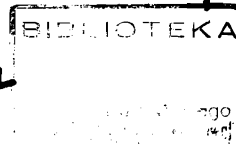


25 września 1930 r.

URZĄD PATENTOWY



C21d 3/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 12343.

Kl. ~~18-5~~₂₁.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung e. V. 18c 3/00
(Düsseldorf, Niemcy).

Sposób oczyszczania metali.

Zgłoszono 10 stycznia 1927 r.

Udzielono 23 lipca 1930 r.

Pierwszeństwo: 27 stycznia 1926 r. (Niemcy).

W metalurgji znane są oddawna sposoby stosowane w praktyce, które mają na celu usuwanie niepożądanych domieszek z metali i stopów zapomocą oddziaływania na nie szlakami o odpowiednim składzie chemicznym. Przytem przeprowadza się zanieczyszczenia częściowo w związki gazowe lotne albo też wiąże się je chemicznie bezpośrednio ze szlaką, np. przez dodanie materiałów, względem których zanieczyszczenia owe posiadają większe powinowactwo, niż do metalu wytapianego. Uskutecznia się to, zamieniając je początkowo w łatwo dające się usuwać pośrednie produkty, następnie zaś przeprowadza do szlaki.

Skuteczność takiego sposobu jest w praktyce z tego powodu określona zastrzeżeniem, aby stosowne postępowanie

odbywało się pod postacią reakcji heterogenicznej, zachodzącej między dwiema fazami, i to jedynie w płaszczyźnie ruchomej, znajdującej się między szlaką i kąpielą metalową. Ponieważ jednak w wypadku wytapiania w znanych piecach szlaka i metal leżą jedna nad drugim stosunkowo bez ruchu, więc dla postępowania reakcji, rozstrzygającym warunkiem jest szybkość dyfuzji w daleko większej mierze, niż dla właściwej szybkości reakcji chemicznego postępowania; szybkość dyfuzji bowiem wpływa na wyrównanie różnic stężeń, powstających wewnątrz kąpieli metalowej oraz szlaki. Owa szybkość dyfuzji jest jednakowoż często niepożądana, nie niska, a przy obniżeniu stężenia i temperatury staje się zawsze bardzo mała, tak że resztki zanieczyszczeń, jeżeli wo-

góle mogą być usunięte, to usuwanie to daje się przeprowadzić nadzwyczaj wolno. Otrzymane w ten sposób straty, ze względu na gospodarczą stronę zastosowania sposobu, jak również korzyści osiągnięte z wytworów są w tym wypadku zupełnie jasne.

Próbowano wielokrotnie, zapomocą mechanicznego wstrząsania kąpieli metalowej, lub też całego pieca, skutecznie sztuczne wydzielanie się gazów, a co zatem idzie wywołać ruch wewnątrz stopu, a także podwyższyć szybkość reakcji przez podniesienie temperatury masy reagującej. Próby takie dały jednak wyniki dobre jedynie tylko w nielicznych wypadkach.

W dalszym ciągu znany jest fakt, że w piecu elektrycznym indukcyjnym powstają wewnątrz stopu siły elektromotoryczne, wzruszające stop, a wywołane przez prądy indukcyjne. Ruchy te w wąskim, okrągłym ognisku pieca indukcyjnego o niskiej częstotliwości mogą się stosunkowo źle uwytłaniać, tak że nie wpływają w żadnym razie na metalurgiczny skład produktu. Piece indukcyjne o niskiej częstotliwości nie odróżniają się istotnie pod względem szybkości i całkowitości przebiegu reakcji szlakuwej od innych typów pieców, w których kąpiel nie podlega wzruszeniu, ustępują one raczej tym ostatnim ze względu na niską temperaturę szlaki i z tego powodu nie mogą się utrzymać obok zawsze daleko więcej rozwiniętych łukowych pieców elektrycznych. Z drugiej strony, zapatrywania co do wpływu wstrząsania kąpieli metalowej na wydzielanie zawieszonych zanieczyszczeń są bardzo rozbieżne. Stal elektryczna nie może osiągnąć np. tej doskonałości gatunkowej, jaką posiada stal tyglowa, a to dlatego, że nieunikniony ruch kąpieli przeszkadza w całkowitem wydzielaniu się tlenków.

W piecach indukcyjnych o dużej częstotliwości otrzymuje się wzruszenie kąpieli metalowej na skutek zwięzłego

kształtu ogniska topiącego, uwidoczniające się w daleko wyższym stopniu, niż w piecach o niskiej częstotliwości. Wielokrotnie wzmiankowano już o pomyślnym wpływie tych pieców na mieszanie masy stopu.

Piece indukcyjne o wysokiej częstotliwości są dotąd używane wyłącznie do stapiania ze sobą czystych metali. Można przytoczyć też liczne przykłady, że nawet w wypadkach, w których zastosowano nieczyste ładunki i następnie odpowiednie rafinacje zapomocą odpowiednich szlak, stykających się ze stopem bezpośrednio, nie dopatrzone się korzyści, wpływających z wzruszania kąpieli metalowej przy robotach rafinacyjnych. Z tego względu czyste, wysokowartościowe materiały wyjściowe stapia się jedynie ze sobą, czyniąc ustępstwo co do ich stopnia czystości.

Zastosowanie znanych pieców indukcyjnych o wysokiej częstotliwości do robót rafinacyjnych, w powyżej podanym zakresie, ma na celu doprowadzenie otrzymanych wytworów do stopnia odpowiedniej użyteczności. Do tego samego celu dąży też usunięcie niepożądanych domieszek z zanieczyszczonych ładunków przez działanie odpowiednio chemicznie utworzonych szlak, w danym wypadku wskutek doprowadzania zanieczyszczeń do postaci pośrednich, dających się łatwo usuwać, zapomocą dodania do nich materiałów bardziej zbliżonych do zanieczyszczeń, aniżeli do metalu zasadniczego. Zastosowanie ruchomej kąpieli jest w dziedzinie metalurgii ulepszeniem, które ułatwia dokonywanie robót ze szlaką oraz czyni otrzymane produkty zdatnymi do użytku.

Urzeczywistnienie tego sposobu opiera się na spostrzeżeniach, dokonanych w szeregu planowo przeprowadzonych prób. Stwierdzono mianowicie, że ruchoma kąpiel metalowa w piecach indukcyjnych osiąga znaczenie metalurgiczne dopiero w

wypadku zastosowania pieca indukcyjnego o wysokiej częstotliwości, przyczem całkiem nieoczekiwanym staje się fakt, że skład metalurgiczny przesuwany być może w określonym kierunku.

Znaczenie to, według przedłożonych rezultatów, uwidocznia się przede wszystkim tem, że w następstwie zastosowania ruchomej kąpieli metalowej został otrzymany dotychczas nieosiągalny stopień szybkości oraz zupełności reakcji szlakowej. Wtedy bowiem dzięki żwawemu wstrząsaniu kąpieli metalowej powstaje wewnątrz tej kąpieli koagulacja wytworzonych produktów reakcji o dużej zdolności dyspersyjnej. Przy prawidłowym dobraniu składu szlaki, produkty reakcji przechodzą do niej bardzo szybko i całkowicie. Piec indukcyjny o wysokiej częstotliwości, w całkowitem przeciwieństwie do niektórych istniejących opinii o rzekomo szkodliwym wpływie wstrząsania kąpieli na wydzielanie się zanieczyszczeń w niej zawartych, jest zdolny osiągnąć wysoki stopień czystości produktu. Osiągnięcie tego stopnia czystości powodowane jest szczególnie skutecznymi ruchami kąpieli, które omawiany typ pieca posiada w daleko większej mierze, niż dotychczas używane typy pieców indukcyjnych.

Sposób ten rafinacji metali zawiera w sobie nadzwyczaj ważny postęp techniczny, który uwidoczni się w podanych niżej przykładach wytwarzania stali. Przykłady te winny wykazać, że na skutek zastosowania nowego sposobu pracy osiąga się nie tylko rzeczywiste podwyższenie wartości dotychczas znanych wytworów, lecz umożliwia jeszcze zupełnie nowe sposoby wytwarzania, niewykonalne dotąd, przy użyciu dotychczasowych urządzeń.

Podwyższenie szybkości świeżenia, na skutek żwawego ruchu w piecu indukcyjnym bez żelaza, może być przede wszystkim wykorzystane do tego, aby pozabawić ładunek pieca niepożądanych domieszek

żelaza, o większym powinowactwie do tlenu. Pozabawienie żelaza tych zanieczyszczeń może być dokonane przytem rzeczywiście w sposób szybszy i kompletniejszy, niż przy zastosowaniu dotychczas używanych przyrządów do topienia. W pomocniczych próbach przedwstępnych udało się wytopić żelazo o zawartości łącznej zanieczyszczeń w sumie 0,04% w odniesieniu do węgla, krzemu, manganu, fosforu i siarki i tem samem udoskonalić rzeczywiście dotychczas osiągalny stopień czystości.

Osiągnięty postęp dotyczy też dalszego udoskonalenia, ujawniającego się w tem, że nieuniknione częściowe utlenienie wytapianego metalu, zachodzące przy procesie świeżenia, może być daleko całkowicie, niż dotychczas, przeprowadzone we wstecznym kierunku (redukcja). Na skutek energicznego ruchu kąpieli zachodzi bardzo szybko reakcja między wprowadzonymi środkami redukcyjnymi (oddleniającymi), a tlenem związanym z żelazem. Tworzące się przytem produkty oddlenienia mogą zatem, przy prawidłowym poprowadzeniu procesu szlakowania, być szybko i całkowicie związane ze szlaką. Szybkość wykonania powyższego sposobu pozwala zatem na usunięcie tlenu z metalowej kąpieli. Uskutecznia się to w ten sposób, że po dodaniu stosunkowo dużej ilości środka oddleniającego przerywa się topienie, przyczem osiąga się związanie głównej części tlenu i przeprowadzenie go do szlaki. Gatunki stali, wytworzone podług powyższego sposobu o bardzo nieznacznej zawartości węgla, gdyż zaledwie 0,01%, nie posiadały, pomimo małej ilości stosowanych środków oddleniających, 0,13 do 0,17% manganu oraz 0,15 do 0,22% krzemu, złomu czerwonego (złomu na gorąco). Gatunki te dawały się w praktyce fabrycznej, dobrze walcować na pręty i cienką blachę oraz wykazywały bardzo mało braków. Próba blachy po jej zimnem wywalcowaniu o 90% na grubość 0,22 mm bez stoso-

wania pośredniego zarzęcia była w zupełności zadowalająca. Próba dokonana z wyprażonymi sztabami z blachy wykazała przy badaniu na aparacie Ericha wartości, których znaczenia graficzne leżały wszystkie ponad krzywą normalną określoną przez Ericha. Jeden z materiałów, wytworzonych według powyższego sposobu, o zawartości 0,01 % węgla, 0,46 % manganu oraz 0,22 % krzemu dał się całkowicie bez zarzutu wywalcować na rury, przy użyciu odpowiedniej walcarki.

Według tegoż sposobu wytworzone stale nawęglone wykazały już w badaniach przedwstępnych stopień gatunku i hartowności wyrażający się cyfrą, która nietylko dosięga cyfry dla stali poszukiwanych w handlu, ale częściowo nawet o wiele ją przewyższa.

W podobny sposób wytopione stopy żelazo-chromowe dawały się zawsze, z niespotykaną dotychczas i nieoczekiwaną łatwością, obrabiać dalej. I tak przy walcowaniu żelazo-chromu o składzie 0,02 % węgla i 12,67 % chromu nakład pracy wynosi zaledwie około dwóch trzecich tegoż, co przy walcowaniu żelaza ciekłego w tych samych warunkach. Przy wyciąganiu stali niklowo-chromowej o składzie 1,18 % węgla i 1,45 % chromu otrzymuje się znaczną oszczędność na wydatku siły. Ten sam gatunek stali daje się bez przeszkód walcować na walcierce rurowej, przyczem zużycie siły było około 10 % mniejsze, niż przy obróbce pierwszorzędного materiału handlowego, dokonywanej w identycznie takich samych warunkach.

Różne możliwości, wypływające z rozwinięcia tego nowego sposobu wytwarzania, tłumaczą następujące przykłady.

Wytwarzanie stopów niklowych i chromowych o małej zawartości węgla, używanych do najrozmaitszych celów, połączone jest ze znacznym nakładem kosztów, gdyż używane jako dodatki do stopu, a mogące wchodzić w tym wypadku jedynie

w grę chrom i nikiel o małej zawartości węgla, względnie pośrednie stopy tych metali ubogie w węgiel, posiadają w handlu nader wysoką cenę, przyczem późniejsze wpływianie na stopień czystości zapomocą znanych sposobów jest niemożliwe bez jednoczesnego utlenienia tych metali stopionych oraz związanego z tem pogorszenia własności stopów. Doświadczenia praktyczne doprowadziły jednakże do spostrzeżenia, że na podstawie energicznego wirowania kąpielii metalowej w indukcyjnym piecu wolnym od żelaza można stosować nowy sposób pracy, który pozwala na zwężenie zakresu zastrzeżeń stawianych co do stopnia czystości produktów wyjściowych. W przykładzie praktycznym wytworzono stop żelazo-chromowy, zawierający bardzo mało węgla w ten sposób, że w piecu dodano stopiony ferro-chrom o składzie 4,8 % węgla i 64,9 % chromu do kąpielii żelaznej, potem zaś usunięto węgiel przez świeżenie zapomocą bicia młotem. Bezpośrednio po dodaniu chromu stop wykazał zawartość 1,04 % węgla i 14,5 % chromu; po przeprowadzeniu procesu świeżenia zawartość węgla spadła do 0,16 %, a chrom do 13,42 %. Wytwór ten daje się w praktyce fabrycznej obrabiać bez zarzutu i walcować na odpowiednich walcarkach na rury. Widać więc stąd, że pomimo przeprowadzenia procesu odświeżania, otrzymany metal nawet w najpomyślniejszych warunkach nie posiada czerwonego złomu. Z powyższego wynika, że stopy chromowe i niklowe, wykazujące znaczną wrażliwość względem tlenu, mogą być poddawane procesowi świeżenia w piecu indukcyjnym wolnym od żelaza, bez narażenia ich na przepalenie, przyczem jednocześnie metalurgiczne własności tego pieca gwarantują przy odpowiednim przeprowadzeniu pracy daleko idące od-tlenienie.

W dziedzinie metalurgji czystego niklu okazały się niemożliwe do przeprowadze-

nia sposoby świeżenia z zanieczyszczonych ładunków zapomocą odpowiednio dobrej szlaki. Przyczyną tego jest fakt, że w aparatach używanych dotychczas jedynie do wydzielania gazów, na skutek powolnego i niecałkowitego przebiegu reakcji metalurgicznej, zachodzącej między szlaką i kąpielą, nie daje się całkiem pewnie uniknąć przesycenia kąpeli tlenem. Poza tem proces ten nie może być w tych przypadkach przeprowadzony w kierunku wstecznym.

Zjawisko to, przy znacznej wrażliwości niklu, powoduje niebezpieczne pogorszenie własności produktu.

Techniczny proces topienia niklu jest z tego powodu ograniczony do przetapiania bardzo czystego produktu wstępnego, którego skład posiada w tym wypadku małe znaczenie.

Badania dokonywane nad piecem indukcyjnym wolnym od żelaza doprowadziły do rozwinięcia nowego sposobu pracy, umożliwiającego oczyszczenie surowego niklu na drodze metalurgicznej, a tem samem do daleko idącego obniżenia łącznych kosztów produkcji. Nowy ten sposób objaśnia następujący przykład.

Przy próbie przetapiania bardzo czystego „mond-niklu“, opierając się na stosowanych dzisiaj w metalurgji niklu sposobach pracy, został otrzymany produkt, którego analiza wykazała skład następujący: 98,86% niklu i kobaltu, 0,04% krzemu, 0,013% węgla, 0,72% żelaza, 0,15% manganu, 0,052% magnezu, 0,029% siarki oraz 0,142% miedzi.

W innej próbie rafinowania został przetopiony w piecu indukcyjnym wolnym od żelaza silnie zanieczyszczony nikiel, zawierający zarówno domieszki węgla jak i siarki. Następnie próba ta została dalej przerobiona według wyżej przedłożonego sposobu. Polegał on na tem, że przeprowadzony początkowo silny proces świeżenia przy pomocy utleniającej szlaki wapniowo-fluszzpatowej i przez dodanie tlenku

niklowego. Przy podobnem postępowaniu zachodzi w czasie świeżenia taki proces, że wszystkie pierwiastki posiadające większe powinowactwo do tlenu, niż do metalu wytapianego, podlegają silnemu utlenieniu i wiążą się ze szlaką.

Przytem w połączeniu, znajdującem się pod gęstą szlaką wapniowo-fluszzpatową, znajdzie się nadmiar tlenu, związane go w postaci tlenku niklowego.

Zapomocą dodania do tlenku niklowego manganu, krzemu, lub jakiegokolwiek innego środka odtleniającego osiąga się powiązanie z temi ostatniemi nadmiaru tlenu, a przez szybki ruch pieca — przejście utworzonych tlenków do szlaki. Analiza gotowego produktu wykazała następujący skład: 99,44% niklu, 0,004% krzemu, 0,010% węgla, 0,190% żelaza, 0,090% manganu, 0,093% magnezu, 0,012% siarki oraz 0,030% miedzi; glin nieobecny.

Stopień więc czystości niklu podwyższa się tym sposobem znacznie. Nikiel świeżony w piecu indukcyjnym wolnym od żelaza daje się dobrze kuć i walcować.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania czystych metali oraz stopów metali, przy jednoczesnem usuwaniu niepożądanych domieszek z metali zapomocą działania na nie szlakami o odpowiednim składzie chemicznym, np. jako związków otrzymanych przez przeprowadzenie zanieczyszczeń w łatwiej dającą się usunąć postać pośrednią, co osiąga się przez dodanie substancyj, do których zanieczyszczenia posiadają wyższe powinowactwo, niż do metalu wytapianego, znamieny tem, że postępowanie to przeprowadza się w piecu indukcyjnym o wysokiej częstotliwości.

Kaiser-Wilhelm-Institut
für Eisenforschung e. V.

Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.