

# A METALLURGIA AZ ACÉL TISZTASÁGÁNAK SZOLGÁLATÁBAN\*

SIMON SÁNDOR\*\*

AZ MTA LEVELEZŐ TAGJA

Az acélkohászat fejlődésének tendenciája. Az acélok tisztaságának alapvető kritériumai. Vákuumozás hatása az acélok gáztartalmára. Az acélban található zárványok típusai. Az exogén eredetű oxidzárványok forrásai és csökkentésük lehetőségei. A dezoxidációból származó endogén zárványok keletkezésének és mennyiségük csökkentésének elméleti alapjai. Ca-alapú komplex dezoxidálószeres kedvező hatása az acél tisztaságára. Ritkaföldfémek kéntelenítő és dezoxidáló képessége, kisméretű és kevésbé káros tulajdonságú oxo-szulfid zárványok kialakításának feltételei, ritka földfémoxidok hatása.

## 1. Bevezetés

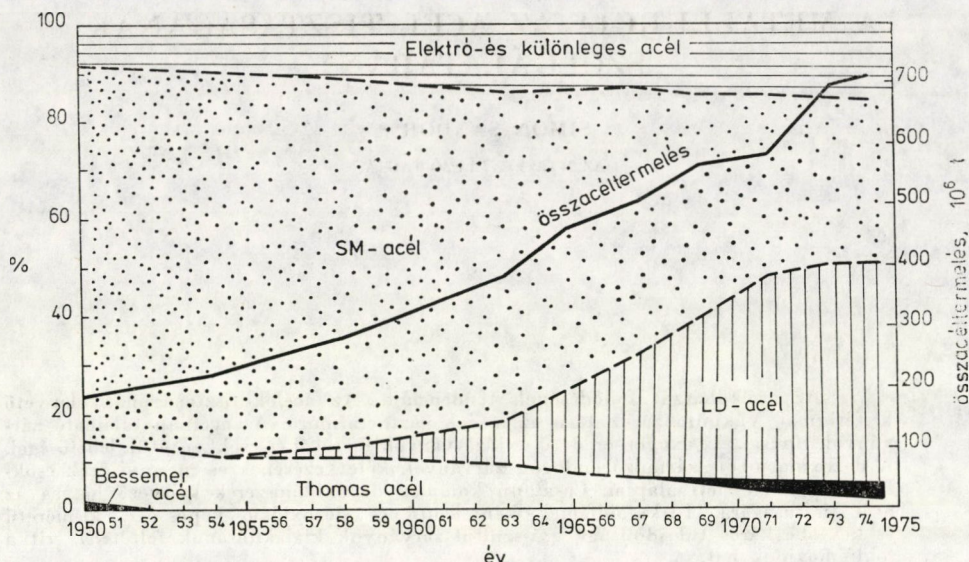
Napjainkban az acélkohászat tudományos, technikai és gazdasági fejlődésének irányát egyrészt az határozza meg, hogy az acélokkal szemben évről évre fokozódó követelmények újabb és újabb minőségek kifejlesztését teszik szükségessé; másrészt az, hogy a technika általános és intenzív fejlődésével a mennyiségi igények állandóan növekszenek. A minőség javítása, a választék bővítése, valamint az egyre növekvő mennyiségi igények kielégítése mellett fő törekvés a termelékenység és a gazdaságosság fokozása [1]. Noha az említett követelmények egyike-másika bizonyos mértékben részben egymástól függetlenül, vagy csak részleges kapcsolatban is kielégíthető, a feladat alapvető megoldása integrált és szintetizált fejlesztő-kutató munkát igényel.

A mennyiségi igények kielégítésének fontossága abból is kitűnik, hogy ma a szerszámgépiparban, az építőiparban, a járműiparban, az energiatermelőiparban, a mezőgazdaságban és a honvédelemben együttesen a felhasználásra kerülő összes fémnek kb. 85%-a vas- és acéltermék, ami az egyéb felhasználásokat is figyelembe véve, világ szinten jelenleg mintegy 700 millió tonna acél termelését teszi szükségessé évente. Ez indokolja a világ acéltermelésének az 1. ábrán látható fejlődését.

A termelés volumenének felfutásával egyidejűleg, az elmúlt 25 év során több acélgyártó eljárás alakult ki. A minőségi követelmények fokozódásával kismértékben növekedett az elektro- és a különleges acélok részesedése, míg

\* Akadémiai székfoglaló előadás. Elhangzott 1977. január 12-én.

\*\* Prof. Dr. Simon Sándor, 3515 Miskolc, Egyetemváros, Csermőke 107.



1. ábra. A világ összacél termelése ill. az összacéltermelés technológiák szerinti megoszlása az utóbbi 25 évben

a megnőtt mennyiségi igényeket a gyors ütemben elterjedt LD-eljárás elégítette ki.

Az utóbbi években az LD-eljárás, valamint annak továbbfejlesztett változatai is igen komoly versenytársat kaptak az újabb oxigénfúvós technológiák kifejlesztése folytán. A nemesacélgyártás fejlődése egyre inkább oda vezet, hogy a különböző konverteres eljárások a korszerűsített SM-kemencék, a nagy transzformátor-teljesítménnyel dolgozó elektrokemencék főként csak a betét megolvasztására, illetve frissítésére szolgálnak. A hagyományos acélgyártás számos, eddig kemencében végzett folyamatát — a redukálást, a finomítást és az ötvözt — vagy különálló üstben, vagy speciális konverterben végzik.

Az acélgyártó, általában a kohászati termelő-kapacitás bővítése, ill. új termelő egységek építése nagy beruházási összegeket igényel, és noha ez csupán elhatározás és investíció kérdése, a termelékenység és a gazdaságosság növelését még a nálunk gazdagabb országokban is erősen korlátozzák a beruházások finansziális szempontjai.

Az acélgyártás műszaki-gazdasági, ill. a termelt acél minőségi paramétereit az alapanyag-helyzet is befolyásolja; valamint az ércelőkészítés és a nyersvasgyártás technológiai színvonala, termékeinek minősége és gazdaságossága. Különösen érvényes ez a mai korszerű oxigénes acélgyártó eljárásoknál.

A fejlődés tendenciái alapján ma már világosan látjuk, hogy a következő évtizedekben az oxigénes konverter és az UHP ívkemence lesz a világ legelterjedtebb acélgyártó berendezése, mert ez a két eljárás a legtermelékenyebb

és alkalmazkodik legjobban — egymást kiegészítve — a különböző betéviszonyokhoz. A minőségi követelmények kielégítése azonban megköveteli, hogy a két acélgyártó eljáráshoz olyan finomító technológiák kapcsolódjanak, melyek biztosítani tudják a felhasználási célnak megfelelő minőségű, nagy tisztaságú acélokat.

Az acélok tisztasága azonban — az empirikus ismereteinket is messzeemenően figyelembe véve — elsősorban és döntően a metallurgiai folyamatok jellemzői hatásának ismerete alapján történő beavatkozásoktól függ. A metallurgiai tudományok szerepe éppen abban rejlik, hogy a termodinamika és a reakciókinetika elméletének ismeretében és továbbfejlesztésével lehetőségünk nyílik a gyártástechnológiának a kívánt irányban való módosítására.

Az acélok tisztaságának növelésével arra törekszünk, hogy az acél a káros alkotórészek: így a gázok, a nemfémes zárványok szempontjából általában minél tisztább, összetétele pedig egyenletesebb legyen. Ez igen összetett feladatcsoport, melynek együttes megoldására — üzemi körülmények között — ma még nem ismeretes tökéletes technológia.

## 2. A gáztartalom-csökkentés lehetőségei

A gáztartalom csökkentésére — a megfelelően vezetett frissítés mellett — jó eredményt adnak a vákuumot is alkalmazó technológiák [2]; éspedig a folyékony acél vákuumozása, a vákuumindukciós olvasztás, a vákuum-ívfényes, ill. elektronsugaras átolvasztás. Ezeknél az eljárásoknál a hidrogéntartalom — a káros hatást már nem jelentő —  $1 - 1,5 \text{ Ncm}^3/100 \text{ g}$  vas értékre csökkenthető. Az ún. pehelymentesség biztosítására elég a  $\approx 1$  Torr melletti vákuumozás, melyet a legegyszerűbb vákuumozó berendezéssel is elérhetünk, gyakorlatilag korlátlan acélmennyiség kezelésére.

A nitrogéntartalom csökkentését — a  $\text{H}_2$ -tartalom csökkentésével ellentétben — fékezik az acélban jelenlevő nitriddképző elemek, ezért a  $\text{N}_2$  eltávolítása az ismert vákuumozó eljárásokkal csupán korlátozottan, mintegy 30–40%-os mértékben lehetséges.

Az oxigén döntően oldott  $\text{FeO}$  vegyület formájában van az acélban. Az  $\text{FeO}$ -ból az oxigénnek disszociációval történő eltávolításához olyan vákuum szükséges, amelyet a vákuumot alkalmazó eljárások ma még nem tudnak biztosítani. Karbon jelenlétében azonban vákuumozással az acél oldott oxigéntartalma jelentősen csökkenthető, sőt nagyobb vákuumtartományokban ( $< 10^{-2}$  Torr) a zárvány formájában jelenlevő  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{SiO}_2$  egy része is redukálódik, szuboxidok keletkezése közben [3]. Ez utóbbi folyamatra azonban nagy tömegű acél egyszerűbb vákuumkezelésénél természetesen nem számíthatunk. Utólagos üstmetallurgiai kezelés hiányában a gáztalanítás is, csak különleges adalékanyagok felhasználása, vagy semleges gázok átbuborékoltatása révén igen korlátozott mértékben lehetséges.

### 3. Az exogén és endogén zárványok forrásai, képződésük körülményei

A gáztalanítás mellett az acél tisztaságának szempontjából nagyon fontos feladat a gyártóberendezésekből vagy más forrásokból származó, ill. az acélt kísérő, valamint a dezoxidáló elemek oxidációjából keletkezett zárványok eltávolítása. A nagy tisztaságú acélok előállítására, ill. a zárványtartalom csökkentése érdekében

- egyrészt a gyártás összes munkafázisában a minimumra kell csökkenteni a külső eredetű, ún. exogén zárványok bejutásának lehetőségét,
- másrészt a kikészítés során biztosítani kell, hogy az acélban szükségszerűen visszamaradt belső eredetű, ún. endogén zárványok mennyisége minimális, és konzisztenciájuk minél kevésbé káros legyen.

Az exogén zárványok az acélfürdővel érintkező salakból, tűzálló anyagokból, ferroötvözetekből mechanikus úton, vagy kémiai korrózióval kerülnek az acélba. Jellemző ismervük az, hogy nagyobbak mint az endogén zárványok, alakjuk szabálytalan, szerkezetük pedig rendszerint összetett.

Viszonylag nagy méretük miatt kedvezőek a feltételek a még folyékony fürdőből történő felúszásokra, eltávozásukra; ugyanakkor az endogén zárványoknak a csíráképződés és -növekedés feltételei által meghatározott méreteloszlását kiszámíthatatlanul zavarják.

A tűzálló anyagok közül a samott-téglák vannak a legnagyobb mértékben kitéve kémiai korrózióknak. Különösen, ha az acél mangántartalma nagy és Si-tartalma kicsi, a samotban levő kovásva redukálódik, helyette az acélból származó MnO épül be a tűzállótégla felületébe. A beépülő MnO hatására alacsony olvadáspontú Mn-szilikát réteg alakul ki, és ezáltal a falazat tűzállósága romlik. Az alacsony olvadáspontú rétegek az áramló acél koptató hatására az acélba kerülnek és azt nagyméretű Mn-szilikát zárványokkal szennyezik. Irodalmi adatok és saját vizsgálataink [4, 5, 6] szerint is a tűzálló anyagok ilyen természetű korróziójának az öntőszerelevények közül az öntőcsatornatéglák vannak a legnagyobb mértékben kitéve.

Az acélok exogén zárványtartalma csökkenthető, ha a tűzálló anyag  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -tartalmát növeljük,  $\text{SiO}_2$ -tartalmának egyidejű csökkentésével. Ezen túlmenően kedvező, ha a csatornatéglákat a  $\text{SiO}_2$  redukciójának megakadályozására kátránnyal itatjuk át.

A magnezit-bélések és a folyékony acél között nem mennek végbe a samottéhoz hasonló korróziós folyamatok. Ha azonban a magnezit-bélés porozitása nagy, akkor az acél eróziós hatása számottevő mértékű lehet és ezáltal az ilyen bélés jelentős zárványforrássá válhat. Ezért az acél exogén eredetű zárványtartalmának csökkentésére megfelelő tömörségű magnezit-

réteget kell kialakítani. Egyébként az exogén zárványok forrásait a folyamatos öntés technológiája jelentősen csökkentheti.

A zárványok eredetük szerinti másik csoportját az endogén zárványok alkotják. Képződésüket, kiválásukat valamilyen oxid-, szulfid- vagy nitrid-képző elem beadása, vagy az acél oxigén-, kén- vagy nitrogénoldó képességének a változása indítja meg. Egy részük egyszerűbb oxid, szulfid, nitrid; másik részük pedig összetett vegyület formájában marad vissza úgy, hogy az összetétel gyakran nem is fejezhető ki sztöchiometrikus arányokkal, mert a komplex vegyület szilárd oldatként is tartalmazhat egyéb alkotókat.

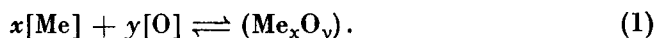
A felsorolt zárványok közül mindmáig általában az oxid típusú zárványok hatását tartjuk a legkedvezőtlenebbnek, elsősorban az acélnál kisebb hőtágulási együtthatójuk, valamint alakjukból származó feszültségnövelő hatásuk miatt. Érthetően erre a zárványfajtára szorítkoznak mind ez ideig a legkiterjedtebb vizsgálatok [7] és a jövő kutatásait is erre kell összpontosítani, ugyanis az oxigén-konverteres, ill. UHP-elektrokemencés eljárásoknál is a kicsapásos dezoxidálás tökéletesítése eredményezheti az acél kellően alacsony oxigén-koncentrációját.

A kicsapásos dezoxidálás során az oxigént tartalmazó acélfürdőbe olyan elemet kell adagolnunk, melynek az oxigénhez való affinitása nagyobb, mint a vasé és a képződött oxid az acélfürdőből könnyen kiválik, kicsapódik.

A dezoxidálás hőmérsékletén keletkező, ún. elsődleges endogén zárványok zöme a dermedés kezdetéig eltávozik. Ugyancsak eltávozik a rendszerből a dezoxidálást követő öntés alatti lehűlés során — a dezoxidációs egyensúlyi állandó megváltozása miatt kiváló — másodlagos zárványok jelentős része is. A likvidusz és a szolidusz határközben, az oxigén szegregációja következtében a kristályhatárok mentén megrekedt harmadlagos, továbbá a polimorf átalakulás során, az egyre csökkenő oxigénoldóképesség miatt az energetikailag átlagon felül kedvező helyeken (pórusok, szemcsehatárok, diszlokációk) kiváló negyedleges zárványok viszont a lehűlt acélban visszamaradnak.

A dezoxidáció igen összetett, bonyolult metallurgiai folyamat; lejátszódását egész sor tényező befolyásolja [8]. A felhasznált dezoxidáló elem oxid-képződésének szabadentalpia-változása, a dezoxidáló szer mennyisége és összetétele, olvadáspontja, oldódásának mértéke és az oldódás sebessége mellett igen nagy szerepet játszik az acélfürdő oxigéntartalma, hőmérséklete, az acélfürdő egyéb ötvözőinek mennyisége, a dezoxidációs termékek keletkezésének, növekedésének és eltávolításának fizikai-kémiai jellegzetességei.

A legdöntőbb szerepe a dezoxidáció hatékonysága szempontjából a dezoxidálóelem (Me) „dezoxidáló-képessége”-nek van, amelyet a kicsapásos dezoxidálás (1) egyenlet szerinti általános reakcióegyenletéből vezethetünk le.



A reakció egyensúlyi állandóját adott hőmérsékleten a

$$K_{\text{Me}} = \frac{a_{(\text{Me}_x\text{O}_y)}}{a_{[\text{Me}]}^x \cdot a_{[\text{O}]}^y} \quad (2)$$

(2) egyenlettel fejezzük ki. Az egyensúlyi állandóból határozhatjuk meg a dezoxidáló elemmel és a dezoxidáció termékével egyensúlyt tartó oxigén aktivitással kifejezett koncentrációját:

$$a_{[\text{O}]} = \sqrt[y]{\frac{D_{\text{Me}} \cdot a_{(\text{Me}_x\text{O}_y)}}{a_{[\text{Me}]}^x}}. \quad (3)$$

A (3) egyenletben az egyensúlyi állandó reciprokát — ahogy az irodalomban szokásos —  $D_{\text{Me}}$  kifejezéssel jelöltük. A (3) egyenlettel meghatározott  $a_{[\text{O}]}$  értéke jellemzi a szóban forgó elem dezoxidáló képességét.

Többalkotós acélfürdőben az oldott elemek termodinamikai aktivitását a (4) és (5) összefüggés fejezi ki.

$$a_{[\text{O}]} = [0, \%] \cdot \gamma_{[\text{O}]}^{\text{ötv}}; \quad (4)$$

illetve

$$a_{[\text{Me}]} = [\text{Me}, \%] \cdot \gamma_{[\text{Me}]}^{\text{ötv}}. \quad (5)$$

Vonatkozási állapot a végtelen híg oldatok tartománya, azaz  $\gamma \rightarrow 1$ , ha  $[\text{Me}, \%] \rightarrow 0$ . A végbement dezoxidáció termékében a dezoxidáló elem oxidjának aktivitása egyenlő eggyel,

$$(a_{(\text{Me}_x\text{O}_y)} = 1),$$

ha önálló, tiszta fázisként válik ki az acélfürdőből, amit általában csak igen erős egykomponensű dezoxidálószerrel lehet elérni. Ha komplex dezoxidáló szert alkalmazunk, akkor összetett oxidfázis válik ki, amelyben a keletkezett egyes oxidok aktivitása egynél kisebb:

$$a_{(\text{Me}_x\text{O}_y)} < 1.$$

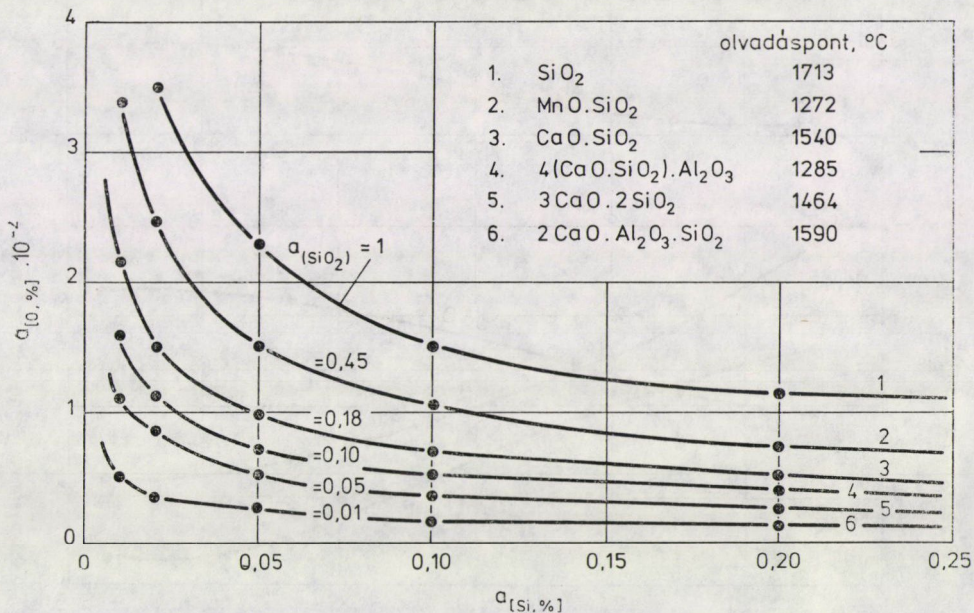
A dezoxidációs egyensúlyból következik, hogy az oldott oxigén mennyiségének csökkentésére — adott dezoxidáló elem alkalmazásakor — két lehetőségünk van. Az egyik a felhasznált dezoxidáló anyag mennyiségének a növelése, a másik a dezoxidációs termék összetételének megváltoztatásával az illető elemből keletkezett oxid aktivitás ( $a_{(\text{Me}_x\text{O}_y)}$ ) értékének csökkentése.

Mivel az adott elem mennyiségét az acélban meghatározott koncentráció határok között kell tartanunk, ezért az alkalmazott elem dezoxidációs képességét elsősorban a dezoxidációs termék összetételének a változtatásával lehet

növelni. A dezoxidációs termék összetételének változtatására nyújtanak módot a komplex dezoxidáló szerek, amelyek közül ma már egyre jobban elterjedtek a Ca-alapú ötvözetek (CaSi, CaSiMn, CaSiAl stb.).

#### 4. A Ca-alapú dezoxidálószer hatása az acélok tisztaságára

A Ca-alapú dezoxidáló szerek hatását az acélban 1600 °C-on oldatban maradt oxigén mennyiségére a 2. ábra alapján értékelhetjük. Az ábra az acél-

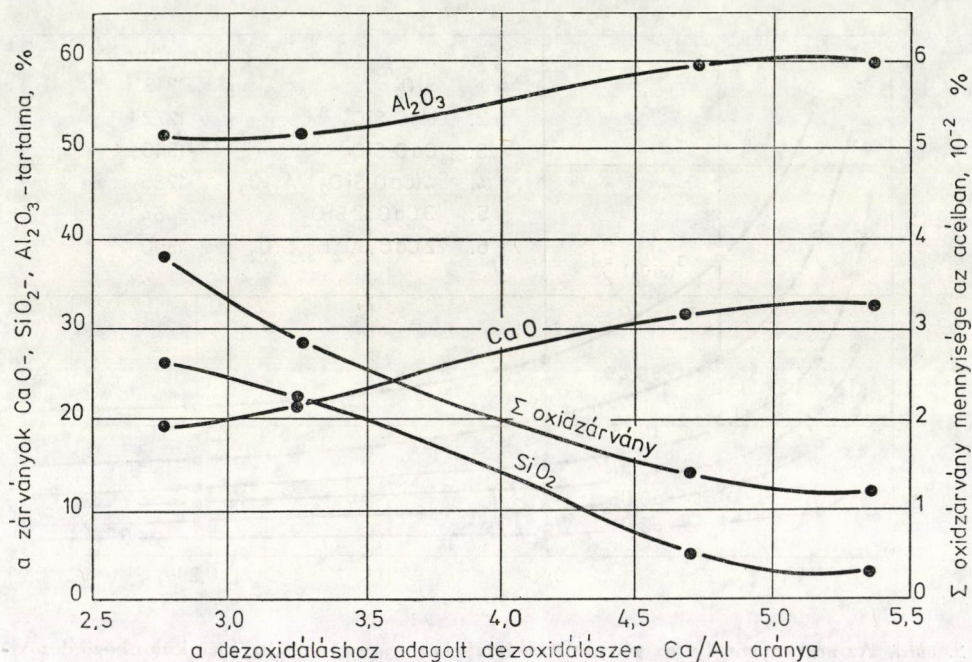


2. ábra. Az acél egyensúlyi oxigén aktivitásértékei az  $a_{[\text{Si}, \%]}$  függvényében különböző dezoxidációs termékek képződésekor

fürdőben oldott egyensúlyi oxigénkoncentrációkat mutatja be a szilícium aktivitásának függvényében, különböző — 1600 °C alatt folyékony — oxidtermékek keletkezésekor. Az 1. görbe arra az állapotra érvényes, amikor a dezoxidáció során csak  $\text{SiO}_2$  keletkezik. A kovásv különböző vegyületeinek kialakulásakor a fürdőben levő azonos szilícium-tartalom már lényegesen kevesebb oldott oxigénnel van egyensúlyban, mintha tiszta kovásv keletkezne. A vegyületekben ugyanis — stabilitásuktól függően — csökken a kovásv termodinamikai aktivitása a tiszta kovásvéhoz képest és ez kedvezően hat a dezoxidációs egyensúlyra. A részben irodalmi adatokból [9], részben saját méréseinkből [10] számított kovásv-aktivitási értékek a komplex CaAl-szilikátokban a legkisebbek, és a Mn-szilikátokban a legnagyobbak.

Ennek megfelelően a szilícium-aktivitással egyensúlyt tartó oxigén-koncentráció az összetett Ca-szilikátok és Ca—Al-szilikátok keletkezésekor igen kicsi. Közelítőleg egy nagyságrenddel kisebb, mint tiszta kovasav keletkezésekor.

Az egykomponensű és a komplex dezoxidáló szerek dezoxidáló képességének meghatározására végzett fizikai-kémiai számításaink helyességét és alkalmazhatóságát laboratóriumi és üzemi kísérletekkel ellenőriztük. Az előbb bemutatott, elméleti alapokon tervezett kísérletsorozatok eredményeit a 3. ábra szemlélteti.



3. ábra. Az acél zárványtartalma a CaSiAl dezoxidálószer Ca/Al arányának függvényében

Az ábrán a Martin-acélok CaSiAl-mal történt dezoxidációjakor kapott oxidzárványok mennyiségének és összetételének alakulását mutatom be a dezoxidálószer növekvő Ca/Al arányának függvényében.

A 3. ábrából látható, hogy az acélban visszamaradt összes oxidzárványok mennyisége annál kisebb, minél kisebb a zárványokban a kovasav, és minél nagyobb a CaO és az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mennyisége. Ilyen körülmények között ugyanis, a dezoxidációs termékben az

$$a_{(\text{SiO}_2)}$$

értéke kicsi és ezzel együtt az acélfürdőben a termékkel egyensúlyt tartó oxigén aktivitása is. Az acélban csapoláskor jelenlevő oldott oxigén nagy része elsőd-

leges zárványok keletkezése közben válik ki, és ezek felszállására megvan a lehetőség.

Kiváltképpen jó eredményeket kaptunk akkor, amikor a keletkezett termék 1600 °C-on még folyékony állapotú volt, amit a dezoxidáló szerben levő Ca és az Al 5,5–6 körüli arányával értünk el.

Mivel a kísérleteinknél a dezoxidáláskor adagolt Si mennyisége és az acél végső Si-tartalma minden esetben közel azonos volt, így a dezoxidáláskor keletkezett zárványok — megvizsgált — összetételének módosulása a dezoxidáló szerben levő Ca/Al arány változásával magyarázható. A komplex CaAl szilikátok képződésére utalnak mikroszondás felvételeink is. Az azonos területről készült felvételeinken azt tapasztaltuk, hogy 10–15  $\mu\text{m}$  átmérőjű fol-



4. ábra. Szilícium dúsulás

5. ábra. Alumínium dúsulás  
59472. sz. adag

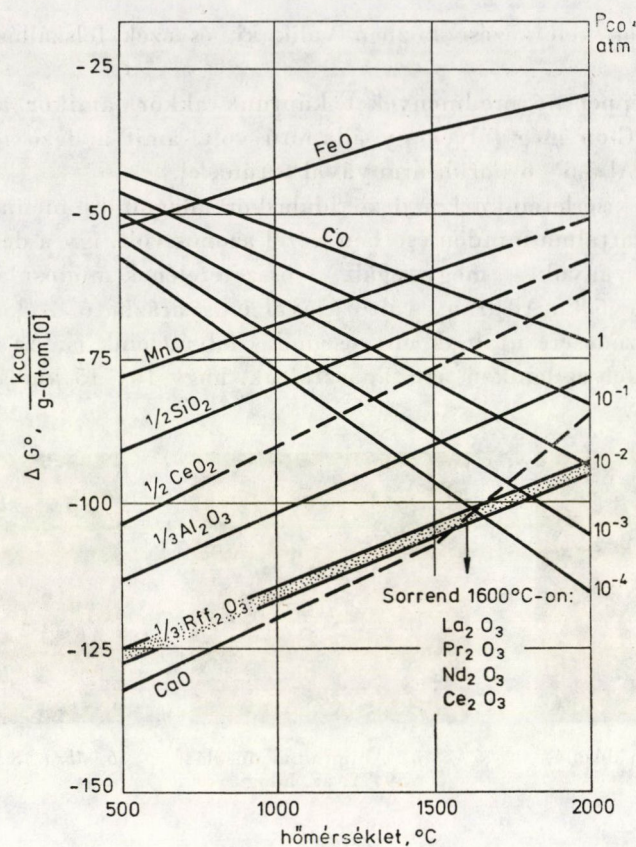
6. ábra. Kalcium dúsulás

tokban ugyanott jelentkezett a Si-, az Al- és a Ca-dúsulás. A 4–6. ábra a Si, az Al és a Ca dúsulásának helyét mutatja komplex zárványok keletkezését jelezve.

Hasonló eredményekre jutottunk [11] CaSiMn komplex dezoxidálószer alkalmazásával is, amikor a Ca/Mn arány változása függvényében vizsgáltuk az acél zárványtartalmát. Növekvő Ca/Mn arány mellett a zárványok össz-mennyisége itt is csökkent, de kisebb mértékben, mint a CaSiAl használatakor.

## 5. A ritka földfémek dezoxidáló és zárványképző szerepének értékelése

Az acélok tisztaságának növelése szempontjából rendkívül nagy jelentősége van továbbá a néhány éve használatban levő ritkaföldfém-tartalmú komplex dezoxidálószereknek is [12]. Legnagyobb jelentőségük feltétlenül a rendkívül erőteljes dezoxidáló képességükben rejlik. Amint a 7. ábrából megítélhető, a Ce, ill. a Ce-os keverékfém a legkiválóbb dezoxidáló anyag, ami ma az acélgyártók rendelkezésére áll.



7. ábra. A legfontosabb dezoxidációs reakciók normál szabad-entalpiaváltozásának értékei a hőmérséklet függvényében

A ritkaföldfém-tartalmú anyagok acélfürdőbe való adagolásának előnye nem csupán a kiváló dezoxidálóhatásból ered, hanem az oxidzárványok összetételének, alakjának és tulajdonságának kedvezőbbé válásából is.

Korábban említettük, hogy mindmáig — feszültségnövelő hatásuk miatt — általában az oxid típusú zárványokat tartjuk legkárosabbnak [13, 14]; így érthető, hogy minden olyan törekvés kívánatos és szükséges, ami

- az oxidzárványok mennyiségének csökkentésére,
- vagy az oxidnál kedvezőbb tulajdonságú zárványok kialakítására irányul.

Az újabb vizsgálatok azt mutatták, hogy a komplex oxisulfidzárványok feszültségnövelő hatása kisebb, mint az oxidzárványoké, mivel az oxisulfid zárványok hőtágulási együtthatója közelebb esik az acéléhoz, mint a tiszta oxidzárványoké. Ezen felül — mivel a sulfidzárványok a megalakítás

hőmérsékletén képlékenyek — a szulfidburok az acéllal sima határfelületet biztosít, szemben az oxidzárványok éles, tagolt határfelületével. Ezért célszerű az egyébként minden acélban jelenlevő szulfidot oxiszulfidzárvány képzésére felhasználni.

Erre legkedvezőbb lehetőségünk a ritkaföldfémek adagolásakor adódik. A szokásos dezoxidáló elemeknél ugyanis az oxigénhez való vegyrokonság minden esetben nagyobb, mint a kénhez való vegyrokonság. Sőt, a vashoz mint alapfémhez viszonyított vegyrokonságkülönbség csupán a Ca-nál, és a Mn-nál ad kéntelenítésre lehetőséget. Ezek szulfidjai viszont többnyire csak a dermedés vége felé képződhetnek.

A ritkaföldfémek kéntelenítő hatása minden más ismert dezoxidáló eleménél jobb. Ennek oka, hogy a ritkaföldfém-oxidok, ill. a ritkaföldfém-szulfidok képződésének termodinamikai feltételei megközelítően azonosak. Amíg a hagyományos dezoxidálóanyagok alkalmazásakor az oxidzárványokat szulfidréteg akkor boríthatja be [14], ha a  $[S]/[O]$  hányados igen nagy, addig a ritkaföldfémek felhasználásakor a szokásos acélfürdőösszetételeknél az a legvalószínűbb, hogy sem tiszta ritkaföldfém-oxidok, sem tiszta ritkaföldfém-szulfidok, hanem gyakorlatilag mindig oxiszulfidok keletkeznek [15–16].

Természetesen nincs kizárva, hogy a zárványok kiválása eleve ritkaföldfém-oxiddal kezdődjék, amint ez a 8. ábrán is látható,

— ha ugyanis a  $[S]/[O]$  arány kisebb, mint 10 (pl. A pont),

$$[S]/[O] < 10,$$

akkor az elsőként képződő fázis tiszta ritkaföldfémoxid,

— ha azonban az  $[S]/[O]$  arány 100-nál kisebb, de 10-nél nagyobb,

$$100 > [S]/[O] > 10,$$

ami a szokásos acélfürdőösszetételekre legjellemzőbb (pl. B pont), akkor már kezdetben is oxiszulfid válik ki,

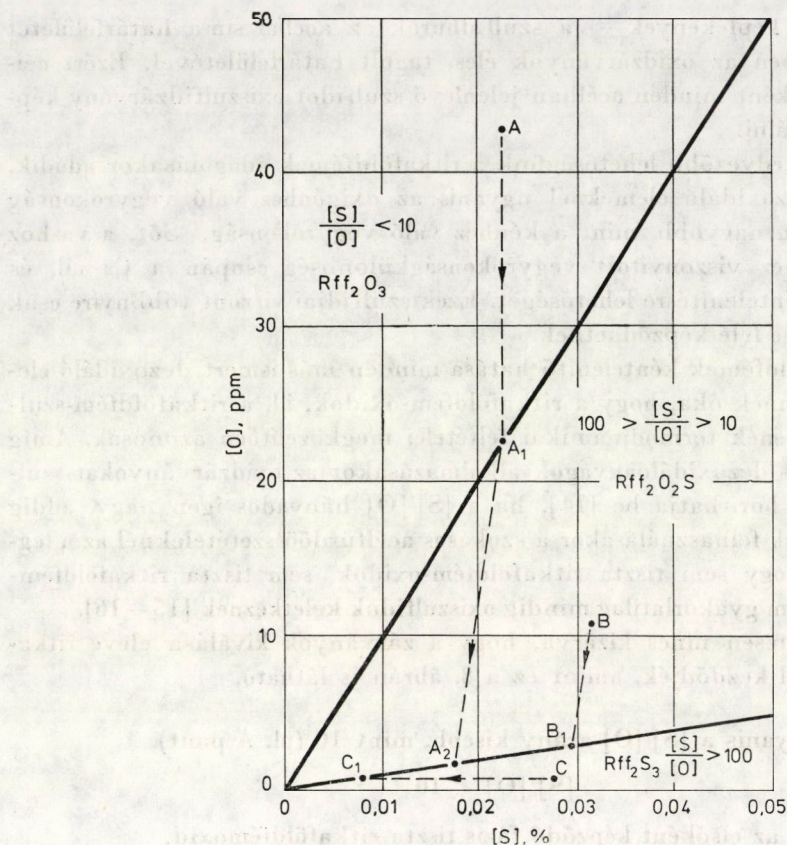
— míg ha az  $[S]/[O]$  arány 100-nál nagyobb,

$$[S]/[O] > 100$$

(pl. C pont), azaz a fürdő kiválóan dezoxidált, a ritkaföldfém csak kéntelenít, s a kivált fázis ritkaföldfém szulfid lesz.

A keletkező zárványok a gyakorlatban nem válnak ki azonnal az olvadékból, ezért legtöbbször réteges zárványokkal találkozhatunk, így pl. az  $A_1$  pontban az oxidra oxiszulfidréteg, az  $A_2$ , ill. a  $B_1$  pontban az oxiszulfidra szulfidréteg kezd rárakódni, de a  $C_1$  pontban is a szulfidot oxiszulfid boríthatja be.

A „Ritkafémkutatás” tárcaközi célprogram keretében végzett kísérleteink során egyértelműen kimutattuk a  $Fe-O-Ce-S$  négyalkotós rendszer-



8. ábra. Az Fe-O-Rff-S rendszer zárványkiválási diagramja

ben végbement réteges zárványképződést [17]. Kutatásaink folyamán — első-sorban gazdaságossági megfontolásokból — feladatul tűztük ki ritkaföldfém-tartalmú komplex dezoxidálószer előállítását is. Ennek megvalósítására ritkaföldfém oxidokból kiindulva, ritkaföldfém-szilicidek előállítására törekedtünk. Számolnunk kellett viszont azzal, hogy mivel a ritkaföldfémek rendkívül nehezen redukálhatók, egy részük oxidformában marad.

Felmerülhet ezért a kérdés: lehet-e metallurgiaiánként létjogosultsága az acélok tisztaságának javítása szempontjából a ritkaföldfém-oxidok, ill. a ritkaföldfém oxid tartalmú szilicidek acélba való juttatásának, s ha igen, akkor ez mivel indokolható [18].

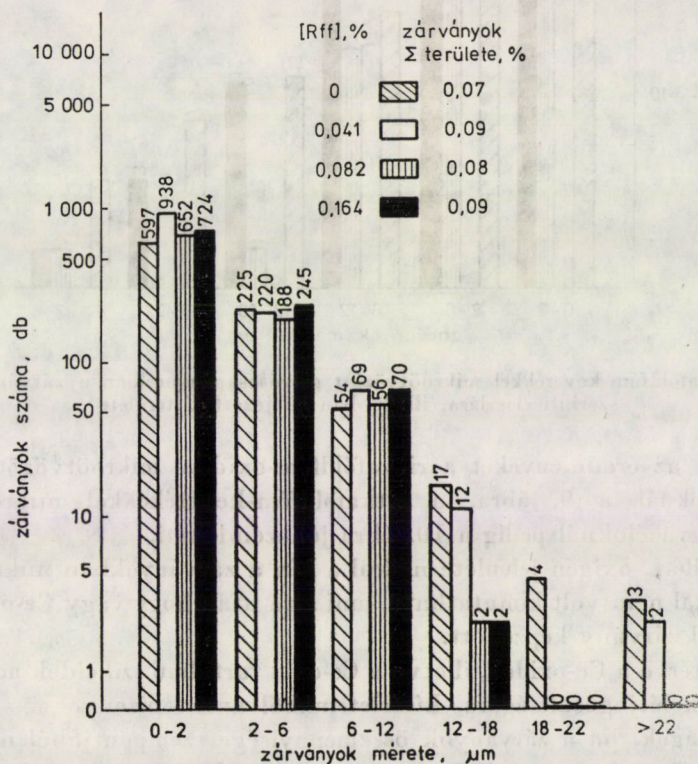
Ennek érdekében Quantimet típusú automatikus képelemző segítségével megvizsgáltuk a Mn-nal + Si-mal elődezoxidált golyóscsapágyacélokat arra vonatkozóan, hogy az adagolt ritkaföldfém-keverékek, ill. ritkaföldfém-oxidok hatását megismerjük a termék zárványosságára, a zárványok számára, méretére,  $\Sigma$  területére. Az 1. táblázatban feltüntetett számokat az acélba adagolt

1. táblázat

A zárványok szem nagyság szerinti megoszlása, ill.  $\Sigma$  területe a különböző keverékfémekkel, ill. ritkaföldfém (Rff)-oxidokkal mikroötvöztött golyóscsapágyacélban

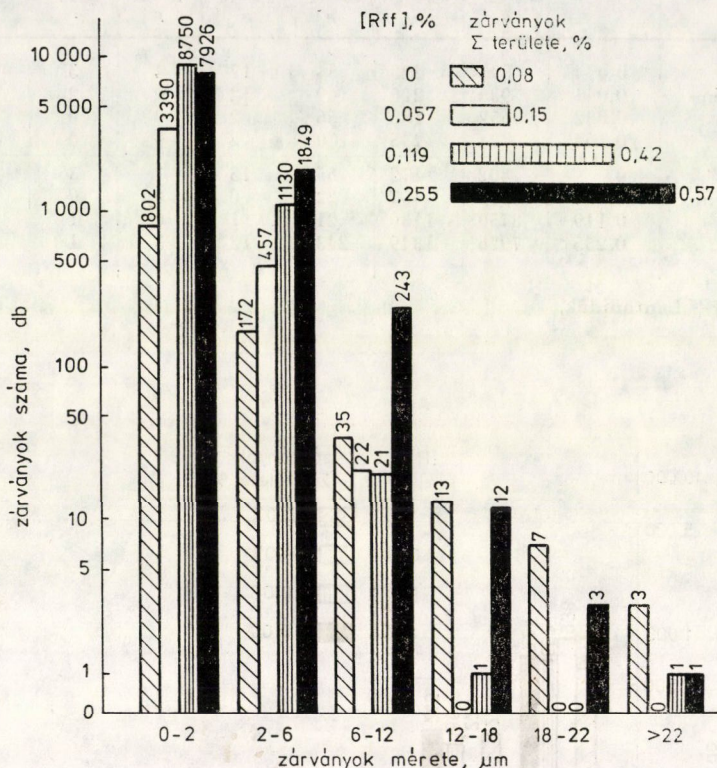
|                          | [Rff]*<br>% | Zárványok méret szerinti megoszlása, db |              |               |                |                |              | Zárványok<br>$\Sigma$ területe,<br>% |
|--------------------------|-------------|-----------------------------------------|--------------|---------------|----------------|----------------|--------------|--------------------------------------|
|                          |             | 0—2<br>$\mu$                            | 2—6<br>$\mu$ | 6—12<br>$\mu$ | 12—18<br>$\mu$ | 18—22<br>$\mu$ | >22<br>$\mu$ |                                      |
| Ritkaföldfém-<br>oxid    | 0           | 597                                     | 225          | 54            | 17             | 4              | 3            | 0,07                                 |
|                          | 0,041       | 938                                     | 220          | 69            | 12             | 0              | 2            | 0,09                                 |
|                          | 0,082       | 652                                     | 188          | 56            | 2              | 0              | 0            | 0,08                                 |
|                          | 0,164       | 724                                     | 245          | 70            | 2              | 0              | 0            | 0,09                                 |
| Ritkaföldfém-<br>keverék | 0           | 802                                     | 172          | 35            | 13             | 7              | 3            | 0,08                                 |
|                          | 0,057       | 3390                                    | 457          | 22            | 0              | 0              | 0            | 0,15                                 |
|                          | 0,119       | 8750                                    | 1130         | 21            | 1              | 0              | 1            | 0,42                                 |
|                          | 0,255       | 7926                                    | 1849         | 243           | 12             | 3              | 1            | 0,57                                 |

\*  $\Sigma$  Ce + Lantanidák.



9. ábra. Ritkaföldfém (Rff)-oxidokkal mikroötvöztött golyóscsapágyacélban a zárványok méret szerinti eloszlása, ill. %-ban kifejezett területe

ritkaföldfém-oxid, ill. ritkaföldfém-keverék mennyisége függvényében rendezve megállapítható, hogy a zárványok területe jelentősen csak a keverékfém beadásakor növekedett, amit az apróbb zárványok számának ugrásszerű megváltozása okozott. Az élettartamot rövidítő nagyméretű zárványok száma minden esetben jelentősen csökkent.



10. ábra. Ritkaföldfém-keverékkel mikroötvözött golyóscsapógyacélban a zárványok méret szerinti eloszlása, ill. %-ban kifejezett  $\Sigma$  területe

Ezeket az eredményeket a ritkaföldfém-oxiddal mikroötvözött golyóscsapógyacéloknál a 9. ábra, a ritkaföldfém-keverékekkel mikroötvözött golyóscsapógyacéloknál pedig a 10. ábra jól szemlélteti.

Ce mellett, oxigén jelenléte nélkül a kén a zárványokban mikroszondás vizsgálatokkal nem volt kimutatható, ami arra utal, hogy vagy Ce-oxid, vagy Ce-oxiszulfid zárvány képződött.

Visszatérve a Ce-oxidok, illetve a Ce-oxid tartalmú szilicidek acélba való adagolásának létjogosultságára, kísérleteinkből annyi bizonyossá vált, hogy ezek az anyagok, ha a zárványok össz mennyisége szempontjából nem is, de a jobb alakíthatóságú oxiszulfid-zárványok képződése szempontjából kedvező hatásúak. Ez megfelel a tisztább acél előállítására irányuló törekvéseinknek.

Az acélok tisztasága természetesen bonyolultabb kérdéscsoport annál, mintsem hogy azt a gázok, az exogén, ill. endogén zárványok mennyiségének csökkentésével, a zárványok kedvezőbb tulajdonságainak kialakításával megnyugtatóan lezárhassuk. Kétségtelen azonban, hogy már ezekkel is jobb feltételeket teremtünk az öntés, az alakítás, a feldolgozás, a felhasználás számára; a zárványosság szempontjából kedvezőbb alapanyag a késztermékben is homogénabb összetételt és szövetszerkezetet — azaz tisztább acélt — eredményez.

A metallurgia elméletének, valamint módszereinek továbbfejlődése révén egész sor acélfinomító eljárás alakult ki. A szintetikus salakkezeléstől az üstmetallurgiai módszereken át, a félig automatizált, vákuumot is használó vagy anélkül dolgozó átolvasztó technológiák mellett kedvező hatású a folyamatos öntés további terjedése is.

A tiszta acél ismérveit felsorolni lehet ugyan, de teljesen tiszta acélt előállítani ma még nem tudunk. A tisztaság növeléséhez, a minőség folyamatos javításához — az alapanyagelőkészítéstől az acélgyártáson keresztül a hőkezelésig minden beavatkozás hozzájárulhat, de e feladat megoldásában a legnagyobb rész mindmáig a metallurgiára vár.

A metallurgia tudománya, mint a kohászati gyakorlat alkotó eleme, híven szolgálta és szolgálja az emberiséget a mind jobb tulajdonságokkal rendelkező acéltermékek előállításával. A fejlődés összetett folyamatában fokozatosan növekednek a követelmények a metallurgiával szemben. Ezeknek egyre tökéletesebb kielégítéséhez alapvető segítséget jelentenek a társtudományok területein elért eredmények, valamint az egyre fejlettebb vizsgálati eszközök kohászati felhasználásával szerzett újabb felismerések.

Azt, hogy mennyire tiszta a mai legtisztább acél, vagy hogy mennyire szennyezett, néhány évtized múlva nálunk pontosabban fogják megítélni. Egy azonban bizonyos: gyarapodó ismereteinkkel, ha apró lépésekkel is, de egyre közelítjük célunkat, a felhasználók által oly sokszor óhajtott tiszta acélt.

#### IRODALOM

1. SIMON S.: Vas- és acélmetallurgiai kutatások vaskohászatunk fejlesztésének szolgálatában. Előadás. Nyersvas- és acélgyártó konferencia, 1973. Balatonföldvár.
2. KÁROLY GY.: Nagytisztaságú acélok előállítása korszerű átolvasztó eljárásokkal. Előadás. Metallurgiai Konferencia, 1975. Miskolc.
3. NISHIHARA, M. és tsai: Study on the Process of Refining by Consumable Electrode Arc Melting. Tetsu-to Hagane, 1962. 1733—1738. o.
4. SIMON S.—BENKŐNÉ—SZARKA—TÓTH L. A.: Az öntőszervélynek bázikus, neutrális és savas tűzállóanyagainak hatása az acél tisztaságára. Előadás. Metallurgiai Konferencia, 1975. Miskolc.
5. BENKŐ GY.—SIMON S.—SZARKA GY.: Untersuchungen zur Herkunft exogener Oxideinschlüsse in beruhigt und unberuhigt vergossenen Stählen durch durch nachträglich aktivierte Markierungselemente. *Neue Hütte* 17 (1972), p. 40/43
6. BENKŐ, GY.—SIMON, S.—SZARKA, GY.—VORSATZ, B.: Isszledovanyie vzaimootnoseniya sztalej i ognyeuporov jagjernum metodom. Mezsdunarodnűj Szimpozium SZEZ, Dobra, Csehszlovákia, 1975
7. KNÜPPEL, H.: Desoxydation und Vakuumbehandlung von Stahlmelzen. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1970

8. SIMON S.—SZIKLAVÁRI J.—SZŐKE L.: Újabb technológiai megoldások az acélgyártásban. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1974
9. CAMERON, J.—GIBBONS, T. B.—TAYLOR, J.: Calcium Sulphide Solubilities and Lime Activities in the Lime-alumina-silica System. *Journal of the Iron and Steel Inst.* (1966), 1223—1228
10. BENKŐ Gy.-né: Mész-timföld salakok szerkezete. Előadás. Metallurgiai Konferencia, Miskolc 1975
11. SIMON, S.: Study of Factors Influencing the Number and Nature of Inclusions Orifinating from Complex Deoxidation in Ferroalloys. Production and Application of Clean Steel. The Iron and Steel Inst. England. (1972), 50—55
12. SIMON, S.: Bedeutung der Seltenen Erden für die Mikrolegierung und die Desoxydation von Stahl. Freiburger Hochschultage, Freiberg 1974
13. JAVOJSZKIJ, V. I.: Putyi povüsenija kacsesztvo sztal. Előadás. Várna. 1976. okt. 7—9
14. TARDY P.: Összefüggés a csapágyacélok gyártástechnológiája, zárványossága és élettartam-tulajdonságai között. Kandidátusi értekezés. Budapest 1973
15. WILSON, W. G.—KAY, D. A. R.—VAHED, A.: The Use of Thermodynamics and Phase Equilibre to Predict the Behaviour of the Rare Earth Elements in Steel. *Journal of Metals* (1974) május 14—23. o.
16. LU, W. K.—MCLEAN, A.: Thermodynamic Behaviour of Rare Earth Elements in Molten Steel. *Ironmaking and Steelmaking* 4 (1974), 228—233
17. Az acéltulajdonságok javítása céljából adagolt ritkaföldfém-tartalmú anyagok mikro-ötvezésének metallurgiai és technológiai vonatkozásai. Tanulmány. NME Miskolc, Vaskohászattani Tanszék. 1976 december
18. SIMON, S.—KÁROLY, Gy.: Rol' kompleksznüh raszkiszlitelej szogyerzsassih Ce v mikrolegirovanyii sztalej. Előadás. Várna 1976. október 7—9

**Metallurgy Contributes to the Making of Clean Steel.** Tendency of the development of steel metallurgy. Basic criteriums of making clean steel. Influence of vacuum on the gas-content of steels. Types of inclusions in the steel. Sources of exogen oxid-inclusions and the possibilities of their decrease. Theoretical basis of formation of endogen inclusions coming from des-oxidation process, and of decreasing their quantity. Favourable influence of complex desoxi-dants containing Ca on the cleanless of steel. Desulphuration and desoxidation capability of rare earth metals; the conditions of formation of oxi-sulphide inclusions of small size and of less harmful properties; influence of the oxides of rare earth metals.

**Metallurgie für Interesse der Stahlreinheit.** Tendenz der Entwicklung der Stahlmetallurgie. Grundlegende Kriterien der Reinheit von Stähle. Einfluß des Vakuumverfahrens auf den Gasgehalt in Stählen. Typen der Einschlüsse in Stählen. Die Quellen der Exogeneinschlüsse und deren Verminderungsmöglichkeiten. Theoretische Gründe der Entstehung der Endogeneinschlüsse von dem Desoxidationsmittel und deren Verminderung. Günstiger Einfluß der Ca-enthaltenden Komplexdesoxidationsmittel auf die Reinheit von Stähle. Desoxidationsfähigkeit und Entschwäfelungsfähigkeit der seltenen Erden, die Bedingungen der Ausbildung der Oxy-sulfid-Einschlüsse von kleinem Format und mit weniger nachteiligen Eigenschaften, Einfluß der seltenen Erdoxyden.