

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29453.

Kl. 40a, 5/04
c22 b, 5/04

Wargöns Aktiebolag, Wargön.

Sposób wytwarzania metali i stopów zawierających mało węgla i krzemu.

Zgłoszono 30 sierpnia 1937 r.

Udzielono 9 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 9 września 1936 r. (Szwecja).

Znane jest wytwarzanie metali i stopów, zawierających mało węgla i krzemu, np. wytwarzanie chromu, manganu, wolframu, wanadu, molibdenu lub ich stopów z żelazem, przez redukcję odpowiednich rud lub tlenków w piecu elektrycznym za pomocą krzemu lub jego stopów, np. żelazokrzemu stopu aluminiumo-krzemowego lub wapniowo-krzemowego. Ponieważ w tym przypadku jako środków redukcyjnych używa się krzemu względnie stopów krzemowych o dużej zawartości krzemu i małej zawartości węgla, przeto unika się wprowadzania do procesu większych ilości węgla. W celu otrzymania produktu końcowego o małej zawartości krzemu należy stosować środki redukcyjne w możliwie małej ilości, ponieważ większa część

cennego metalu dodatkowego przechodząc do żużla byłaby stracona lub można ją byłoby odzyskać tylko za pomocą specjalnego sposobu redukowania.

W celu uniknięcia nawęglania wytwarzanego metalu węglem elektrod pieca elektrycznego, używanego do przetapiania odnośnych materiałów, stosowano elektrody, wykonywane z mieszaniny rudy i stosowanego materiału redukcyjnego, zwykle węgla, przez stapianie ich w piecu elektrycznym. Ponieważ takie elektrody posiadały złą przewodność elektryczną, przeto zaopatrywano je w specjalne wkładki lub płaszcze metalowe o dużym przekroju. Wskutek małej przewodności elektrycznej powyższej elektrody stapianie przerabianych materiałów było utrudnio-

ne, redukcja zaś była niezupełna. Stosując jako środek redukcyjny krzem albo stop krzemowy stapiano wyredukowany z rudy metal z dużą ilością krzemu, którego nie można było usunąć z produktu końcowego bez dodatkowego procesu oczyszczania i ewentualnego przetapiania.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania metali i stopów z tlenków lub rud tlenkowych przy użyciu krzemu względnie stopu krzemowego jako środka redukcyjnego, przy czym sposób ten umożliwia wytwarzanie metali lub stopów o małej zawartości węgla i krzemu w jednym zabiegu i bez dodatkowego oczyszczania. Według wynalazku zredukowaną rudę lub tlenek dokładnie miesza się ze środkami redukcyjnymi i następnie z tej mieszaniny wyrabia się elektrody w ten sposób, że powyższą mieszaninę, ogrzaną do odpowiedniej temperatury, wprowadza się do strefy spiekania, przy czym powstaje materiał spieczony, w którym zredukowany metal jest równomiernie rozdzielony w postaci drobnych cząstek, nadających spieczonej elektrodzie dużą przewodność elektryczną. Taką elektrodę z materiału spieczonego topi się następnie w piecu elektrycznym przy zetknięciu się jej dolnego końca z warstwą roztopionego żużla przepuszczając prąd elektryczny przez elektrodę. Przy takim stapianiu elektrody wytapiany metal jest jednocześnie rafinowany i gromadzi się pod warstwą ciekłego żużla.

Poniżej opisany jest przykład zastosowania sposobu według wynalazku niniejszego do ciągłego wytwarzania żelazo-chromu z rudy chromowej przy użyciu jako środka redukcyjnego żelazo-krzemu o dużej zawartości krzemu. Rysunek przedstawia przykład urządzenia do wykonywania sposobu według wynalazku.

Ruda chromowa i żelazo-krzem rozdraśnia się na proszek każde z osobna za pomocą odpowiednich maszyn, a następnie

miesza dokładnie ze sobą. Rudę stosuje się w małym nadmiarze w stosunku do środka redukcyjnego. Mieszaninę doprowadza się do podgrzewacza 1, w którym przy jednoczesnym mieszaniu ogrzewa się ją równomiernie do temperatury nieco niższej od temperatury reakcji krzemu z rudą chromową, np. do temperatury około 1000°C. Podgrzewacz 1, wykonany najlepiej z metalu wytrzymałego w wysokiej temperaturze, ogrzewa się za pomocą palnika gazowego lub olejowego względnie elektrycznie, np. za pomocą prądu indukcyjnego o wielkiej częstotliwości. Podgrzaną mieszaninę ładunku doprowadza się z regulowaną szybkością do komory spiekania w postaci rury pionowej 2, wykonanej z cienkiej blachy stalowej, stanowiącej osłonę masy spiekanej, tworzącej elektrodę. Podczas topienia się elektrody rurę 2 uzupełnia się na górnym końcu przez zakładanie nowych odcinków. W pobliżu górnego końca rura 2 jest zaopatrzona w grzejnik 3, np. w postaci osłony, otaczającej rurę 2 i zaopatrzonej w palnik olejowy lub gazowy względnie w elektryczną cewkę indukcyjną na prąd o wielkiej częstotliwości. Wskutek tego część rury 2 w obrębie grzejnika 3 może być ogrzana do wymaganej temperatury, np. do 1200 — 1250°C, w celu spowodowania reakcji ładunku i spiekania go podczas opadania doprowadzanego ładunku na już spieczoną masę elektrody. Podczas redukcji w komorze spiekania ruda chromowa redukuje się tworząc żelazo-chrom, zawierający krzem, i żużel, składający się głównie z krzemianów uniemożliwiających łączenie się ze sobą kropeł zredukowanego metalu. Zredukowany metal w postaci drobnych cząsteczek jest równomiernie rozdzielony w spieczonej masie i powoduje jej dobrą przewodność elektryczną. Podczas spiekania objętość ładunku zmniejsza się mniej więcej do połowy pierwotnej objętości, jej zaś ciężar właściwy powieksza

sza się od 1,8 do około 4. Reakcja przebiega egzotermicznie, wytworzone zaś ciepło powoduje pewne podniesienie się temperatury ładunku. Ważną rzeczą jest, aby wzrost temperatury był taki, żeby żużel nie topił się i nie przechodził w stan ciekły, gdyż w takim przypadku cząstki zredukowanego metalu zlewałyby się w większe krople, wskutek czego spieczona masa traciłaby w zasadzie elektryczną przewodność i nie stanowiłaby już dobrej elektrody. Osiąganą przy reakcji najwyższą temperaturę można regulować przez doprowadzanie ciepła z zewnątrz do strefy spiekania. Po rozpoczęciu się procesu można w pewnych przypadkach przerwać doprowadzanie ciepła z zewnątrz lub też jego ilość zmniejszyć. Temperaturę można również regulować przez zmianę składu chemicznego ładunku. Przez zwiększenie ilości rudy lub środków redukcyjnych można obniżyć temperaturę strefy spiekania. Natomiast chcąc temperaturę podwyższyć należy zastąpić żelazo-krzem innym środkiem redukcyjnym, nadającym się do reakcji, np. aluminium lub stopem wapniowo-krzemowym. Pod strefą spiekania elektroda traci ciepło wskutek promieniowania, wskutek czego masa spiekana krzepnie i przybiera dużą wytrzymałość mechaniczną. Dolny koniec elektrody znajduje się w piecu elektrycznym 4 i styka się z warstwą ciekłego żużla 5. Nad piecem elektroda jest zaopatrzona w szczęki 6 połączone z przewodami 7 do doprowadzania prądu elektrycznego. Szczęki 6 są zaopatrzone w przyrząd posuwowy, za pomocą którego elektroda może być przesuwana w dół podczas stapiania jej dolnego końca w piecu 4. Dzięki dużej elektrycznej przewodności elektrody stapianie jej odbywa się bardzo równomiernie, wskutek czego dolny koniec elektrody tworzy w zetknięciu z ciekłym żużlem w piecu, praktycznie biorąc, płaską powierzchnię. Przy stapianiu rudy ze środkiem redukcyjnym re-

dukcja zostaje doprowadzona do końca wskutek wysokiej temperatury. Jednocześnie następuje oczyszczenie zredukowanego metalu, który zbiera się pod warstwą żużlową 5 w postaci stopu żelazo-chromowego 8 o małej zawartości węgla i krzemu.

Niżej przytoczono przykład przeprowadzenia sposobu w praktyce. Jako ładunku użyto ściślej mieszaniny drobno sproszkowanej rudy chromowej i drobno sproszkowanego wysokoprocentowego żelazokrzemu, przy czym na 1000 kg rudy wzięto 200 kg żelazokrzemu. Ruda chromowa posiadała skład następujący:

Cr_2O_3	52,50%,
FeO	13,20%,
SiO_2	5,50%,
MgO	15,50%,
Al_2O_3	11,20%,
innych domieszek	2,10%.

Użyto żelazo-krzemu o następującym składzie chemicznym:

Si	950%,
Fe	3,10%,
Al	10%,
C	0,200%.

Mieszaninę ogrzano do temperatury około 1000°C i wprowadzano z regulowaną szybkością do komory spiekania, utrzymywanej za pomocą palnika olejowego w temperaturze około 1250°C, mierzonej na zewnętrznej stronie rury. Masa, utworzona w komorze spiekania, składała się ze spieczonej jasnozielonej mieszaniny rudy i żużla krzemowego, zawierającego chrom, z równomiernie rozdzielonymi w niej drobnymi cząstkami metalu, których obecność można było stwierdzić na powierzchni spieczonej elektrody po oszlifowaniu i wypolerowaniu jej. Chemicznie można było wykazać zredukowanie metalu w ko-

morze spiekania przez potraktowanie wytworzonej mieszaniny spieczonej kwasami, np. kwasem solnym. Przy traktowaniu niespiekanego proszku kwasem solnym rozpuściło się tylko 0,1% *Cr*; przy takim samym zaś potraktowaniu sproszkowanej spieczonej masy rozpuściło się 25,6% *Cr* (z żelazochromu, zawierającego krzem w ilości 14 — 15%). Ogólna zawartość chromu w spieczonej masie wynosiła około 85,5%. Przy traktowaniu sproszkowanej masy spieczonej kwasem solnym nie rozpuściły się prawie wcale tlenki, zawarte w masie wyjściowej, ponieważ były one prawdopodobnie związane w postaci kwaśnych krzemianów nierozpuszczalnych w kwasach.

Żelazochrom o dużej zawartości krzemu, znajdujący się w masie spieczonej, zawierał 14,8% *Si*, 60% *Cr* i 0,25% *C*. Przez stapianie elektrody z masy spieczonej w wyżej opisany sposób otrzymano żelazochrom zawierający 1,9% *Si*, 64% *Cr* i 0,14% *C*. Żużel rafinacyjny z pieca elektrycznego posiadał następujący skład chemiczny: 58,5% *SiO*₂, 9,6% *Cr*₂*O*₃, 13,5% *Al*₂*O*₃ i 18,6% *MgO*.

Wynalazek niniejszy nie ogranicza się tylko do opisanego wyżej ciągłego wytwarzania spiekanej elektrody, stapianej bezpośrednio, lecz z mieszaniny z podanych wyżej materiałów wyjściowych można także wytwarzać spiekane kształtki o odpowiedniej długości, przy czym kształtki te później mogą być użyte jako elektrody do stapiania ich w piecu elektrycznym. Takie kształtki można wyrabiać w ten sposób, że np. długie rury blaszane napełnia się mieszaniną materiałów wyjściowych i ogrzewa w położeniu pionowym w odpowiednim piecu do temperatury reakcji, przy czym masa spiekając się tworzy ścisłą kształtkę, wypełniającą mniej więcej połowę długości rury. Rury do spiekania mogą być umieszczone również w położeniu poziomym, wówczas spieczona ma-

sa wypełnia mniej więcej połowę przekroju poprzecznego rury na całej jej długości. Przy użyciu takich kształtek spiekanych jako elektrod w celu stapiania ich można je przedłużyć w znany sposób za pomocą osłon blaszanych.

Wytwarzanie żelaznych stopów manganowych, wolframowych, wanadowych lub molibdenowych odbywa się zasadniczo w taki sam sposób, jak opisano wyżej odnośnie do wytwarzania żelazo-chromu. Wynalazek niniejszy nadaje się również do wytwarzania stali o małej zawartości jednego lub kilku wspomnianych metali bez obawy znaczniejszego nawęglania jej. Kształtka wytworzona przez spiekanie według opisanego sposobu, zawierająca bogaty w krzem stop żelaza z jednym lub kilkoma wyżej wspomnianymi metalami dodatkowymi, zostaje stopiona w piecu elektrycznym jako elektroda, przy czym dodany metal lub metale przechodzą do kąpeli metalowej w piecu elektrycznym, żużel zaś gromadzi się nad tą kąpielą i służy do oczyszczania roztopionego metalu podczas stapiania elektrody.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania metali i stopów, zawierających mało węgla i krzemu, przez redukcję odpowiednich tlenków lub rud tlenkowych za pomocą krzemu lub stopów krzemowych, znamienny tym, że mieszaninę zredukowanych tlenków lub rud i krzemu lub stopu krzemowego, jako środka redukcyjnego, w stanie drobno sproszkowanym poddaje się redukcji w takiej temperaturze, aby wytworzyła się masa spieczona, w której zredukowany metal jest rozdzielony równomiernie w postaci małych cząstek, nadających masie dużą przewodność elektryczną, po czym spieczoną masę topi się jako elektrodę w piecu elektrycznym przepuszczając przez nią prąd elektryczny.

2. Elektroda do wykonywania sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że składa się ze spieczonej niemetalicznej masy i rozdzielonych w niej równomiernie cząstek metalu lub stopu, zawierającego krzem, nadających elektrodzie dobrą przewodność elektryczną.

3. Sposób wyrobu elektrody według zastrz. 2, znamienny tym, że mieszaninę

jej składników po podgrzaniu wprowadza się stopniowo do formy w postaci pionowej rury blaszanej i spieka w niej na kształtkę przewodzącą elektryczność.

W a r g ö n s A k t i e b o l a g.

Zastępca: inż F. Winnicki,
rzecznik patentowy.

