedése mellett a kiinduló kéntartalmak is befolyásolják a kioxidálódott kén mennyiségét. Azonos acél nikkeltartalmaknál annál több az acélban visszamaradt kén mennyisége, minél több az acél kiinduló kéntartalma;
- c) a Fe-FeS-Ni-rendszerben is fennáll az a törvényszerűség, hogy a kénoxidáció mértéke csökken a szénoxidáció mértékének növekedésével, ami a nikkeltartalom emelkedésével még nagyobb mértékű lesz;

A 0,05% S-tartalmú acélnyersvasból O<sub>2</sub>-árammal történő kénoxidációs reakciók adatai

6. táblázat

Fűtési idő, sec.	Próba-szám	Ni %	Hőmérséklet, C°			Oxidálódott kén		A vasban maradt kén, az összes kén %-ában	Fogyott oxigén, liter
			kezdeti	végző	kezdeti átlaga	az összes kén %-ában	Mól kg <sup>-1</sup> vas 10 <sup>-3</sup>		
10	1	0,78	1070	1110	1090	60	0,335	40	0,9
	2	0,85	1080	1130	1090	40	0,628	60	0,9
	3	2,22	1110	1200	1090	38	0,594	62	0,9
	4	3,94	1090	1150	1090	42	0,660	58	0,8
	5	5,88	1100	1140	1090	44	0,632	56	0,7
	6	8,96	1090	1200	1090	16	0,243	84	0,7
20	1	0,78	1200	1395	—	100	1,560	0	1,4
	2	0,85	1210	1395	—	100	1,560	0	1,4
	3	2,22	1230	1380	—	96	1,480	4	1,6
	4	3,94	1230	1390	—	96	1,480	4	1,4
	5	5,88	1230	1430	—	96	1,480	4	1,4
	6	8,96	1240	1440	—	74	1,152	26	1,2
40	1	0,78	1200	1340	—	100	1,560	0	3,2
	2	0,85	1210	1340	—	100	1,560	0	3,2
	3	2,22	1230	1350	—	100	1,560	0	3,0
	4	3,94	1230	1310	—	100	1,560	0	3,0
	5	5,88	1230	1330	—	98	1,520	2	3,0
	6	8,96	1240	1340	—	84	1,348	16	2,8
60	1	0,78	1070	1200	1090	100	1,560	0	4,4
	2	0,85	1080	1190	1090	100	1,560	0	4,2
	3	2,22	1110	1220	1090	100	1,560	0	4,4
	4	3,94	1090	1230	1090	100	1,560	0	4,2
	5	5,88	1100	1230	1090	100	1,560	0	4,5
	6	8,96	1090	1260	1090	86	1,312	14	3,8

A 0,10<sup>0</sup><sub>0</sub>S-tartalmú acélnyersvasból O<sub>2</sub>-árammal történő kénoxidációs reakciók adatai

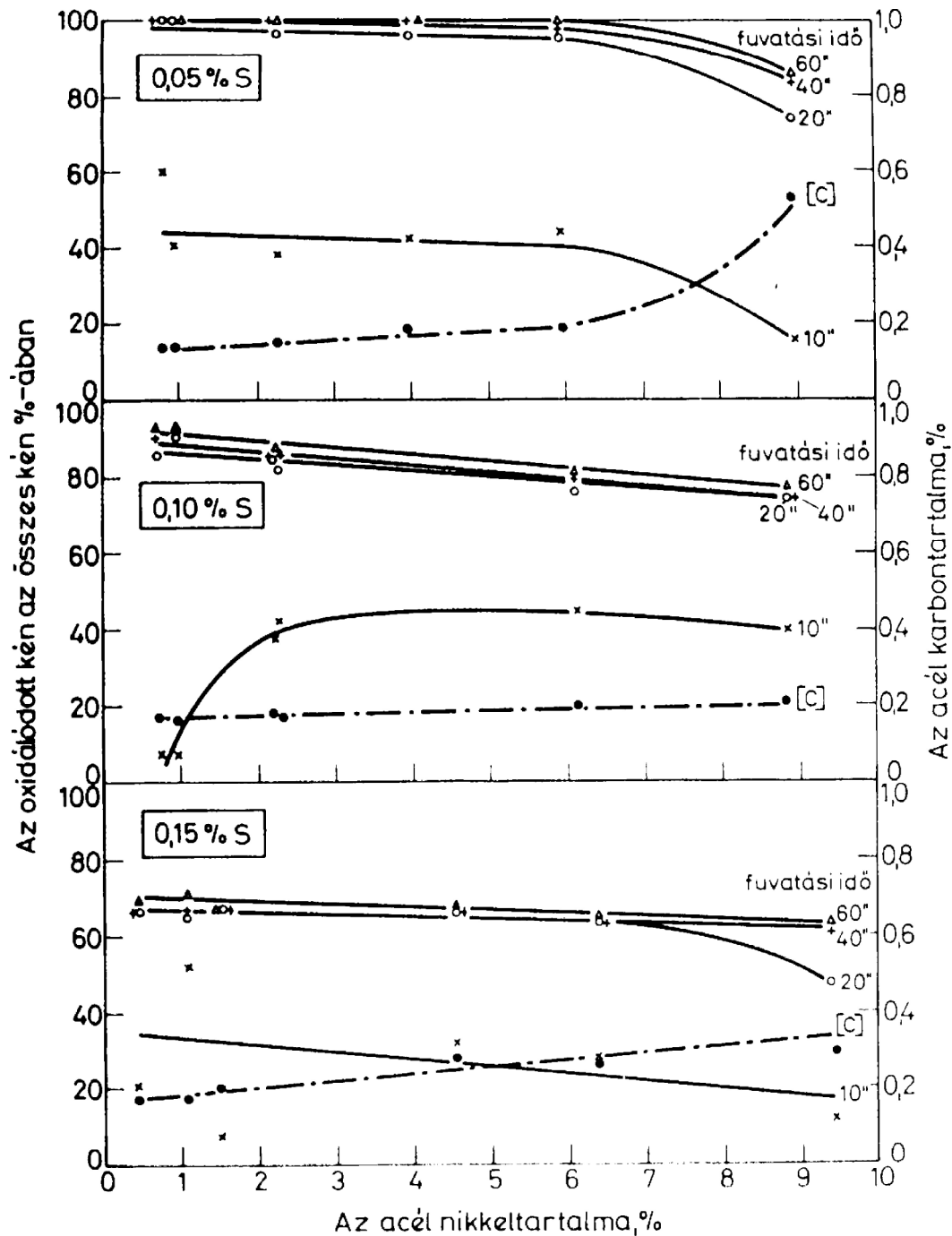
7. táblázat

Fűtési idő, sec.	Próba-szám	Ni %	Hőmérséklet C°			Oxidálódott kén		A vasban maradt kén az összes kén %-ában	Fogyott oxigén, liter
			kezdeti	végső	kezdeti átlaga	az összes kén %-ában	Mól kg <sup>-1</sup> vas 10 <sup>-3</sup>		
10	1	0,69	1090	1150	1120	8	0,025	92	0,6
	2	0,90	1110	1260	1120	8	0,025	92	0,7
	3	2,21	1110	1220	1120	38	1,188	62	0,6
	4	2,25	1110	1180	1120	42	1,310	58	0,9
	5	6,13	1170	1260	1120	45	1,400	55	0,7
	6	8,82	1130	1210	1120	40	1,252	60	0,8
20	1	0,69	1220	1400	—	86	2,680	14	1,4
	2	0,90	1240	1480	—	91	2,840	9	1,0
	3	2,21	1080	1240	—	85	2,660	15	1,4
	4	2,25	1030	1230	—	82	2,520	18	1,4
	5	6,13	1090	1210	—	77	2,420	23	1,4
	6	8,82	1130	1280	—	75	2,340	25	1,4
40	1	0,69	1220	1400	—	91	2,840	9	2,8
	2	0,90	1240	1450	—	92	2,880	8	3,0
	3	2,21	1080	1190	—	86	2,680	14	3,2
	4	2,25	1050	1200	—	87	2,720	13	3,2
	5	6,13	1060	1210	—	80	2,500	20	3,2
	6	8,82	1130	1220	—	75	2,340	25	3,2
60	1	0,69	1090	1220	1120	93	2,920	7	4,0
	2	0,90	1110	1210	1120	95	2,920	7	3,8
	3	2,21	1100	1250	1120	87	2,720	13	4,5
	4	2,25	1110	1260	1120	87	2,720	13	4,4
	5	6,13	1170	1260	1120	81	2,520	19	4,4
	6	8,82	1130	1280	1120	78	2,480	22	4,6

A 0,15% S-tartalmú acélnyersvasból O<sub>2</sub>-árammal történő kénoxidációs reakciók adatai

8. táblázat

Fűtési idő, sec.	Próba-szám	Ni %	Hőmérséklet, C°			Oxidált kén		A vasban maradt kén az összes kén %-ában	Fogyott oxigén, liter
			kezdeti	végső	kezdeti átlaga	az összes kén %-ában	M <sup>3</sup> l kg <sup>-1</sup> vas 10 <sup>-3</sup>		
10	1	0,44	1150	1170	1142	21	0,982	79	0,8
	2	1,03	1150	1200	1142	53	2,520	47	0,8
	3	1,49	1140	1180	1142	8	0,372	92	0,8
	4	4,51	1120	1170	1142	32	1,500	68	0,8
	5	6,41	1120	1160	1142	29	1,340	71	0,8
	6	9,48	1070	1340	1142	13	0,615	87	0,8
20	1	0,44	1140	1300	—	07	3,150	33	1,4
	2	1,03	1170	1410	—	06	3,100	34	1,2
	3	1,49	1170	1360	—	06	3,200	32	1,0
	4	4,51	1050	1320	—	67	3,150	33	1,4
	5	6,41	1060	1320	—	64	2,980	36	1,4
	6	9,48	1070	1460	—	48	2,240	52	1,2
40	1	0,44	1140	1300	—	67	3,150	33	3,2
	2	1,03	1170	1390	—	67	3,150	33	2,8
	3	1,49	1170	1350	—	68	3,200	32	3,0
	4	4,51	1050	1240	—	67	3,150	33	3,2
	5	6,41	1060	1260	—	64	2,980	36	3,2
	6	9,48	1070	1220	—	61	2,840	39	3,2
60	1	0,44	1150	1230	1142	69	3,230	31	4,6
	2	1,03	1150	1260	1142	72	3,360	28	3,9
	3	1,49	1140	1260	1142	67	3,150	33	4,0
	4	4,51	1120	1280	1142	69	3,230	31	4,6
	5	6,41	1120	1270	1142	69	3,010	35	4,6
	6	9,48	1070	1180	1142	53	2,930	37	4,2



4. ábra. Az oxidálódott kén mennyisége az acél nikkeltartalmának függvényében

d) a fúvatási idő növelésével növekszik az oxidációval eltávolítható kén mennyisége, a nikkeltartalom növekedésével azonban csökken az azonos idő alatt eltávolítható kén mennyisége.

## FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Simon S.: Vizsgálatok az oxigénes acélgártásban végbemenő kénoxidáció termodinamikai és reakciókinetikai törvényszerűségeinek feltárására. Doktori értekezés. Miskolc, 1965.
- [2] Elliott J. F.—Gleiser M.—Ramakrishna V.: Thermochemistry for Steelmaking 1960. London.
- [3] Basic Open Hearth Steelmaking. New York. 1951. p. 650.
- [4] Miika J.: Kohászati elemzések. Műszaki Könyvkiadó, 1959.
- [5] Simon S.—Benkő Gy.-né: NME Közleményei, 1965. XI. K. p. 109—120.
- [6] Elliott J. F.—Gleiser M.: Thermochemistry for Steelmaking 1960. London.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ СЕРЫ В СТАЛИ, СОДЕРЖАЮЩЕЙ НИКЕЛЬ, С ПОМОЩЬЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Д-р Ласло Сюч

Из разных типов конструкционной стали выделяются содержащие в себе никель, они играют большую роль в современной технике.

При обработке в ходе производства они ведут себя своеобразно. Причиной этого может служить окисление серы, являющейся составной частью стали.

Термодинамические проверки по методу Fe—Ni—S показывают, что окисление серы происходит в первую очередь у сульфида железа, так как движущая сила окисления серы под влиянием газа O<sub>2</sub> является большей у сульфида железа, чем у сульфида никеля.

Лабораторные испытания показали, что повышения содержания никеля препятствует окислению серы в стали.

### DETERMINATION OF THE DEGREE OF SULPHUR OXIDATION IN STEELS CONTAINING NICKEL WITH PHYSICO-CHEMICAL CALCULATIONS AND LABORATORY TESTS

*Dr. László Szűcs*

Steels containing nickel are very significant among structural steels. At the same time they show a particular behaviour. Such deviation can be the oxidation of sulphur to be found in them.

Termodinamical examinations made on the basis of the clear Fe- Ni- S system have proved that sulphur oxidation takes place in ferric (II) sulphid first of all, as the driving force of oxidation of sulphur under the influence of clear O<sub>2</sub> gas is bigger in the case of ferric (II) sulphid than in nickel (II) sulphid.

Laboratory tests prove unambiguously that growing nickel contents hinder oxidation of sulphur contents in steel.