

ACÉLFÜRDŐBEN OLDOTT NIKKEL KÉNTLENÍTŐ HATÁSÁNAK ÜZEMI KÍSÉRLETEKEN ALAPULÓ TERMODINAMIKAI VIZSGÁLATAI

SZÜCS LÁSZLÓ*

A MŰSZ. TUD. KANDIDÁTUSA

[Beérkezett: 1973. április 6-án]

A dolgozat a króm-nikkel-tartalmú (max. 3,5% Ni) acélok kéntelenítésekor előálló különleges viselkedésének okát kutatja, üzemi tapasztalatok és termodinamikai számítások segítségével. Megállapítást nyert, hogy a kéntelenítési reakció előrehaladása a nikkel-tartalmú acéladagok esetében lényegesen lassúbb volt, mint nikkelmentes adagoknál. Ez utóbbiaknál a kéntelenítési reakció gyorsabban közeledett az egyensúlyi állapot felé, mert a reakció hajtóerejéből időegységben többet használt fel. A vizsgálatok megerősítik azt a gyakorlatilag is észlelt tapasztalatot, hogy a nikkel gátolja az acél kéntelenítését.

1. A vizsgálat célja

A nikkel tartalmú acélok nemcsak a használati tulajdonságok tekintetében tűnnek ki a nem nikkeles szerkezeti acélok közül, hanem az egyes metallurgiai folyamatokban is a többiektől eltérően viselkednek. A tapasztalat azt bizonyítja, hogy acélgyártáskor a nikkeles acélokat nehezebb kénteleníteni; kén tartalmú gázokban gyorsan tönkremennek, azonos hőállóság mellett általában annál gyorsabban, minél nagyobb a nikkeltartalmuk.

Mivel a nikkeles acélok különleges viselkedésének komoly gazdasági következményei vannak, az üzemekben különös gondot fordítanak a nikkeles acélok gyártására és képlékenyalakítására. Mind ez ideig azonban nem derítették ki, hogy ennek a különleges viselkedésnek mi az alapvető oka. Gondolhatunk-e pl. a kén és a nikkel közötti olyan vegyületre, amellyel a rendellenességek megmagyarázhatók, vagy — amint azt az általános felfogás tartja — ilyesmiről nem lehet szó. Az eltérő magatartás oka talán másban keresendő, vagy ez csak látszólagos és egyszerű technológiai okokra vezethető vissza? Mindezek megválaszolására váró kérdések.

A nikkeles acélok viselkedésének okát keresve, tanulmányoztuk a vonatkozó és hozzáférhető szakirodalmat, majd különböző üzemi és laboratóriumi kísérleteket végeztünk.

* Prof. Dr. Szűcs László, Eger, Klapka u. 12

2. A téma irodalmi előzményei

A nikkelnak az acél kénaktivitására gyakorolt hatásáról, továbbá a nikkelnak a kéntelenítés folyamatát befolyásoló tulajdonságairól szóló szakirodalomból az alábbi következtetéseket vonhatjuk le.

CHIPMAN és társai [1] 1955 évi vizsgálatok alapján azt tapasztalták, hogy a nikkelt számottevően nem változtatta meg a vasban oldott kén aktivitását. Ezt későbbi, 1968 évi vizsgálataikkal is megerősítették. 1958-ban, majd 1960-ban ALCOCK és munkatársai [2, 3] viszont azt tapasztalták, hogy a nikkelt csökkenti a vasban oldott kén aktivitását.

A szakirodalomban a nikkelnak a kén aktivitására és a kéntelenítésre gyakorolt hatását tárgyalva, olykor CHIPMANÉK álláspontját, olykor pedig ALCOCKÉK álláspontját fogadják el. Ha statisztikailag értékelnék, akkor kimutathatnánk, hogy többen vannak azon az állásponton, hogy a nikkelt csökkenti a kén aktivitását, mert a gyakorlat is ezt látszik igazolni. Ebben a tekintetben legmesszebb az Osztravai Bányászati Főiskola munkatársai jutottak, akik tekintélyes számú kísérleti adag értékelése alapján számadatokat is közölnek a nikkelnak a kénaktivitás koefficiensére gyakorolt hatásáról [4] [5]. SZAMARIN [6] pedig határozottan utal arra, hogy a nikkelt csökkenti a kénaktivitást, ami a gyakorlatban úgy jelentkezik, hogy a nikkelt akadályozza az acélfürdő kéntartalmának csökkentését, azaz a kéntelenítést. A hazai tapasztalat is inkább azt igazolja, hogy a nikkeltartalom növekedésével csökken a vasban oldott kén aktivitása és ez jelentős szerepet játszhat a nikkeles acélok kéntelenítésekor.

3. Az üzemi kísérletek ismertetése és termodinamikai alapon történő értékelése

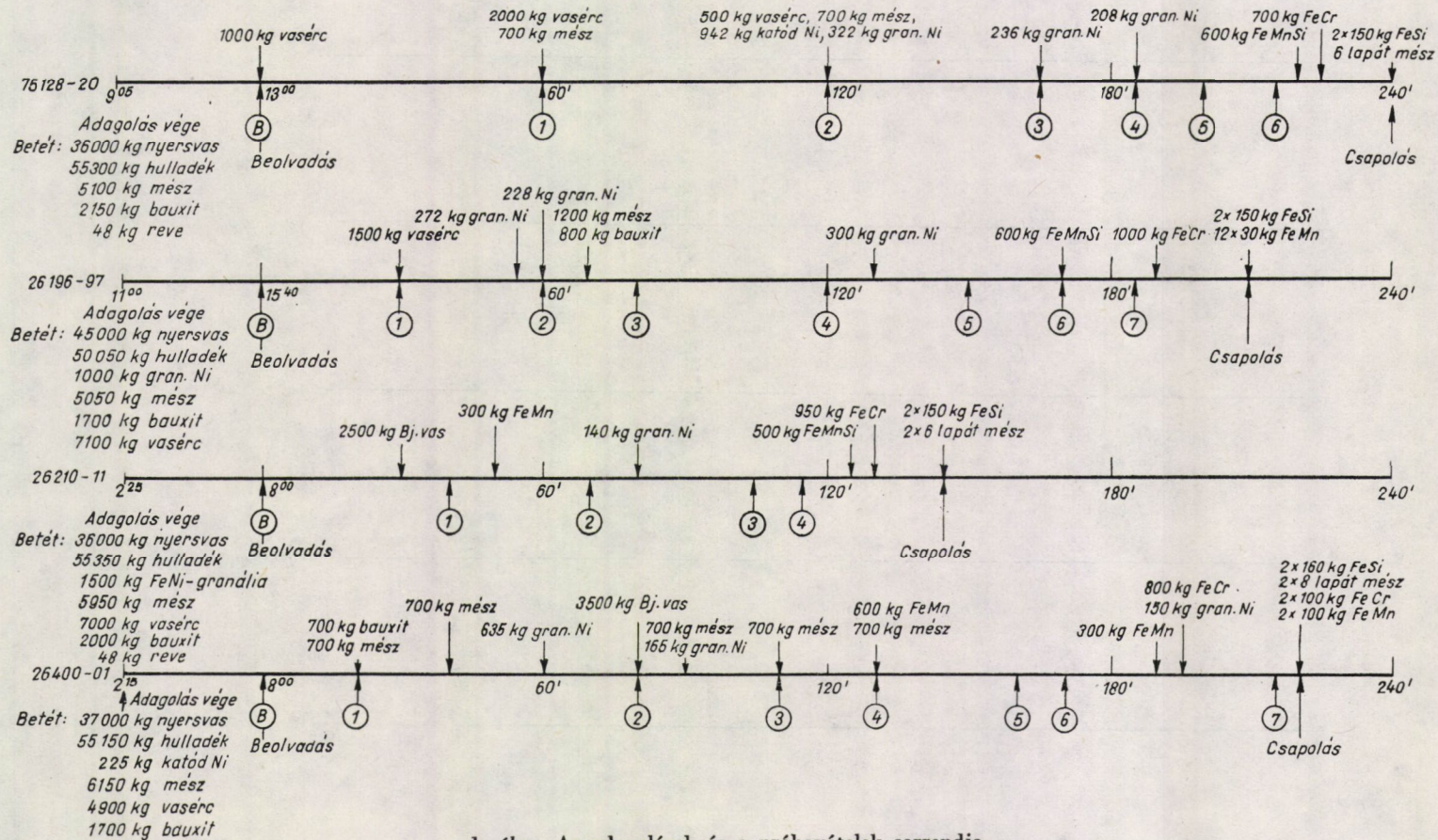
A nikkelt és az acél kéntelenítése közti összefüggést üzemi körülmények között program szerint gyártott adagok elemzésével vizsgáltuk.

A gyártási (kéntelenítési) folyamatokat négy 3,5% Ni-t és $0,5 < 1\%$ Cr-ot tartalmazó betétből edzhető és öt kb. 0,2% C-t és legfeljebb 0,7% Mn-t tartalmazó acéladagokon tanulmányoztuk. Az adagolt salakképző, ötvöző és dezoxidáló anyagok mennyiségéről, valamint adagolásuk időpontjáról az 1. és 2. ábrák adnak felvilágosítást.

Az adagidők összehasonlításakor szembetűnik, hogy a nikkeles adagok kikészítési ideje hosszabb volt, mint a nikkeltmenteseké: átlagosan 1,8 órával. A kikészítési idő meghosszabbodását csak részben indokolja az, hogy a betét egy része CrNi-es hulladék volt, ezért lassabban frissíthető mint a krómot nem tartalmazó.

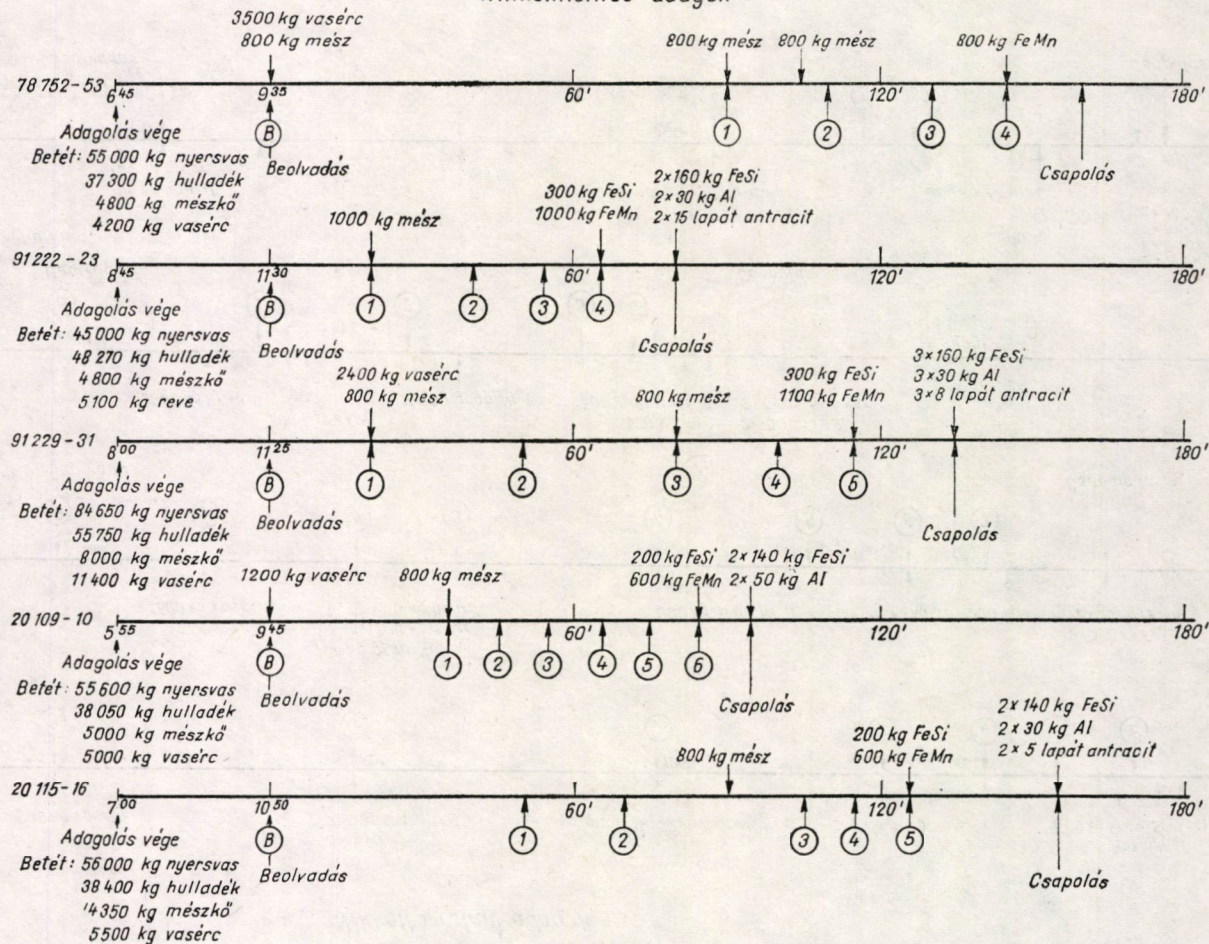
A hosszabb kikészítés okai között találjuk azt a tényt is, hogy a nikkeles adagok kéntartalmának csökkentése hosszabb időt igényel. Valóban, ha a

Nikkeltartalmú adagok



1. ábra. Az adagolások és a próbavételek sorrendje

Nikkelmentes adagok



2. ábra. Az adagolások és a próbavételek sorrendje

megfigyelt nikkeles és nem nikkeles adagok lefolyását a kéntelenítésük lejátszódása szerint hasonlítjuk össze, akkor lényeges különbséget fedezhetünk fel.

Az I. táblázatban összegyűjtött adatokból látható, hogy a nikkeles adagok fajlagos mészhozaga általában nagyobb, mint a nem nikkeleseké. Átlagolva: a nikkeleseké 8,3%, a nem nikkeleseké 6,45%, noha a beolvadási kéntartalom közel azonos, sőt átlagban gyakorlatilag azonos volt. A kéntelenítés mértékében azonban — amint azt az I. táblázat adatai, valamint az 1. és 2. ábrák bizonyítják — a többlet mész hatása nem mutatkozott meg.

Figyelembe kell azonban venni, hogy a nikkeltartalmú acélok krómot, salakjaik pedig króm-oxidot is tartalmaznak. A salakban jelenlevő kromitok miatt csökken a salak híg folyóssága és így reakcióképessége is. Azt a lehetőséget is számításba kell venni, hogy a szabad kalcium-oxid egy részét a króm-oxid $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ alakban megkötöi.

A kromitok jelenléte és a kalcium-kromit keletkezése természetesen nehezíti a kéntelenítést. A kromitok salakot sűrítő hatását bauxittal ellensúlyozhatjuk. Amint az adagvezetés feljegyzései igazolják, az acélgyártáskor éltünk is ezzel a lehetőséggel. A betétre fajlagosítva 21–25 kg bauxit bőven elegendő volt az ideálisan híg salak fenntartásához.

Az üzemi adagok értékelésekor elsősorban a kénmegoszlási hányados (η) és a salak bázikus-sága, illetve a bázikus-ságot jobban kifejező bázisfelesleg (N_b) értékei között kerestünk összefüggést. A bázisfelesleg értékét az

$$N_b = (N_{\text{CaO}} + M_{\text{MgO}} + N_{\text{MnO}}) - (2N_{\text{SiO}_2} + 2N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$$

képlettel határoztuk meg, ahol „N” a mólok számát jelentette 100 g salakban. A bázisfelesleg számításánál a salak vastartalmát nem vettük figyelembe, mivel a bázikus SM-eljárásnál számításba jövő koncentrációban csak csekély befolyása van a salak kéntelenítő hatására.

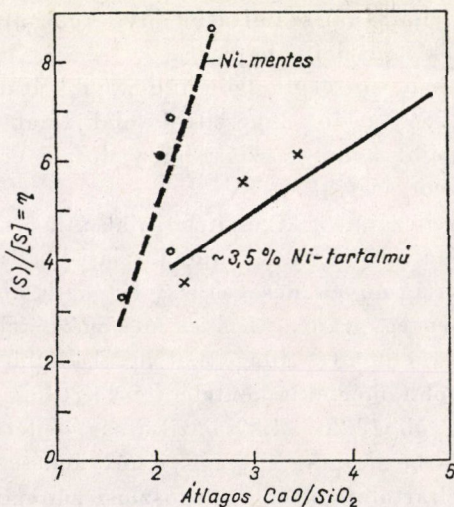
A II. táblázatban tüntetjük fel mind a nikkeltartalmú (1...4) mind a nikkelfmentes (5...9) acélok kikészítési salakjainak átlagos bázikus-ságát, bázisfeleslegét, valamint kénmegoszlási hányadosaik értékét. Az adatokat a 3. és 4. ábrákon szemléltetjük.

A 3. ábra abszcisszáján a kikészítési salak átlagos SiO_2 — arányát tüntettük fel, az ordinátán pedig az η kénmegoszlási koefficiens nagyságát. Látható, hogy a bázikus-ság növekedésével az η értéke is nő nikkeles és nem nikkeles adagok esetében egyaránt. A növekedés mértékében azonban lényeges különbség van. A nikkelfmentes adagokkal jóval kisebb (1,70–2,61) bázikus-ság mellett is nagyobb mértékű kéntelenítést értünk el, mint a nikkeltartalmú adagokkal nagyobb (2,28–4,89) bázikus-ság mellett. Az ábrából még az is szembetűnik, hogy a bázikus-ság egységnyi növekedése jóval kisebb mértékben növelte a nikkeltartalmú acélok megoszlási hányadosának értékét (folytonos ábravonal), mint a nikkelfmentes adagokét (eredményvonal).

Nikkel tartalmú és nikkel mentes üzemi acél-

Az adag Sorszám	Adagszám	Minőség	Betét- súly, kp.	Salakképző anyagok (8k), kp				Ötvöző és dezoxidáló anyagok, kp				
				Mész	Bauxit	Érc+Re- ve	ΣSK	Ni _{hord.}	FeCr	Dezoxi- dáló (b)	ΣSM+ Ni+D+ Cr	
Nikkeltartalmú	1.	75128—29	BNC-35	91 300	7800	2150	3548	13 498	1708	700	900	16 800
	2.	26196—97	BNC-35	95 050	7550	2500	8600	18 850	1800	1000	1260	22 910
	3.	26210—11	BNC-35	93 850	5950	2000	7048	14 998	1640	950	1100	18 688
	4.	26400—01	BNC-35	95 650	9650	2400	4900	16 950	1175	1000	1420	20 545
Nikkelmentes	5.	78752—53	ST-33	92 300	7200	300	7 700	15 200	—	—	800	16 000
	6.	91222—23	A-42	93 270	5800	—	5 100	10 900	—	—	1680	12 580
	7.	91229—31	A-38	140 400	9600	—	13 800	23 400	—	—	1970	25 370
	8.	20109—10	37-C	93 650	5800	—	6 200	12 000	—	—	1180	13 180
	9.	20115—16	A-38	944 00	5150	—	5 500	10 650	—	—	1140	11 790

A 4. ábra vízszintes tengelyére az N_b bázisfelesleg értékét, függőleges tengelyére pedig az η értékét vittük fel. Leolvasható, hogy a bázisfelesleg növekedésével egyenes arányban növekedett a kénmegoszlási hányados értéke, azaz nőtt a kéntelenedés mértéke. A nikkelmentes acélok kénmegoszlási hányadosa ugyanolyan bázisfelesleg mellett is nagyobb, mint az ugyanolyan



3. ábra. A kénmegoszlási hányados értékének változása a bázisosság függvényében

táblázat

adagok számításához szükséges fontosabb értékek

Hozaganyagok fajlagos értékei a betét %-ában					CaO/SiO ₂		[S _{beolv.}] %	Kéntelenedés ΔS (S _b -S) %	Kéntartalom csökkenés a beolvadási kéntartalom %-ában	Karboncsökkenés ΔC _c (C _b -C _p) %	Fajlagos karboncsökkenés Δc C beolvadási %
Mész	Érc	Baux+ Érc	ΣSk	ΣS _k +D +Ni+Cr	kezdeti	végső					
8,54	3,08	6,24	14,78	18,4	4,35	5,42	0,018	-0,002	-11,11	1,32	92,30
8,15	9,40	11,67	19,83	24,1	2,24	3,50	0,035	0,010	28,50	1,04	84,55
6,33	6,33	9,64	15,98	19,91	2,08	2,48	0,031	0,006	19,30	0,21	63,63
10,08	10,00	7,63	17,72	21,47	3,22	3,70	0,049	0,020	40,81	0,28	71,79
á: 8,3											
7,80	8,34	8,6	16,46	17,30	1,63	3,58	0,024	0,004	16,66	1,40	89,74
6,21	5,46	5,46	11,68	13,48	1,55	1,84	0,035	0,005	14,28	0,56	84,41
6,83	9,83	9,83	16,66	18,07	1,79	2,36	0,033	0,006	18,18	0,93	87,73
6,19	6,62	6,62	12,81	14,07	1,93	2,32	0,026	-0,004	-15,38	0,61	80,26
5,45	5,82	5,82	11,28	12,48	1,52	2,90	0,044	0,014	31,81	0,80	86,95
á:6,45											

bázisfeleslegű nikkeltartalkeltartalmú acéloké. Az értékeléshez szükséges a nikkeltartalom és a nikkeltartalom beolvadási hőmérsékletétől a csapolásig terjedő kikészítés időtartamát is figyelembe venni. A nikkeltartalomnál az ábrán feltüntetett kéntartalom eléréséhez átlagosan kétszer annyi idő áll rendelkezésre, mint a nikkeltartalomnál. Ha a nikkeltartalom és nikkeltartalom acéloké

II. táblázat

Üzemi acéladagok kéntartalmi és bázikusági értékei

Sorszám	Adagszám	Minőség	N _b	(S) = η [S]	Átlagos bázikuság	Megjegyzés
1	75128-29	BNC-29	0,662	7,0	4,89	Az adagolás alatt az acél többlet ként vett fel, ezért nem értékelhető
2	26196-97	BNC-35	0,535	5,6	2,87	—
3	26210-11	BNC-35	0,324	3,6	2,28	—
4	26400-01	BNC-35	0,577	6,15	3,46	Utolsó előtti próba
5	78752-53	ST-33	0,780	8,65	2,61	—
6	91222-23	A-42	0,308	3,3	1,70	—
7	91229-31	A-38	0,474	6,18	2,08	—
8	20109-10	37-C	0,620	4,17	2,13	Az adagolás alatt az acél többlet ként vett fel, ezért nem értékelhető.
9	20115-16	A-38	0,614	6,83	2,21	

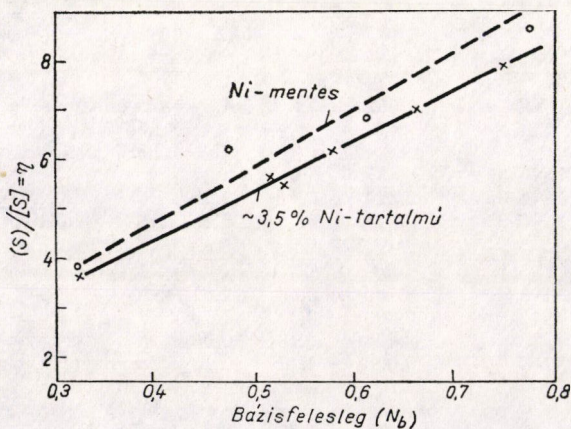
III.

Üzemi kísérleti acéladagok acél- és

Sorszám	Adagszám	Minőség	Próba	Acélösszetétel %					
				C	Mn	P	S	Cr	Ni
1.	75 128	BNC-35	a	0,19	0,19	0,020	0,022	0,47	3,61
			b	0,11	0,16	0,018	0,020	0,40	3,70
2.	26 196	BNC-35	a	0,28	0,18	0,014	0,028	0,22	3,34
			b	0,19	0,40	0,016	0,025	0,23	3,31
3.	26 210	BNC-35	a	0,29	0,28	0,014	0,027	0,20	3,39
			b	0,12	0,26	0,021	0,025	0,39	3,44
4.	26 400	BNC-35	a	0,125	0,295	0,014	0,034	0,355	3,315
			b	0,11	0,32	0,014	0,029	0,62	3,42
5.	78 752	ST-33	a	0,33	0,13	0,011	0,036	—	—
			b	0,16	0,20	0,016	0,020	—	—
6.	91 222	A-42	a	0,41	0,16	0,014	0,038	—	—
			b	0,12	0,16	0,018	0,030	—	—
7.	91 229	A-38	a	0,30	0,19	0,011	0,030	—	—
			b	0,13	0,21	0,014	0,027	—	—
8.	20 109	37-C	a	0,24	0,23	0,014	0,038	—	—
			b	0,15	0,18	0,014	0,030	—	—
9.	20 115	A-38	a	0,22	0,12	0,008	0,032	—	—
			b	0,12	0,12	0,008	0,030	—	—

kénmegoszlási hányadosa közötti különbségeket a megoszlásra fordított idő figyelembevételével is értékeljük, akkor beláthatjuk, hogy a nikkeltartalom hatása jóval nagyobb mértékű a kéntelenítés folyamatára, mint ahogy azt a 3. és 4. ábrák diagram adataiból következtetni lehet.

A kísérleti adatok technológiai és statisztikai értékelése után az adatokat *termodinamikai alapon* is értékeltük. A számításokhoz az egyes adagok utolsó próbáit kettővel megelőző (a) és az utolsó próbáit (b) vettük figyelembe.



4. ábra. A kénmegoszlási hányados értékeinek változása a bázisfelesleg függvényében

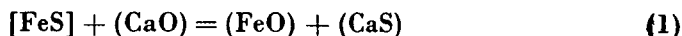
táblázat

salakpróbáinak kémiai összetétele

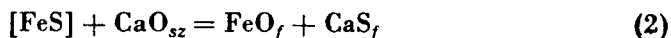
Próba	Salakösszetétel %									
	S	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
a	0,13	46,70	8,84	5,68	15,04	3,82	1,01	8,09	5,96	4,97
b	0,14	44,66	7,67	5,58	14,74	6,30	0,92	8,24	6,43	4,97
a	0,15	45,75	8,70	4,80	9,81	3,06	1,14	12,40	10,48	1,78
b	0,14	44,93	10,89	6,09	9,07	3,10	1,01	12,86	9,63	1,90
a	0,10	37,44	7,58	9,50	9,16	2,22	1,36	15,89	9,19	7,25
b	0,09	38,67	7,69	9,19	10,20	2,42	1,30	15,57	8,40	6,02
a	0,18	38,40	11,50	7,23	12,86	3,15	1,25	12,58	7,88	4,87
b	0,26	42,35	8,81	8,52	12,34	3,73	1,15	11,44	7,04	3,93
a	0,108	42,22	15,20	5,10	14,89	—	—	18,10	6,09	—
b	0,173	47,26	15,73	3,67	14,77	—	—	13,18	3,06	—
a	0,081	36,06	13,93	6,97	15,16	—	—	21,55	5,61	—
b	0,099	39,43	14,46	5,70	11,48	—	—	21,48	5,86	—
a	0,125	35,18	14,78	7,14	20,52	—	—	16,19	7,04	—
b	0,167	41,19	15,73	6,55	12,89	—	—	17,41	7,27	—
a	0,100	38,11	20,70	5,65	12,24	—	—	18,30	5,76	—
b	0,125	39,72	20,69	5,10	12,64	—	—	16,94	5,41	—
a	0,122	36,94	17,94	6,63	16,20	—	—	16,67	5,81	—
b	0,207	42,65	15,20	5,13	15,34	—	—	14,69	5,41	—

Azért választottuk adagonként ezt a két adatot, mert az adagok nikkeltartalma az (a) próbától kezdve állandónak tekinthető (III. táblázat).

Az üzemi adatok alapján megvizsgáltuk a



kéntelenítési reakció lefolyásának feltételeit mind a nikkeltartalmú, mind a nikkeltartalmatlan adagokra. A



reakció normál szabadentalpia-változásának függvénye 1400–1700 °C hőmérséklet között [7]:

$$\Delta G_2^0 = -8372 + 10,53T \quad [\text{cal/mól}]$$

A ΔG_2^0 értékei olyan rendszerre vonatkoznak, amelyben a CaO_{sz} , FeO_f és CaS_f tiszta fázisai vannak jelen. Kísérleti acéljaink salakjai azonban reális oldatok, ami miatt a (2) reakció normál szabadentalpia-értékeihez (ΔG_2^0) még korrekciókat kell adnunk.

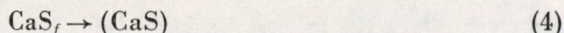
A tiszta kalcium-oxid normál állapota a kérdéses hőmérsékleteken tiszta szilárd állapot; ha oldatba visszük:



a folyamat szabadentalpia-változása:

$$\Delta G_3 = 19\,000 - 6,61T + RT \ln a_{(CaO)} \quad [\text{cal/mól}].$$

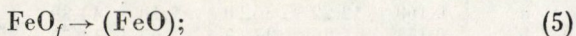
A tiszta kalcium-szulfid a kísérleti hőmérsékleten folyékony, tehát oldódását:



kísérő szabadentalpia változást számításba kell vennünk:

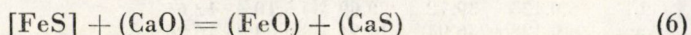
$$\Delta G_4 = RT \ln a_{(CaS)}.$$

Hasonló módon a folyékony vas(II)-oxid oldódását is:



$$- \Delta G_5 = RT \ln a_{(FeO)}.$$

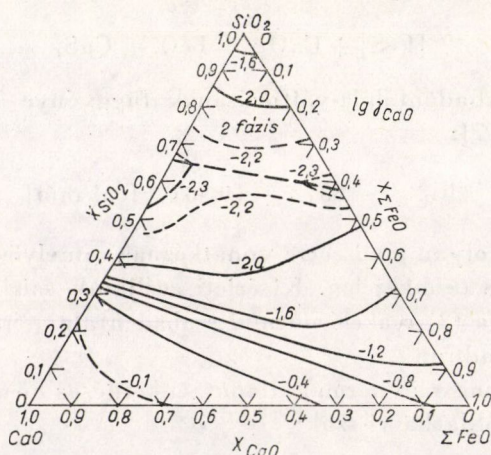
Az üzemi acéladagokban lejátszódó



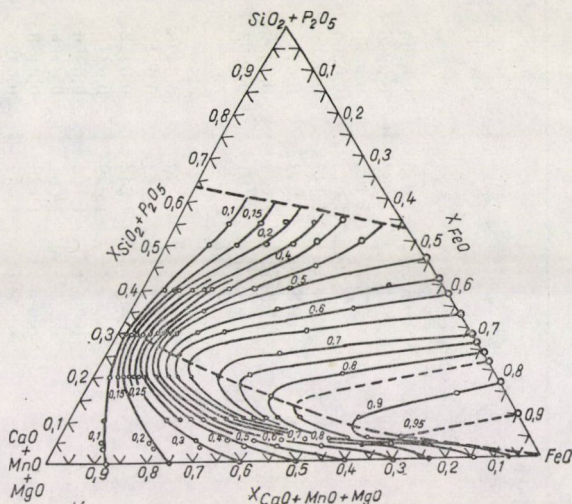
folyamat szabadentalpiáját az alábbi függvényből számíthatjuk ki:

$$\Delta G_6 = -27372 + 17,14T + RT \ln \frac{a_{(FeO)} \cdot a_{(CaS)}}{a_{(FeS)} \cdot a_{(CaO)}} \quad [\text{cal/mól}].$$

A kalcium-szulfid valószínűleg reális alkotóként oldódik a salakban, de aktivitási értékét nem ismerjük. Mivel koncentrációja a salakban nem nagy, ezért ideálisan viselkedő alkotónak tekinthetjük és a korrekció kiszámításához móltörtjeit (X) vesszük alapul.



5. ábra. A kalcium-oxid aktivitási koefficiensének logaritmusai FeO—SiO₂—CaO salakokban



6. ábra. A vas (II)-oxid aktivitása komplex salakokban

A kalcium-oxid aktivitását az Elliott-féle ternér diagram segítségével határoztuk meg (5. ábra). A salak vas (II)-oxid alkotója aktivitásának értékeit Pearson—Turkdogán-féle ternér diagram alapján számítottuk (6. ábra). A diagramban a bázikus alkotók móltörtjét $X_{CaO} + X_{MgO} + X_{MnO}$ -nak, a savanyúakét $X_{SiO_2} + X_{P_2O_5}$ -nek, a salak összes vastartalmát FeO -ként vettük figyelembe.

A vas(II)-szulfid termodinamikai aktivitására nincsenek kísérleti adatok. Ezt az

$$a_{[FeS]} = \gamma_S^{\Sigma \text{ötv.}} \cdot [FeS, \%] \quad (7)$$

összefüggésből számítottuk.

A fentiek alapján a kéntelenítési reakció szabadentalpia változásának egyenlete így módosul:

$$\Delta G_6 = -27372 + 17,14 \cdot T + RT \ln \frac{a_{(FeO)} \cdot X_{(CaS)}}{a_{(FeS)} \cdot a_{(CaO)}} \quad [\text{cal/mól}].$$

Számításainkban a salak Fe_2O_3 -tartalmát FeO -ra, a kéntartalmát pedig kalcium(II)-szulfidra számoltuk át és megfelelően csökkentettük a kalcium-oxid mennyiségét.

A IV. táblázat tünteti fel az adagok furdőiben a kénaktivitás értékeit, az V. táblázat pedig ugyanezen adagokról 1600 °C-ra, valamint az üzemi hőmérsékletre számított szabadentalpia-értékeket tartalmazza.

IV. táblázat

Nikkeltartalmú és nikkeltmentes üzemi acéladagok kénaktivitás (a_s) értékeinek számítása

Az adag	Sorszám	Adagszám	Próba- szám	$\lg \gamma_S^C$	$\lg \gamma_S^{Mn}$	$\lg \gamma_S^P$	$\lg \gamma_S^S$	$\lg \gamma_S^{Cr}$	$\lg \gamma_S^{\Sigma Otv}$	$\gamma_S^{\Sigma Otv}$	$a_{[S]}$
				$2 \cdot 10^{-2} \cdot [C \ %]$	$-2,5 \cdot 10^{-2} \cdot [MS \ %]$	$4,5 \cdot 10^{-2} \cdot [P \ %]$	$-2,8 \cdot 10^{-2} \cdot [S \ %]$	$-2,2 \cdot 10^{-2} \cdot [Cr \ %]$			$\gamma_S^{\Sigma Otv} \cdot [S \ %]$
Nikkel tartalmú	1	75128—29	a	0,0456	0,00475	0,00090	0,00062	0,01034	0,03079	1,0735	0,0236
			b	0,0264	0,0040	0,00081	0,00056	0,0088	0,01385	1,0322	0,0206
	2	26196—97	a	0,0672	0,0045	0,00063	0,00078	0,00484	0,05771	1,1421	0,0320
			b	0,0456	0,0100	0,00072	0,00070	0,00506	0,03056	1,0739	0,0268
	3	26210—11	a	0,0696	0,0070	0,00063	0,00076	0,0044	0,05807	1,1431	0,0309
			b	0,0288	0,0065	0,00094	0,00070	0,00858	0,01396	1,0327	0,0258
	4	26400—01	a	0,0300	0,00737	0,00065	0,00095	0,00781	0,01452	1,0340	0,0355
			b	0,0264	0,0080	0,00063	0,00081	0,01364	0,00458	1,1016	0,0293
Nikkeltmentes	5	78752—53	a	0,0792	0,0033	0,0005	0,00101	—	0,0754	1,190	0,0428
			b	0,0384	0,0040	0,00072	0,00056	—	0,0346	1,083	0,0217
	6	91222—23	a	0,0984	0,0040	0,00063	0,00106	—	0,094	1,242	0,0472
			b	0,0288	0,0040	0,00081	0,00084	—	0,0248	1,059	0,0318
	7	91229—31	a	0,0700	0,0048	0,00050	0,00084	—	0,0689	1,166	0,0350
			b	0,0312	0,0053	0,00063	0,00077	—	0,258	1,061	0,0286
	8	20109—10	a	0,0576	0,0058	0,00063	0,00106	—	0,0514	1,126	0,0428
			b	0,0360	0,0018	0,00063	0,00084	—	0,0340	1,082	0,0325
	9	20115—16	a	0,0528	0,0030	0,00036	0,00090	—	0,0493	1,120	0,0358
			b	0,0288	0,0030	0,00036	0,00084	—	0,0253	1,060	0,0318

V. táblázat

Nikkeltartalmú és nikkelfmentes üzemi szabadentalpia értékei 1873 °K és üzemi hőmérsékleten

Az adag	Sor- szám	Adagszám	Pro- ba szám	γ [S]	[S %]	[FeS, %]	a_{FeS}	$\lg \gamma(\text{CaO})$	$\gamma(\text{CaO})$	$\alpha(\text{CaO})$	$a(\text{CaO})$	$a(\text{CaS})$
							$\gamma_{\text{S}} \cdot [\text{FeS}, \%]$				$\gamma(\text{CaO}) \cdot \alpha(\text{CaO})$	$\alpha(\text{CaS})$
											$\gamma(\text{CaO}) \cdot \alpha(\text{CaO})$	$\alpha(\text{CaS})$
Nikkeltartalmú	1	75128—29	a	1,0735	0,0220	0,0603	0,0647	0,78—1	0,6026	0,5100	0,3070	0,0025
			b	1,0322	0,0102	0,0549	0,0566	0,75—1	0,5624	0,4890	0,2806	0,0028
	2	26196—97	a	1,1421	0,0260	0,0766	0,0875	0,71—1	0,5130	0,5060	0,2600	0,0030
			b	1,0730	0,0250	0,0685	0,0735	0,72—1	0,5248	0,4840	0,2535	0,0027
			a	1,1431	0,0270	0,0740	0,0846	0,63—1	0,5266	0,4290	0,1830	0,0020
			b	1,0327	0,0250	0,0685	0,0707	0,65—1	0,4467	0,4370	0,1950	0,0018
	3	26210—11	a	1,0340	0,0340	0,0932	0,0965	0,70—1	0,5012	0,4200	0,2105	0,0035
			b	1,0106	0,0290	0,0795	0,0804	0,70—1	0,5012	0,4650	0,2328	0,0051
Nikkelfmentes	5	78752—53	a	1,1900	0,0360	0,0989	0,1178	0,79—1	0,5012	0,4240	0,2125	0,0019
			b	1,0830	0,0200	0,0549	0,0594	0,80—1	0,6310	0,4810	0,3035	0,001
	6	91222—23	a	1,2420	0,0380	0,1041	0,1292	0,60—1	0,3780	0,3780	0,1509	0,0015
			b	1,0590	0,0300	0,0823	0,0870	0,62—1	0,4169	0,4090	0,1705	0,0018
	7	91229—31	a	1,1660	0,0300	0,0823	0,0958	0,65—1	0,4473	0,3625	0,1621	0,0023
			b	1,0610	0,0270	0,0745	0,0785	0,65—1	0,4470	0,4100	0,1833	0,0030
	8	20109—10	a	1,1260	0,0380	0,1041	0,1172	0,80—1	0,6310	0,3750	0,2366	0,0017
			b	1,0,820	0,0300	0,0823	0,0870	0,75—1	0,5625	0,3910	0,2199	0,0022
	9	20115—16	a	1,1200	0,0320	0,0877	0,0982	0,79—1	0,6172	0,4190	0,2586	0,0037
			b	1,0600	0,0300	0,0823	0,0871	0,76—1	0,5754	0,4310	0,2479	0,0037

V. táblázat folytatása

Az adag Az	Sor- szám	Adagszám	Pró- ba- szám	$a_{(FeO)}$	$K_a = \frac{a_{(FeO)} \cdot a_{(CaS)}}{a_{(CaO)} \cdot a_{(FeS)}}$	$\lg K_a$	$R \cdot T \cdot \lg K_a$	$\Delta G_{1873}^\circ K^\circ$	$\Delta G_{1873}^\circ K^\circ$	Üzemi hőmérs. K°	ΔG_T°	ΔG_T , üzemi	
Nikkeltartalmú	1	75128—29	a	0,30	0,0378	-1,4231	-12194,54	4731,22	-7463,32	1883	4902,62	-7291,82	
			b	0,34	0,0589	-1,2300	-10539,87		-5808,65	1883	4902,62	-5637,25	
	2	26196—96	a	0,32	0,0414	-1,3835	-11855,21	4731,22	-7123,99	1873	4731,22	-7123,99	
			b	0,30	0,0432	-1,3650	-11696,68		-6965,46	1883	4902,62	-6794,06	
	3	26210—11	a	0,50	0,0652	-1,1858	-10161,12	4731,22	-5429,90	1853	4388,42	-5772,70	
			b	0,52	0,0676	-1,1701	-10026,59		-5295,37	1893	5074,02	-4952,57	
	4	26400—01	a	0,40	0,0684	-1,1651	-9983,74	4731,22	-5252,52	1883	4902,62	-5081,12	
			b	0,40	0,0108	-0,9662	-8279,37		-3548,15	1888	4988,32	-3291,45	
	Nikkelmentes	5	78752—53	a	0,43	0,0326	-1,4868	-12740,39	4731,22	-8009,17	1803	3531,42	-9208,97
				b	0,25	0,0431	-1,3650	-11696,69		-6965,47	1893	5074,02	-6622,67
		6	91222—23	a	0,55	0,0414	-1,3830	-11850,93	4731,22	-7119,71	1793	3360,02	-8490,91
				b	0,45	0,0547	-1,2618	-10812,36		-6081,14	1873	4731,22	-6081,14
7		91229—31	a	0,52	0,0758	-1,1203	-9599,85	4731,22	-4868,63	1823	3874,22	-5725,63	
			b	0,40	0,0839	-1,0762	-9221,96		-4490,76	1883	4902,62	-4319,36	
8		20109—10	a	0,30	0,0188	-1,7249	-14780,67	4731,22	-10049,45	1873	4731,22	-10049,45	
			b	0,29	0,0328	-1,4841	-12717,25		-7986,03	1893	5074,02	-7643,25	
9		20115—16	a	0,33	0,0476	-1,3228	-11335,07	4731,22	-6603,85	1833	4045,62	-7289,45	
			b	0,30	0,0514	-1,2896	-11050,58		-6319,36	1873	4731,22	-6319,36	

4. Az eredmények összefoglalása

Az üzemi kísérletekből és a termodinamikai számításainkból a következő megállapításokat tehetjük:

a) mindkét acélfajta esetében az üzemi hőmérsékletre számított ΔG_6 értékek aránylag nagy negatív számok. Ez azt jelenti, hogy a kénmegoszlás elég távol van az egyensúlytól;

b) minden adag esetében az „a” próbától a „b” próbáig eltelt Δt idő alatt a kéntelenítési reakció közeledett az egyensúly felé;

c) a nikkelfmentes adagok üzemi hőmérsékletre számított ΔG_6 -rétékének csökkenése — az „a” próbától a „b” próbáig eltelt Δt idő alatt — jóval nagyobb mértékű, noha a kéntelenítési reakciók ebben az esetben sem érték el az egyensúlyi állapotot.

A megállapítások még szembetűnőbbek, ha a próbavételek között eltelt időtartamra fajlagosítjuk a ΔG -értékek változásait. Az eredményeket a VI. táblázat foglalja össze.

VI. táblázat

Időegységre eső szabadentalpia értékek

Adag	Sorszám	Δt perc	$(\Delta G_a - \Delta G_b)$ (1600 C°)	$(\Delta G_a - \Delta G_b)$ (üzemi hőmérs.)	$\frac{(\Delta G_a - \Delta G_b)}{1600 \text{ C}^\circ}$ perc	$\frac{(\Delta G_a - \Delta G_b)_{\text{TA}}}{\text{perc}}$	
Nikkel-tart.	1	30	-1654,67	-1654,67	- 55,16	- 55,16	átlag - 23,41
	2	35	- 158,53	- 329,93	- 4,53	- 9,43	
	3	45	- 134,53	- 820,13	- 2,99	- 18,22	
	4	55	-1704,37	-1790,07	- 30,99	- 32,54	
Nikkelfmentes	5	35	-1043,70	-2586,30	- 29,82	- 72,89	-39,90
	6	25	-1038,57	-2409,77	- 41,54	- 96,39	
	7	35	- 377,87	-1406,27	- 10,79	- 40,18	
	8	20	-2063,42	-2406,20	-103,17	-120,31	
	9	20	- 284,49	- 970,09	- 14,22	- 48,50	

A táblázatból kitűnik, hogy a reakció előrehaladása a nikkeles adagok esetében lassúbb volt, mint a nikkelfmentes adagoknál (átlag: $39,90 \text{ cal} \cdot \text{mól}^{-1} \text{perc}^{-1}$, azaz a nikkeltartalmú adagokban a kéntelenítési reakció kevésbé közelítette meg az egyensúlyt. A nikkelfmentes acélok esetében a kéntelenítési reakció gyorsabban közeledett az egyensúlyi állapot felé, mert a reakció hajtóerejéből időegységben többet használt fel.

A termodinamikai számítások eredményei tehát megerősítik azt a gyakorlati tapasztalatot, hogy a nikkelf negatívan befolyásolja az acél kéntelenítését.

IRODALOM

1. CORDIER, J. A.—CHIPMAN, J.: *Journal of Metals Trans. AIME* (1955), 905—907.
2. ALCOCK, C. B.—RICHARDSON, F. D.: *Acta Metallurgica* 6 (1958), 385—395.
3. ALCOCK C. B.—CHENG L. L.: *Journal of The Iron and Steel Institute* (1960), 169—173.
4. BUZEK Z.—PRABHALA K. S.: Sbornik vedeckych praci Vysoké skoly bánské v Ostrave Rocnik XI. rok 1965, cislo 3, rada hutnická, clánek 213.
5. PRABHALA K. S.—BUZEK Z.—BENDA M.: Sbornik vedeckych praci Vysoké skoly bánské v Ostrave Rocnik XI, rok 1965, cisko 3, rada hutnická, elánek 212.
6. SAMARIN A. M.: *Journal of The Iron and Steel Institute* (1962), 95—101.
7. SIMON S.: Vizsgálatok az oxigénes acélgyártásban végbemenő kénoxidációs termodinamikai és reakciókinetikai törvényszerűségeinek feltárására. Doktori értekezés. Miskolc 1965.

Physico-chemical Investigation of the Influence of the Nickel Dissolved in a Steel Bath on its Desulphuration. The paper investigates the special behaviour of the Cr-Ni steels at desulphuration on the base of plant experience and thermodynamical calculations. The progress of the desulphuration reaction was indeed much slower in steel charges containing sulphuration reaction which approaches the equilibrium state because of the reaction driving force more more quickly per unit time was used up. The investigations confirm the practical experience that the nickel impedes the desulphuration of steel.

Physikalisch-chemische Untersuchung der Wirkung des im Stahlbad gelösten Nickels auf die Entschwefelung. Der Aufsatz untersucht auf Grund von Betriebserfahrungen und thermodynamischen Berechnungen die Ursachen des besonderen Verhaltens der Cr-Ni-Stähle (max. 3,5% Ni) bei der Entschwefelung. Es konnte festgestellt werden, daß das Fortschreiten der Entschwefelungsreaktion bei nickelhaltigen Stahlchargen wesentlich langsamer war, als bei nickelfreien Chargen. Bei den letzteren näherte sich die Entschwefelungsreaktion schneller dem Gleichgewichtszustand, weil von der Triebkraft der Reaktion je Zeiteinheit mehr verbraucht wurde. Die Untersuchungen bestätigen die auch in der Praxis gemachte Erfahrung, daß Nickel die Entschwefelung des Stahls behindert.