

A foszfor archeometallurgiai szerepe a honfoglalás kori vasbucakohászat során

Alapvető kérdések:

Hogyan kerül a foszfor a gypvasércekbe és milyen ásványos formában van meg bennük?

Hogyan redukálódik ki a foszfor a foszfortartalmú ásványokból?

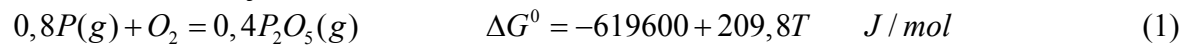
Hogyan oldódik be a foszfor a vassfázisba?

Milyen reakciók történnek a vassfázis és az olvadt salakfázis között, amelyek elősegítik a vassfázis foszfortartalmának csökkenését?

Milyen hatással van a foszfor a karbonszegény munkadarab megmunkálhatóságára, mechanikai tulajdonságaira?

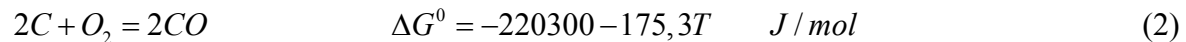
A foszfor-pentoxid redukciója

A foszfor oxidációjára felírható reakció:

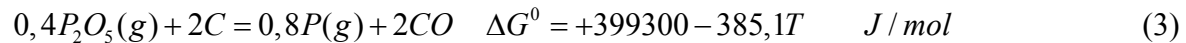


{Ha a P és a P₂O₅ gáz halmazállapotú, akkor részben el is távozik a rendszerből a torokgázokkal?}

Ha a P₂O₅ redukcióját a C végzi, akkor figyelembe véve, hogy

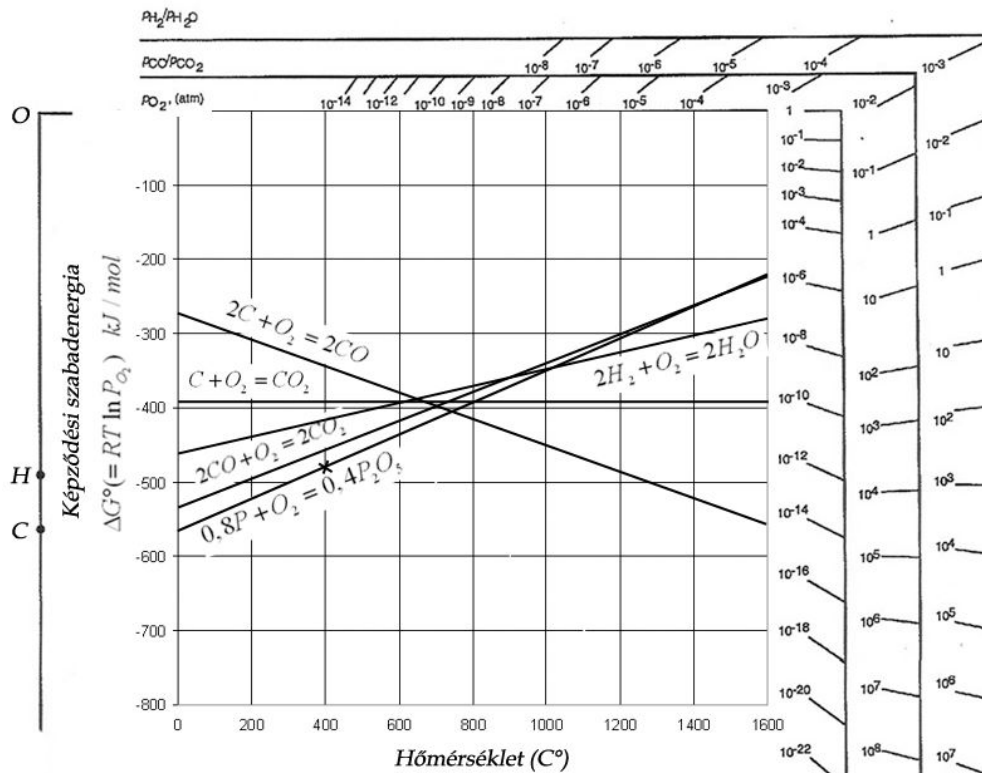


a bruttó reakció az (1) és (2) egyenletből:



{Reakciókinetikai szempontból hogyan lehetséges a C-os redukció? CO-közvetítéssel a vas-oxidok direkt redukációjához hasonlóan?}

A redukció kezdőhőmérséklete a fenti egyenlet alapján egységnyi karbonaktivitást és tiszta anyagokat feltételezve 1037K, azaz 764°C. Grafikusan ld. 1. ábra.



1. ábra: A C, CO, CO₂, H₂O és a P₂O₅ képződésének standard szabadentalpia-változása a hőmérséklet függvényében

A reakció erősen hőfogyasztó. A reakció szabadentalpia-változása a reagensek és a termékek parciális nyomásától is függ, mert a reakcióban gázok vesznek részt. A (3) egyenlet alapján megállapítható, hogy minél nagyobb a $p_{P_2O_5}$ (azaz minél kevésbé van a P_2O_5 kötött állapotban), és minél kisebb a p_P (azaz minél több P oldódik a vasban), az egyenlet annál inkább a P_2O_5 redukciója irányába játszódik le.

A szabad P_2O_5 redukciója CO-val és H_2 -nel is lehetséges, azonban csak nagyobb hőmérsékleten:

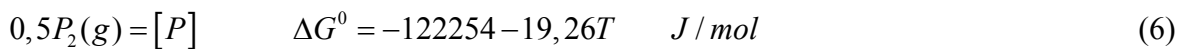


és

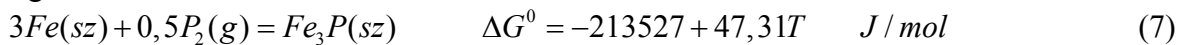


A foszfor oldódása a vasban

A redukálódott foszfor a vasban exoterm oldódik:



A foszfor a vassal több vegyületet hozhat létre, amelyek közül a vas-foszfid képződése a legfontosabb:



A foszfor tartalmú ásványok redukciója

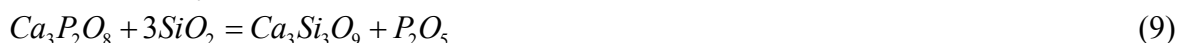
A P_2O_5 nem fordul elő a betétanyagokban szabad állapotban, hanem vivianitban ($Fe_3P_2O_8$), vagy $3FeO \cdot P_2O_5$ vagy apatitban ($Ca_3P_2O_8$ vagy $3CaO \cdot P_2O_5$) jelenik meg.

Az apatit redukciója a



reakcióegyenlet szerint – a keletkezett foszforfogó 1bar-os parciális nyomásán – csak 1360°C-os hőmérsékleten indul meg. A p_P csökkenésével a redukció könnyebben lejátszódik. $p_P = 0,001bar$ esetén a redukció kezdőhőmérséklete 1270°C-ra csökken.

A SiO_2 jelenléte a P_2O_5 redukcióját azáltal segíti, hogy szabaddá teszi az apatit kötésből, azaz elősegíti a $p_{P_2O_5}$ növekedését:



Az azonban ez a reakció csak 860°C-nál jóval nagyobb hőmérsékleten játszódik le *{de mekkorán?}*, ezért a szabad P_2O_5 alacsony hőmérsékleten lehetséges redukciója nem következhet be.

{Kérdés: A gyepvasérczek foszfortartalma milyen ásványos formában van jelen? Ha feltételezzük, hogy vivianitban, akkor hogyan történik a vivianitból a vas és a foszfor redukciója? Ha feltételezzük, hogy apatitban, akkor a gyepvasérczekben általában nagy mennyiségben jelen lévő SiO_2 a P_2O_5 -ot szabaddá teheti az apatit kötésből (bizonyos nem ismert, magas hőmérsékleten) az olvadt salakban?}

Összefoglalóan elmondható, hogy a bucakemencébe beadagolt gyepvasércben lévő foszfor tartalmú apatit ásvány redukciója nem mehet végbe a kis hőmérsékletű aknában, sőt még a kb. 1200-1300°C-os medencében sem.

A vivianit ásvány redukciója kérdéses. Feltételezhetően jóval kevésbé stabil, mint az apatit, és a vasoxid-tartalma redukálódik ki előbb, ezután lehetőség nyílik a már szabad P_2O_5 redukciójára. A szabad P_2O_5 redukciója viszont már kis hőmérsékleten az aknában is végbe mehet a (3), esetleg a (4) és (5) egyenletnek megfelelően. A keletkező foszforfogó a vasban oldódik. *{Vajon milyen könnyen történik meg a foszfor oldódása a vasban, könnyebben mint a karboné? Mi lehet az oka annak, hogy a rekonstrukciós kísérletek során kapott vasbucák*

karbontartalma nagy foszfortartalom mellett 0 volt? A foszfor oldódása megakadályozhatja a karbon oldódását, vagy kiszoríthatja a karbonot?}

A foszfor-pentoxid oldódása a salakban

{Hogyan kerül a foszfor az olvadt salakba?}

A foszfor tartalmú ásványok redukciója során szabaddá váló P_2O_5 feltételezhetően nem képes a bucakohó atmoszférájában teljes mértékben redukálódni, hanem egy része a salakba kerül. Az így kialakult nagy P_2O_5 tartalmú olvadt salak foszfortartalma és a vasbuca oldott foszfortartalma tart egymással egyensúlyt a medencében.

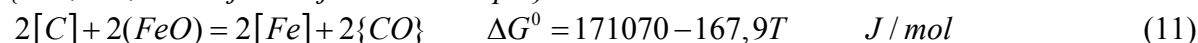
{Hogyan veendő figyelembe az, hogy a bucakohászat metallurgiai hőmérsékletén a szabad P_2O_5 szublimál így gáz halmazállapotú? Hogyan kerül így a salakba?}

A vassfázis oldott foszfortartalmának elsalakulása

A vassfázis oldott foszfortartalma oxidálódva a salakba kerül. A foszfor oxidációját végezheti az oxidáló gáz oxigéntartalma, a fémfázis vasoxid tartalma illetve a salakfázis szabad vasoxid tartalma. A felsoroltak közül a bucakohászatban csak az utóbbinak lehet gyakorlati jelentősége. A keletkező P_2O_5 a salakba kerül:



A foszfor oxidációját azonban a fémfázisban jelenlévő többi oldott elem oxidációjával együttesen kell vizsgálni. A bucakohászati technológiában így a karbon oxidációja lényeges {a Si, Mn, S nem játszik jelentős szerepet}:



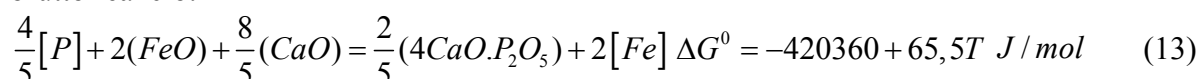
A salakba került savanyú P_2O_5 a bázikus salakok szabad bázikus alkotóival, a CaO, MgO, MnO és a FeO-val összetett oxidot képez, a foszfor oxidációja tehát bázikus salakok esetén foszfátképződéssel folytatódik. Ezeknek az összetett oxidoknak a stabilitási sorrendje: $4CaO.P_2O_5$, $3CaO.P_2O_5$, $3MgO.P_2O_5$, $3MnO.P_2O_5$, $3FeO.P_2O_5$.

A kalciumfoszfát képződésének egyenlete:



{ $\Delta G^0 \cong \Delta H$, mert a foszfátképződési reakciók entrópia változása közel zérus.}

Ha a foszfor elsalakulása tehát a (10) és a (12) szerinti részfolyamatokkal fejezhető ki, a bruttó reakció:



A foszfátok képződésével a foszfor oxidációjának standard szabadentalpia változása sokkal negatívabbá válik.

A (10), (11) és a (12) reakciók standard szabadentalpia változását medence hőmérsékleti viszonyai között az 1. táblázat mutatja.

1. Táblázat: A P és a C oxidációjára vonatkozó standard szabadentalpia változások

Hőmérséklet[C°]	$\Delta G_{(10)}^0$ [J/mol]	$\Delta G_{(11)}^0$ [J/mol]	$\Delta G_{(13)}^0$ [J/mol]
1000	-59.600	-42.600	-337.000
1100	-53.000	-59.400	-330.500
1200	-46.500	-76.200	-323.900
1300	-40.000	-93.000	-317.400
1400	-33.400	-109.700	-310.800

Az 1. táblázat adatai alapján látható, hogy kisebb hőmérsékleten a foszfor, nagyobb hőmérsékleten viszont már a karbon oxidációja jár nagyobb standard szabadentalpia csökkenéssel. 1070°C-on a két reakció standard szabadentalpia változása egyenlő. Kalciumfoszfát képződése mellett viszont minden hőmérsékleten jóval nagyobb standard szabadentalpia csökkenéssel jár a foszfor oxidációja, mint a karboné, így termodinamikai előnyben van.

{Kérdés: Vajon a salak foszfortartalmának jelentős része a vasban oldott foszfor elsalakulásából, vagy pedig az aknában nem redukálódott maradék P_2O_5 salakba kerüléséből származik?}

A foszfor oxidáció reakciókinetikája

A vassólóból a foszfor oxidációja majd elsalakulása a (13) egyenlet szerint történik. A reakció fázishatáron játszódó heterogén reakció, mert a foszfor a fémfázisban, a CaO a salakfázisban található. A heterogén folyamat sebességét a diffúzió sebessége határozza meg, amely egyenesen arányos a salak és a fémfázis közös felületével, a diffúziós állandóval és a koncentráció gradiennel. A tényezők közül az első kettőnek van gyakorlati jelentősége.

A reakciófelület a vasbucsa szivacsos szerkezete miatt elegendően nagy lehet.

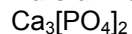
A diffúziós állandó nagyságát a salak viszkozitása és a metallurgiai hőmérséklet határozza meg. A bucakohászat során a savanyú jellegű salakok többnyire kis viszkozitásúak, de a hőmérséklet alacsony.

A foszfor megjelenése a salakfázisban és a vassólóból

A korábbi SEM-EDAX vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a foszfor nagy mennyiségben van jelen a foszfortartalmú gypvasérc kohósításából származó salakokban, sőt a foszfor megtalálható a vassólóból kikovácsolt vastárgyak salakzárványiban is.

A 2. ábrán egy nagy foszfortartalmú gypvasérc (petesmalmi érc; 80wt% Fe_2O_3 , 5wt% SiO_2 , 5wt%CaO, 7wt% P_2O_5 , 3wt% H_2O) próbakohósításából származó folyósalakminta fázisainak elemösszetétele látható.

Kalciumfoszfát



Elements (wtwt%)

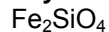
O: 23.86

P: 22.64

Ca: 38.95

Fe: 7.61

Fayalit



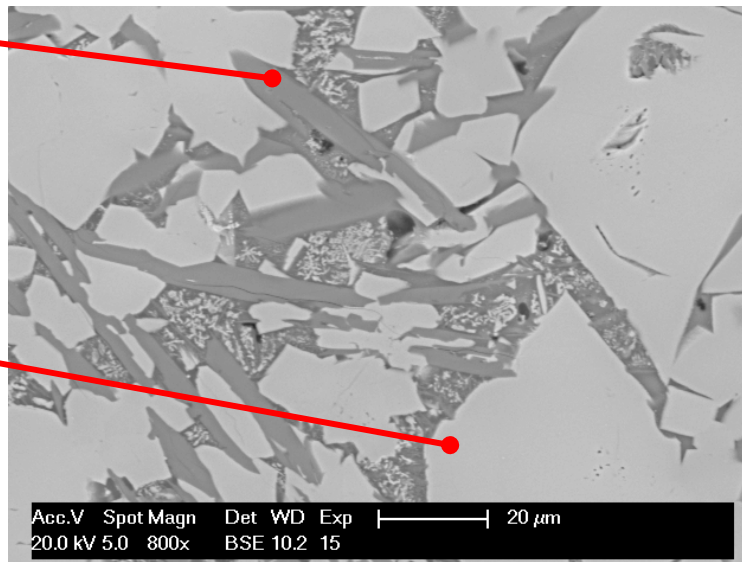
Elements (wtwt%)

O: 18.34

Si: 17.85

Mn: 3.63

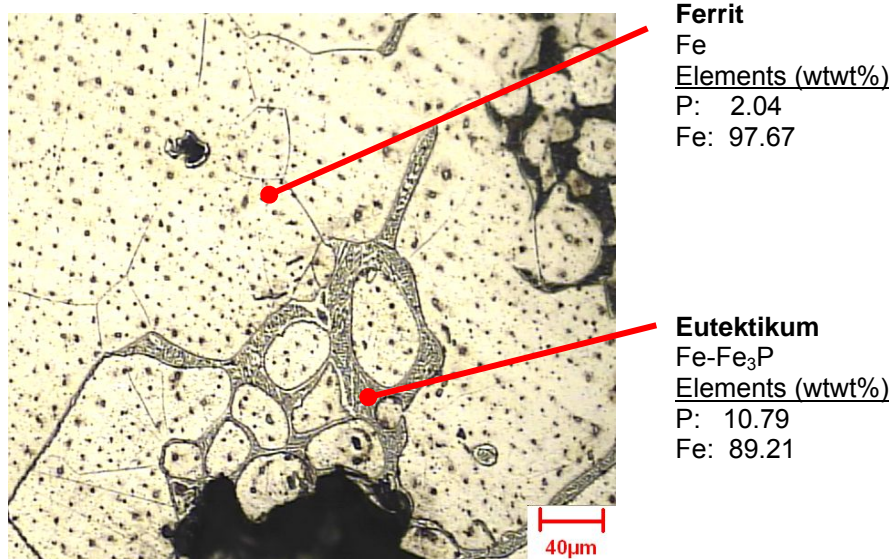
Fe: 57.75



2. ábra: Folyósalakminta fázisainak elemösszetétele

A sötét színű táblák elemösszetételük alapján összetétel nem felelnek meg pontosan a kalciumfoszfát összetételének, amely $Ca_3[PO_4]_2$ – 38,7wt%Ca, 20wt%P, 41,3wt%O. Több mérés során 5-10wt%Fe volt kimutatható. Azonban az látható, hogy a salak többségét alkotó fayalit fázis után ez a fázis jelenik meg a második legnagyobb mennyiségben.

A nagy foszfortartalmú gyevasércek próbakohósításainak eredményeként kapott vasbucákon elvégzett SEM-EDAX vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a foszfor nagy mennyiségben oldódik a vassfázisban, néha tapasztalható vas-vasfoszfid eutektikum megjelenése is (ld. 3. ábra).

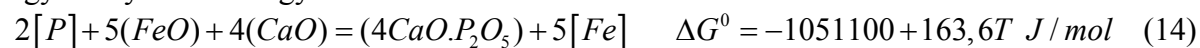


3. ábra: Vasbucaminta fázisainak elemösszetétele

Foszformegoszlás a szilárd vassfázis és a folyékony salakfázis között

Kérdés: Hogyan változik a vasbuca foszfortartalma a szilárd vassfázis és a folyékony salakfázis között lezajló reakciók segítségével?

A salak és a vassfázis foszfortartalma a már ismertetett (13) reakcióegyenlettel kerül egyensúlyba. Ez az egyenlet más állandókkal:



Az acélméltallurgiában a folyékony fémfázis P-tartalma az alábbi összefüggéssel határozható meg:

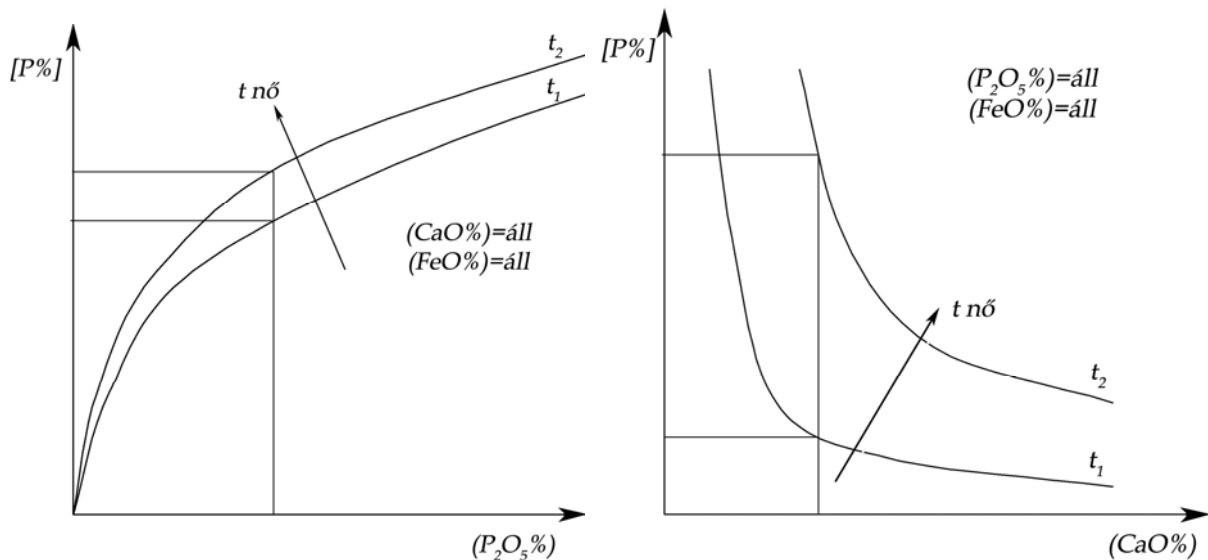
$$[P\%] = K_{(14)} \frac{\sqrt{(P_2O_5\%)}}{(CaO\%)^2 \cdot \sqrt{(FeO\%)^5}} \quad (15)$$

Ahol: $K_{(14)}$ - a (14) reakció adott hőmérsékleten vett egyensúlyi állandója

{Kérdés: Vajon a vasbucakohászatban módosul-e, és ha igen, akkor hogyan a fenti egyenlet, figyelembe véve, hogy ott a fémfázis nem olvadt, hanem szilárd állapotban van?}

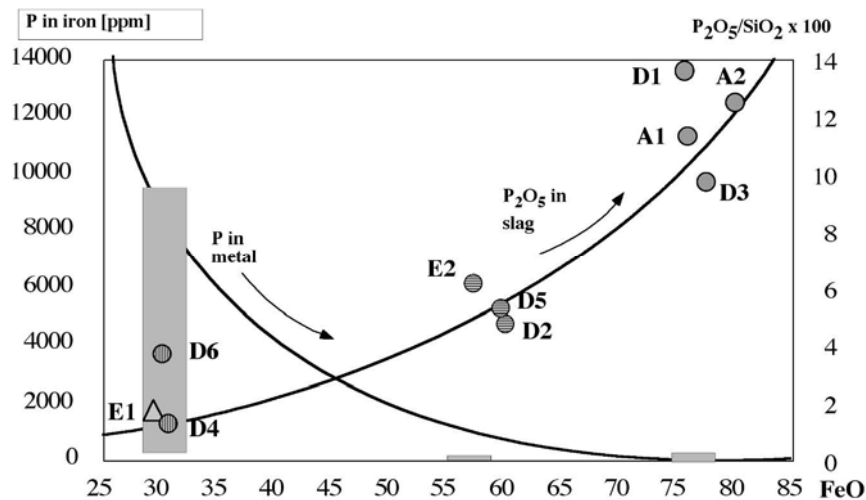
Az acél foszfortartalma tehát a salak szabad P₂O₅-tartalmával és az egyensúlyi állandón keresztül a hőmérséklettel egyenesen, a salak szabad FeO- és a szabad CaO-tartalmával pedig fordítottan arányos. A vassfázis foszfortartalmának a salakfázis P₂O₅- és CaO-tartalmával való változását a hőmérséklet függvényében a 4. ábra mutatja.

{Kérdés: Elképzelhető-e az, hogy a vassfázis foszfortartalma csupán a salak foszfortartalmából származik?}



4. ábra: A vasfázis foszfortartalma a salakfázis P_2O_5 -tartalma (baloldalon) és CaO-tartalma (jobbaldalon) közötti összefüggés.

Kronz bucasalalmintákban talált vaszárványok foszfortartalmát vizsgálta. A vasfázis foszfortartalmát a salakfázis FeO-tartalmának és a salakfázis P_2O_5/SiO_2 -arányának függvényében az 5. ábra mutatja. {Kronz: 2003 alapján. Az ábrán látható betűket nem kell figyelembe venni.} Kronz a foszformegoszlást a vas és a salakfázis között egyszerűen csak a salakfázis oxigén fugacitásával hozza összefüggésbe.



5. ábra: Vaszárványok foszfortartalmai salakok összetételének függvényében

A diagram alapján megállapítható, hogy a salak nagy FeO tartalma elősegíti a foszfor oxidációját a vasfázisból. A bucasalokok jelentős FeO tartalmúak, ez feltételezhetően kis CaO-tartalom mellett is lehetővé teheti a foszfor oxidációját.

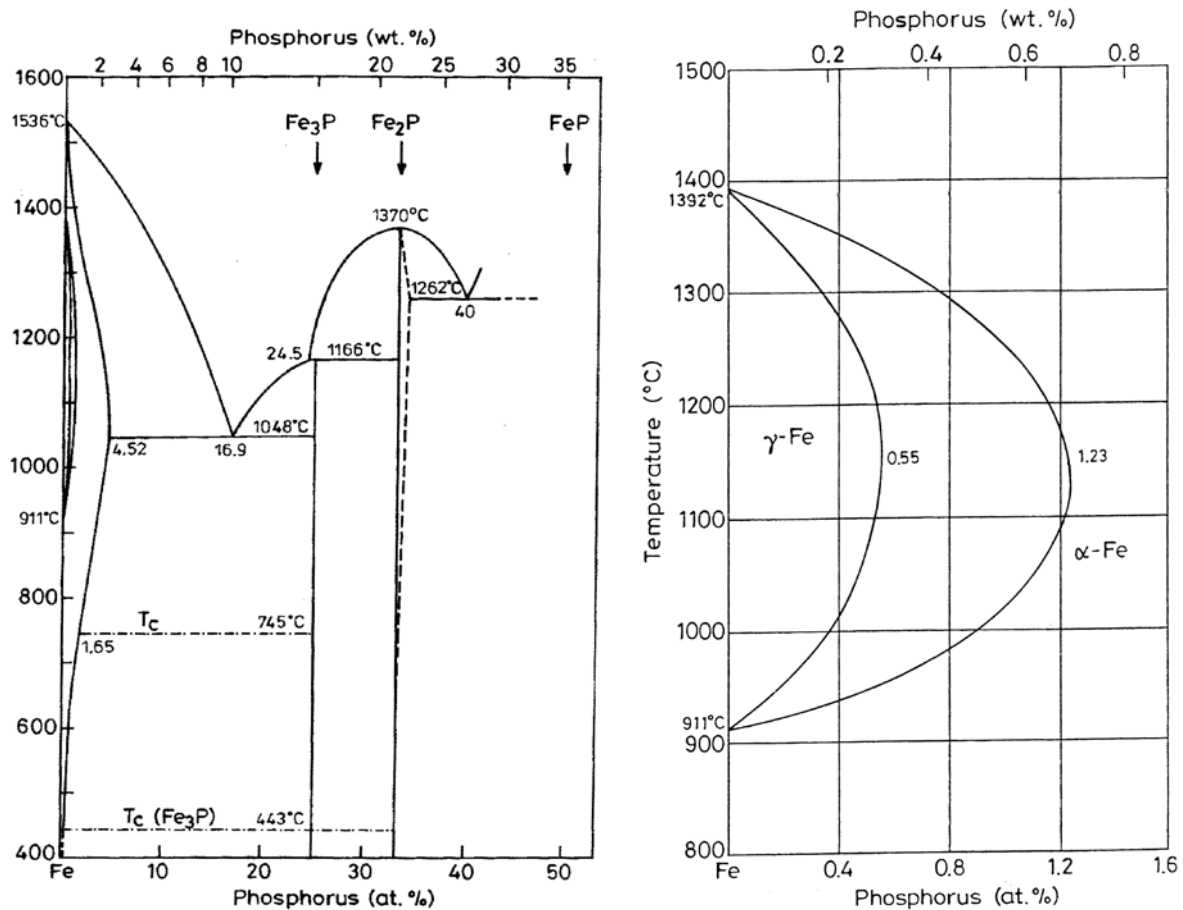
{Kérdés: Tegyük fel, hogy a salak nagy FeO- és kis CaO-tartalmú. Ilyenkor, ha lehetséges a foszfor oxidációja a vasfázisból, akkor mivel a keletkező P_2O_5 szabad állapotban nem maradhat, nem a CaO, hanem az FeO köti meg?}

A vasban oldott foszfor hatása

A foszfor a vasban szubsztitúciósan oldódó ferritképző elem. Nagyobb foszfortartalom az acél képlékenységét, szívósságát csökkenti. A foszfor ridegítő hatású és durva szövetszerkezetet hoz létre már 0,07wt% felett. A vasban oldott foszfor rontja a kovácshegeszthetőséget és

növeli a keménységet. A szilárdságnövekedés mértéke 1at% oldott foszfor esetén $\Delta R_{p0,2} = 280 \text{ Mpa}$. A Fe-P kétalkotós állapotábrát a 6. ábra mutatja.

{Nem foglalkozunk azzal a háromalkotós rendszerrel, amikor kis mennyiségű karbon is jelen van az növekvő oldott foszfortartalom mellett. Kronz szerint ekkor ugyanis a bezáródó gamma mezőnek köszönhetően a karbon szegregálódik és grafit (inkább cementit?) válik ki a szemcsehatárokon, ami ridegséget okoz.}



6. ábra: Fe-P állapotába (balra) és a gamma-Fe mező az állapotábrában (jobbra)

A foszfor oldhatósági határa alfa-Fe-ban 2,8wt%, e felett 1048°C olvadáspontú 10,5wt%P-tartalmú alfa-Fe – Fe₃P eutektikum megjelenésével kell számolni. A szemcsék közötti eutektikum a kovácsolási hőmérsékleten megolvad, ezáltal melegtörékenységet okoz. A foszfor oldhatósága szobahőmérsékleten 0-ra csökken, a foszfor Fe₃P alakban kiválik a szemcsehatárokon (vö. 6. ábra baloldala), ezzel magyarázható a foszfor ridegítő hatása. Könnyen keletkezhet túltelített szilárd oldat.

Dillmann középkori 0,1-0,8wt% foszfortartalmú vasak kísérleti kovácsolásakor a 6. ábrának megfelelően 0,1-0,5wt% foszfortartalom esetén gamma-Fe+alfa-Fe mezőben történő melegalakítás során törékenységet tapasztalt, ami 900°C-alatti kovácsolással elkerülhető volt. Nagyobb foszfortartalmú vasak melegalakítása nem jelentett problémát, a foszfor nem vált ki a szemcsehatárokon.

Tylecote szerint ugyanolyan mennyiségű oldott foszfor keménységnövelő hatása képlékeny hideg alakítás esetén kb. kétszerese a karbonénak.

{Kérdés: Vajon hőkezeléssel hogyan módosíthatók az ilyen nagy foszfortartalmú vasak szilárdsági tulajdonságai?}