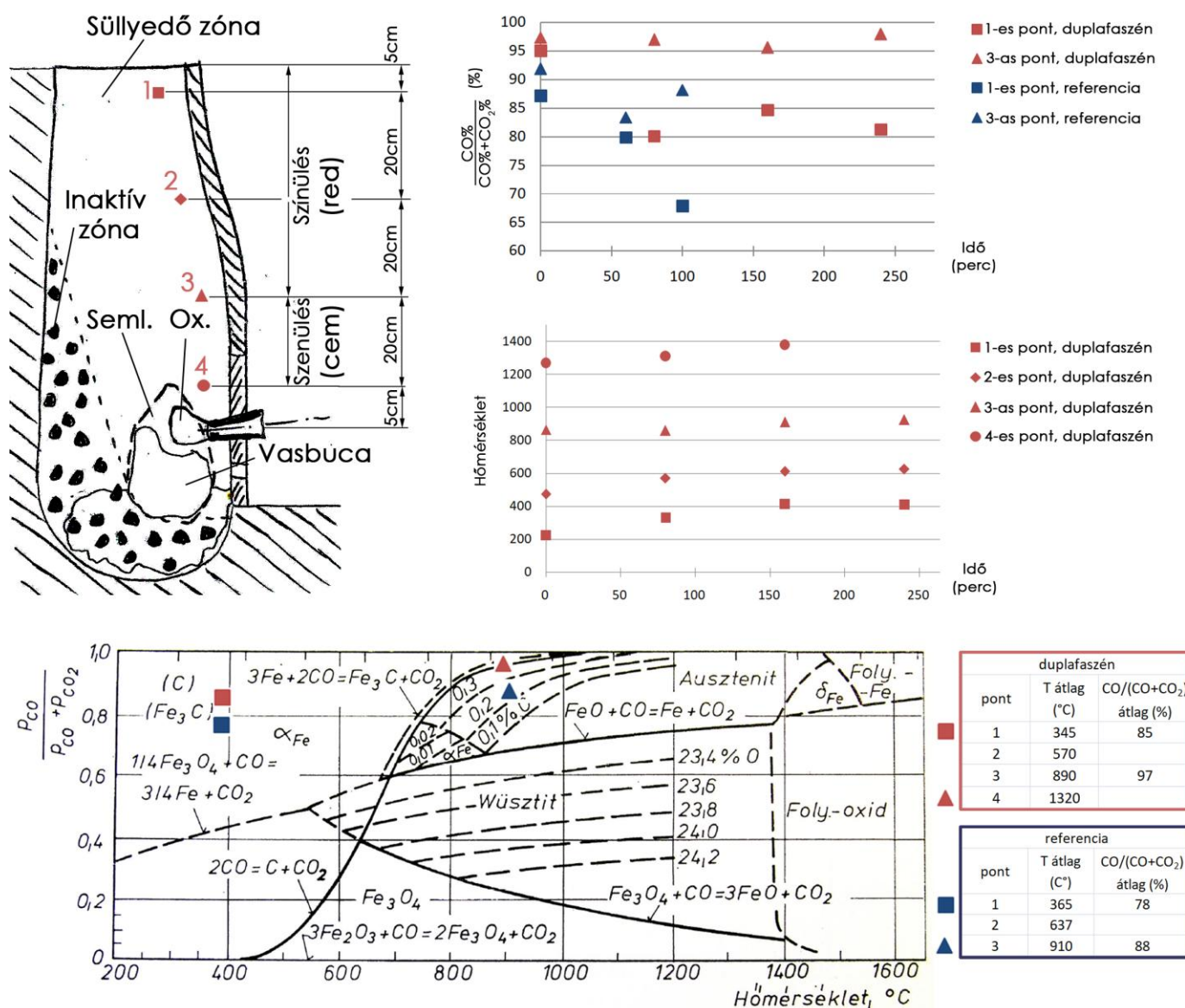


Cementálódás a bucakohóban

Ebben a rövid összefoglalóban a vasfázis cementálódásának (felszenülésének) általam feltételezett főbb folyamatait mutatom be. A korábbi "Metallurgiai folyamatok és a vasbucsa szénttartalmának kialakulása a 7-13. századi hazai bucavaskohásban" című összefoglaló további részletezése ez az írás.

Mindenekelőtt vegyük szemügyre az 1. ábrát, amelyen konkrét próbakohósítások során (Zamárdiban, 2011-ben) mért hőmérséklet és gázösszetétel mérési eredményeket mutatok be. Ezek a mérések jó támpontként szolgálnak a bucakohóban zajló cementációs folyamatok értelmezéséhez. Két próbakohósítás során végzett mérési eredményeket láthatunk, késsel egy referenciakohósítás (1:1 faszén/vasérc arány, 50l/perc levegő befúvás) adatsorát jelültem, pirossal pedig egy olyan kohósítást, amelyet megduplázott mennyiségben beadott faszénnel végeztünk. Négy hőmérsékletmérési pont volt kialakítva a kohón, ezek közül kettőben gázösszetétel is mértünk (valójában több mérés és több próbakohósítás is történt, de az egyszerűség kedvéért most csak ennyi adatot mutatok be). Megállapítható, hogy az 1-es pont átlaghőmérséklete 400°C, a 2-es 600°C, a 3-as 900°C és a 4-es 1300°C körül van. tekintsük az 1-es ábra alsó részén látható B-B-G villásgörbét (Fe-O-C rendszert). A gázösszetételeket illetően láthatjuk, hogy az 1-es pont esetén a Boudouard egyensúlyinál redukálóbb, a 3-as pont esetén viszont kismértékben oxidálóbb az atmoszféra. A duplafaszénnel végzett kohósítás esetén redukálóbbá vált az atmoszféra, a 3-as pontban pl. közel Boudouard egyensúlyi lett az összetétele.

A cementálódással kapcsolatban ezekből a mérésekből megállapítható, hogy a cementálódáshoz szükséges hőmérséklet-gázösszetétel viszonyok jelen vannak a bucakemencében (ennek így is kell lennie, hiszen a vasbucák részben fel szoktak szenülni).



1. ábra: Korábbi hőmérséklet és gázösszetétel mérési eredmények

Ezek után tekintsük a 2. ábrát és nézzük meg részletesen, hogy a bucakohó mely térrészeiben és hogyan történhet a vasfázis felszenülése.

Kövessük egy szokásos, porózus 5-20mm-es vasércszemcse 10-20 perces (mértünk korábban ilyet is) útját fentről lefelé. Tételezzük fel, hogy a vasérc csak Fe_2O_3 -ból (mondjuk 80%) és SiO_2 -ből (mondjuk 20%) áll. Ilyesmi volt pl. a gönci konkréciós vasérc.

Először a kohó felső részén a „színülés (red)” zónában a vasoxidok színvassá történő redukciója indul meg (a redukciót az atomosféra CO tartalma végzi). A felszenülés szempontjából egészen 900°C -ig nem történik semmi lényeges. Bár elméletileg, termodinamikailag lehetséges 900°C alatti hőmérsékleten is a vasfázis indirekt úton történő cementálódása, ennek a folyamatnak kinetikai okokból, és a ferrit karbonoldó képességének korlátozott volta miatt nincs jelentősége. A cementációs folyamatok tehát 900°C feletti hőmérsékleten a korábban színült vasszemcék ausztenitesedésével indulhatnak be.

900°C alatt tehát csupán a vasoxidok redukciója zajlik a szilárd halmazállapotú vasércben (2. ábra bal oldalának legfelső kisképe, Red).

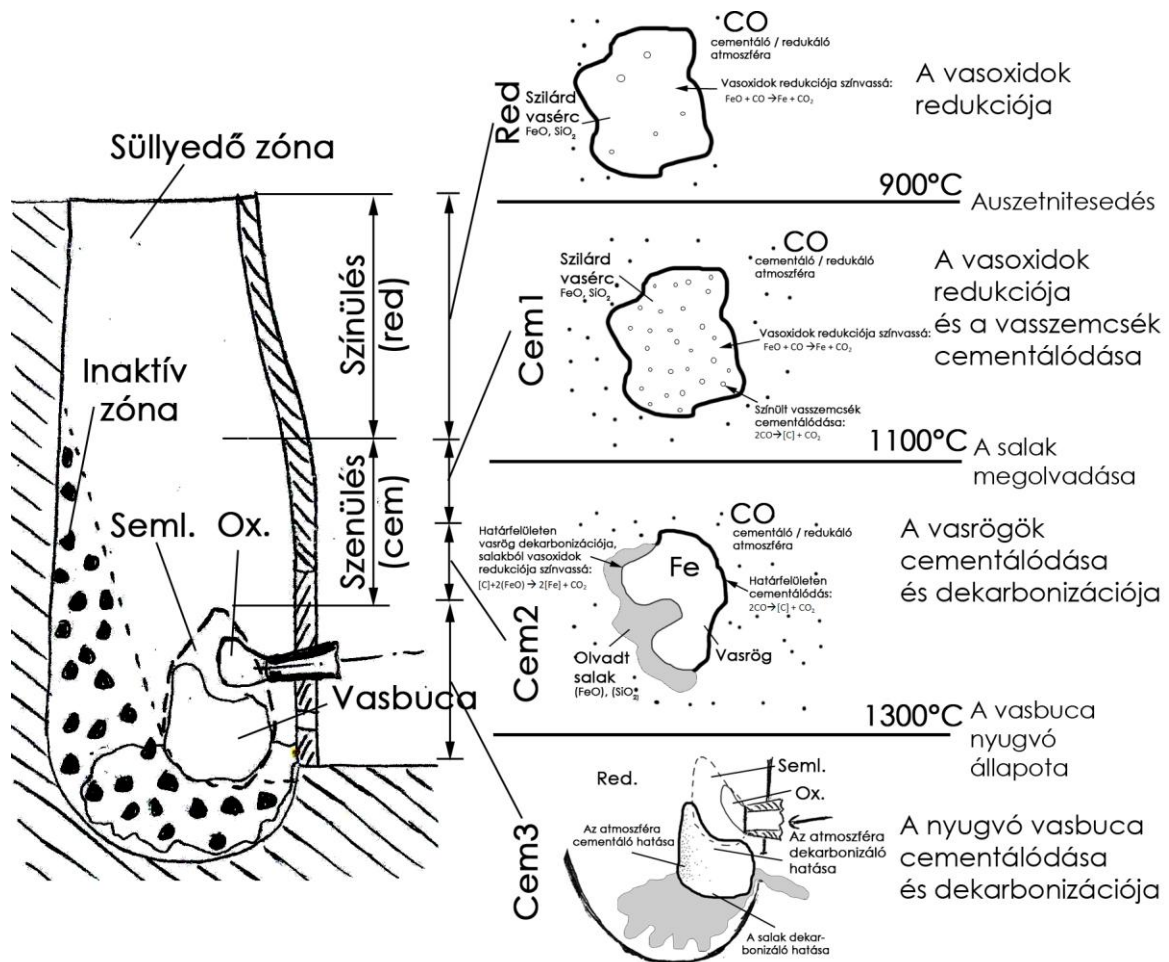
900°C felett tehát elkezdők a korábban színült vasszemcsek cementálódása (2. ábra bal oldalának második kisképe, Cem1). Ekkor még a vasérc továbbra is szilárd halmazállapotú, folyékony salak még nincs, FeO-SiO_2 rendszerben az csak 1150°C körül kezd el megjelenni (ld. 3. ábra). Kb. 1100°C -on (ez csak egy hozzávetőleges hőmérséklet) megjelenik a folyékony salak, ez lezárja a Cem1 tartományt. $900-1100^\circ\text{C}$ között tehát szilárd halmazállapotban zajlik a cementálódás. Azonban látni kell, hogy itt a relatíve alacsony hőmérséklet, a kevés itt töltött idő és nem tisztán redukáló atmoszféra miatt (ld. mérések az 1.es ábrán bemutatva) miatt jelentős felszenülés nem mehet végbe (én maximum pár tized százalékot saccolnék). A cem1 tartományban kinetikai szempontból egyetlen dolog kedvez a felszenülésnek, mégpedig a nagy reakciófelület.

1100°C felett a salak megolvadásával átlépünk a cem2 tartományba (2. ábra bal oldalának harmadik kisképe, Cem2). Itt a felszenülésnek kedvez a magasabb hőmérséklet, hátráltatja viszont az olvadt salak megjelenésével, diffúziós hegedéssel rögződő színvas szemcsék csökkenő fajlagos felülete és az olvadt salak képezte diffúziós gát, azaz, hogy az olvadt salak a vasrögök felületét némileg elzárja a cementáló atmoszférától. Ebben a cem2 zónában a cementációs folyamatok mellett (amely során a vasfázis továbbra is szén vehet fel a cementáló atmoszférából) beindul viszont egy dekarbonizációs folyamat is. Ennek során a salakfázis FeO -tartalma dekarbonizálja a némileg már felszenült vasrögöket. A salakfázisból viszont ilyen módon további vas tud színülni. A kicsapolt folyósalakot nézve a salakfázis FeO -tartalma különböző lehet, fekete töretű nagy vastartalmú salakok mellett zöldes töretű, SiO_2 szemcséket tartalmazó salakot is meg lehet figyelni. A salak FeO -tartalmát úgy vélem, elsősorban a Red, Cem1 és Cem2 zónában zajló vasszínülési folyamatok határozzák meg.

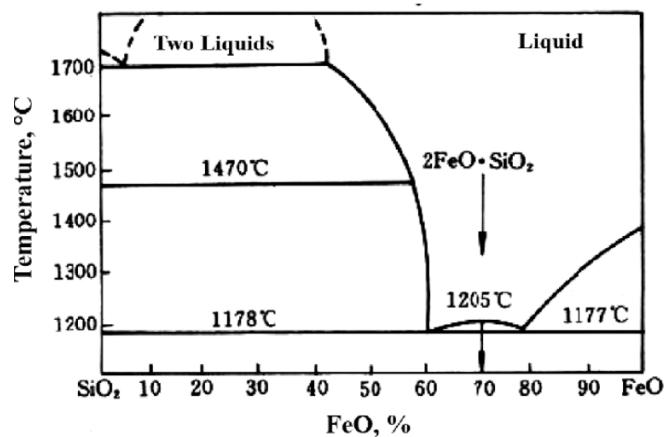
Végül a kis vasrögök leérnek a fúvóka alá, ahol kb. 1300°C -os hőmérsékleten vasbucává hegednek össze (2. ábra bal oldalának legalsó kisképe, Cem3). A nyugvó vasbuca széntartalmának változása azonban még szintén lehetséges. A folyamatokat gátolja a lecsökkent fajlagos felület és az olvadt salak, mint diffúziós gát jelenléte. Ebben a zónában azonban sok időt, akár több órát is eltölt a vasbuca, ami a folyamatokat segíti. Azt hiszem, hogy itt a vasbuca hátulsó része az, ami cementálódhat, de látni kell, hogy a vasbuca azt a térrészt tölti ki, ahonnan a befújt levegő hatására a faszén elég. Ebben a térrészben viszont nem lehet túlságosan nagy karbonaktivitása az atmoszférának. Bár van egy olyan jelenség, hogy a vasbuca mélyen le tud süllyedni a fúvósík alá, ha sok a medencét feltöltő sok olvadt salak felemeli az addig ott lévő faszén, de ekkor viszont a vasbuca salakfürdőben úszik. Illetve gondolni kell még a vasbuca fúvósík-elértető hatására is, ami azt eredményezi, hogy a hátulsó, a salakból kimagasló része mégiscsak cementáló atmoszférára kerül (ld. Cem3 kiskép).

Összességében úgy gondolom, hogy a vasbuca széntartamára leginkább a Cem2 zónában zajló folyamatok vannak hatással, de a Cem3 zóna szerepe növekedhet hosszú kohósításoknál. A Cem2-ben zajló folyamatok viszont nagyon sztohasztikusak, kaotikusak (mennyi időt tölt a vasrög el az adott zónában, mennyi és milyen kémiai összetételű salakkal reagál, stb.), ami szépen megmutatkozik a maratott felületű bucavastömböknél látható heterogén széneloszlásban.

Fontos még látni azt, hogy ilyen kicsi bucakohókban bár lehetséges némileg megnövelni a vasbuca széntartalmát, a véletlenszerű folyamatok eredményeképpen mindig lesznek kis széntartamú részei is a vasbucának. A kor technológiai színvonalán tehát inkább célravezető lehetett egy másodlagos technológiai lépés során történő cementálás. Ha a bucakohók méretét növeljük, akkor egy vasércszemcse útja nem 10-20 perc, hanem hosszabb lesz, ami mindenképpen a felszenülés tendenciáját erősíti. Nagyobb kohóméret mellett továbbá a boudouard egyensúlyhoz közelebbi gázösszetételek alakulnak ki, ami szintén segíti a cementálódást. Kicsi kohóknál tehát mindezek ellentéte igaz, így egyszerűen kohógeometriai okokból a gyakorlatban nem jellemző a korai bucavaskohászatra a nagy széntartalmú bucavasak előállítás.



2. Ábra: Lehetséges cementációs folyamatok a bucakehóban



3. ábra: A FeO-SiO₂ rendszer állapotábrája