

Warszawa, 22 września 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



6210 5/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20303.

Kl. 18 b, 13.

Vereinigte Stahlwerke Aktiengesellschaft
(Düsseldorf, Niemcy).

186, 5/04

Sposób wyrebu w zasadowym piecu Siemens - Martin'a stali o dużej ciągliwości i małej wrażliwości na kruchość na zimno, na starzenie (skruszanie) oraz na kruchość na gorąco przy temperaturze niebieskiego naletu.

Zgłoszono 30 sierpnia 1930 r.

Udzielono 28 czerwca 1934 r.

Pierwszeństwo: 14 września 1929 r. (Niemcy).

Sposoby stapiania w zasadowych piecach płomiennych polegają, jeśli się obserwuje zjawisko z chemicznego punktu widzenia, na samoczynnym odtlenianiu. Przy mieszki obce kąpieli utleniają się odpowiednio do swego powinowactwa do tlenu, zależnego od stężenia i temperatury, i przechodzą do żużła względnie do gazów odlotowych. W miarę, jak kąpiel ubożeje w środki redukujące, utlenia się żelazo, zwłaszcza pod koniec stapiania, w coraz większym stopniu, na tlenek żelazawo-żelazowy. Ponieważ tlenek żelazowy (Fe_2O_3) jest

nietrwały w wysokich temperaturach pieca w obecności żelaza metalicznego i znajdujących się w kąpieli środków redukujących, przeto przeważna część utlenionego żelaza znajduje się w postaci tlenku żelazawego (FeO). Tlenek żelazawy jest do pewnego stopnia rozpuszczalny w żużlu i kąpieli, a podziałem jego ilości, rozpuszczonej w żużlu i kąpieli, kieruje prawo Nernst'a. Istnieje przeto pewien bezpośredni związek między stężeniem tlenku żelazawego w kąpieli a stężeniem w żużlu. Można więc na podstawie stężenia tlenków metalicznych w

żużlu wysnuwać wnioski porównawcze co do ilości rozpuszczonych w kąpeli tlenków metalicznych.

Głębszej przyczyny faktów, iż świeżenie w zasadowym piecu martinowskim nieustannie postępuje naprzód, należy według Mars'a dopatrywać się prawdopodobnie w tem, iż materiał, z którego zrobiono piec, oraz materiały, tworzące żużel w zasadowym piecu płomiennym, jak magnezja i wapno, nie tworzą z tlenkiem żelazowym związków chemicznych, lecz tworzą roztwory z tlenkami metali, a zatem zdolność reagowania rozpuszczonego tlenku żelazowego z węglem zostaje zachowana, przez co świeżenie postępuje nieustannie naprzód. W miarę zubożania kąpeli w środki redukujące, wzrasta znacznie, wskutek działania utleniającego gazów, zawartość tlenku żelazowego w żużlu, a tem samem również w kąpeli pod koniec procesu, zwłaszcza przy wytwarzaniu miękkich stopów.

Jak wiadomo, pobierane próby wykazują mniejszą lub większą kruchość przy zginaniu w temperaturze czerwonego żaru.

Dichmann, uznawany jako znawca procesu w zasadowym piecu płomiennym, uważa, iż równowaga tlenku żelazowego w żużlu i środków redukujących w żelazie zostaje osiągnięta pod względem praktycznym, jeśli zawartość żelaza w żużlu spadnie do 10% Fe , odpowiadających 13% FeO . Równocześnie powinna się znajdować w żużlu taka sama ilość MnO . Otrzymywanie stali, zawierającej mało węgla, przy żużlu końcowym, zawierającym tylko 10% żelaza, jest połączone zwykle z pewnemi trudnościami; zwykle zawartość żelaza w żużlu jest nieco większa.

Z chwilą, w której osiągnięto żadaną zawartość węgla, trzeba świeżenie zakończyć poniekąd przemocą przez dodanie środków odtleniających. Głównem zadaniem odtleniania jest, jak wiadomo, usunięcie resztek tlenu, znajdującego się w kąpeli w równowadze z węglem. Jako środków

odtleniających używa się, pomijając węgiel, używany w wyjątkowych przypadkach, stopów żelaza, w których metale, stopione z żelazem, dzięki wielkiemu w przeciwstawieniu do żelaza powinowactwu do tlenu, pochłaniają go. Z wyjątkiem węgla wszelkie środki odtleniające są produktami stałymi lub płynnymi, które częściowo zachowują się w stali w postaci doskonale rozdrobnionej przez cały proces stężania i tworzą znane niemetaliczne wrostki w stali. Powyższe wrostki obniżają, jak wiadomo, wartość stali pod względem technologicznym i są przyczyną powstawania rys podłużnych oraz wrażliwości na hartowanie, a przy zmiennych obciążeniach są one miejscami wyjściowemi do złamań, powodowanych znużeniem materiału. Z tego powodu należy według Eclender'a unikać możliwie odtleniania środkami, które tworzą stałe produkty odtleniania. Inną wadą zwykłego odtleniania pod koniec stapiania jest fakt, iż np. przy użyciu ferromanganu nie daje się całkowicie usunąć tlenu, nawet przez dodanie dużej ilości ferromanganu, ponieważ osiąga się zawsze tylko pewien stan równowagi. Z tego powodu stosuje się odtlenianie stopniowe, używając metali, posiadających coraz to większe powinowactwo do tlenu. Tak udaje się np. przez dodanie większej ilości glinu wytwarzać stal o bardzo małej zawartości tlenu. Jednak wady powyższego sposobu odtleniania zostają zachowane, ponieważ produkt utleniania glinu — glinka zatrzymuje się bardzo łatwo w stali w postaci zawiesin. Reasumując wywody powyższe, można określić sposób stapiania w zasadowym piecu płomiennym — jako sposób z samoczynnem utlenianiem się kąpeli i przymusowem pośredniem odtlenianiem jej przez dodawanie stopów żelaza, przyczem tworzą się przeważnie stałe lub płynne produkty, pozostające łatwo w stali. W przeciwieństwie do tego przedstawia według Mars'a sposób tyglowy i kwasny sposób Siemens-Martin'a po skończo-

nem świeżeniu typowy przykład procesu z samoczynnem odtlenianiem się kąpieli. Przy sposobie kwaśnym resztki tlenu stali w postaci FeO , przy zachowaniu pewnych warunków, tworzą z kwasem krzemowym zaprawę trwały związek chemiczny, krzemian żelaza, który przechodzi do żużła. Równocześnie następuje, dzięki działaniu czystego żelaza, redukcja krzemionki zaprawy i wytworzony krzem porywa ostatki tlenu. Samoczynnemu odtlenianiu się, przy którym stal nie zatrzymuje żadnych produktów albo nieznaczną ilość tych produktów, należy według Mars'a przypisać w części doskonałe właściwości, jakie wykazuje stal, otrzymywana sposobem kwaśnym.

Przedmiot wynalazku stanowi sposób, leżący między kwaśnym a zasadowym sposobem stapiania w piecu płomiennym, o tyle, iż podobnie do roli, jaką odgrywa krzem w piecu kwaśnym, zmusza się mangan w zasadowym piecu do odtleniania w czasie procesu stapiania. Znaczenie manganu przy regulowaniu procesów odsiarkowywania i przy zwykłym odtlenianiu, krótko przed spustem, jest znane. Ponadto wiadomo, iż dodaje się do ładunku duże ilości manganu, jeśli się chce otrzymać stal w dobrym gatunku. Jednakowoż nie przekracza się przy otrzymywaniu miękkich stali w zasadowym piecu Siemens-Martina 1.5% Mn w ładunku, ponieważ, jak wykazał Killing, wyzyskanie manganu, a tem samem opłacalność procesu, znacznie maleją przy dalszym wzroście zawartości manganu.

Sposób w myśl wynalazku celowo pracza regułę, ponieważ dodaje się zwiększony ładunek manganu już w czasie topienia, które, ze względu na utlenianie, powinno nastąpić możliwie szybko, a przez to nie dopuszcza się do działania większych ilości tlenu na stal, ponieważ wprawdzie żużel się przeważnie mangan. W masie, tworzącej się w czasie stapiania, odbywają się prawdopodobnie już reakcje, które prowadzą do redukcji MnO , a tem samem do od-

tlennia stali w myśl znanego równania: $FeO + Mn = Fe + MnO$. W każdym razie próbki, pobrane natychmiast po stopieniu, nie wykazują kruchości w temperaturze czerwonego żaru i dają także, przy większej zawartości węgla, przy zginaniu próby z wyłobieniem, pewien kąt zgięcia. Po stopieniu dodaje się równolegle do wzrostu temperatury duże ilości wapna ponad zwykłą miarę, przez co uwalnia się tlenki metaliczne, znajdujące się w związkach chemicznych w żużlu, i umożliwia się ich redukcję przez środki redukcyjne kąpieli. Ilość dodawanego wapna zależy od ilości kwasów w żużlu, które mają być związane. W powyższych warunkach pracy ilość wapna waha się od 1 do 2% ładunku, a przy wyższej temperaturze pieca jeszcze bardziej. Po dodaniu wapna podwyższa się temperaturę możliwie szybko i w ten sposób utrzymuje się żużel w stanie rzadkopląnnym, aby zwiększyć szybkość reakcji w strefie reakcji między żużlem i kąpielą, a ponadto zwiększyć zdolność pobierania dalszych ilości wapna przez żużel. Ponieważ zawartość tlenku żelazawego w żużlu jest po stopieniu stosunkowo mała, żużel zaś zawiera duże ilości manganu (około 30 — 40% MnO , w szczególności wysokich temperaturach — mniej), następuje silna redukcja MnO w żużlu i przechodzenie Mn do kąpieli. Zredukowany mangan in statu nascendi redukuje bardzo energicznie rozpuszczony w stali tlenek żelazawy, przez co równocześnie maleje stale zawartość FeO w żużlu. Utworzony przy tej reakcji MnO redukuje się w procesie kołowym za pomocą węgla kąpieli, aż zawartość FeO w żużlu i kąpieli stanie się niezwykle niską. Równolegle do powyższego samoczynnego odtleniania się kąpieli z udziałem zredukowanego w żużlu manganu, wzrasta znacznie zawartość manganu w kąpieli, w pewnych przypadkach do 1,3% i więcej. Praca z bardzo zasadowym żużlem wymaga oczywiście wysokiej i równomiernej temperatu-

ry przez cały czas procesu przetapiania, co osiąga się np. przez zastosowanie pieca regeneracyjnego, opisanego w patentach niemieckich NrNr 333402 i 349102.

Gdy już uzyskano pożądaną zawartość węgla, spuszcza się stop bez zwykle stosowanego odtleniania, czyli bez wszelkich dodatków. Pożądane domieszki do stopów można dodawać, oczywiście, jak zwykle albo w piecu, podczas spustu w rynnę, albo w panwi. Dzięki brakowi znaczniejszej ilości tlenu stal krzepnie zupełnie spokojnie, ponieważ reakcja, tworząca gazy ($FeO + C = Fe + CO$) nie może nastąpić.

Jako przykład opisanego powyżej sposobu postępowania, przytoczono w tablicy 1 i 2 analizy prób stali i żużła, pobieranych co $\frac{1}{4}$ godziny, a mianowicie w tablicy 1 w odniesieniu do miękkiego stopu (A) i w tablicy 2 w odniesieniu do średnio twardego stopu (B). Ładunek zawiera w obu przypadkach 25% stali z zawartością 4 — 5% *Mn*, 30% — miękkiego śrutu ziarnowanego, a resztę stanowią odpadki blachy. Przebieg zmiany ilości najważniejszych składników, jak węgla i manganu w stali, oraz *MnO*, *CaO* i *FeO* w żużlu, przedstawiono w tablicy 1 w odniesieniu do stopu A, a w tablicy 2 w odniesieniu do stopu B. Stop A przeszedł w stan płynny z zawartością węgla 0.76%. W krótkich odstępach czasu dodaje się znaczne ilości wapna i trochę fluspatu (fluorku wapnia). Ze wzrostem zawartości *CaO*, wzrostem temperatury i zmniejszaniem się zawartości węgla, następuje nadzwyczaj silna redukcja *MnO* w żużlu. Odpowiednio do spadku zawartości *MnO*, wzrasta zawartość manganu w stali do 0.90% w próbie 7. Równoległe do redukcji manganu następuje odtlenienie, niezupełnie regularne; zawartość *FeO* w żużlu spada do 8% aż do spustu. Przy dalszym spadku zawartości węgla odtlenienie odbywa się pod koniec stapienia częściowo kosztem zawartości manganu w kąpeli, co znajduje swój wyraz w spadku zawartości w niej

manganu. Wstępne próby ze stałą nie wykazały zaraz po stopieniu kruchości w czerwonym żarze, a od próby 7 począwszy, próby, zaopatrzone w wyżłobienie, zginały się zupełnie.

Od chwili przejścia w stan płynny stop B (tablica 2 i fig. 2) wykazywał nieco większą twardość, niż stop A. Po pierwszej próbie dodano 500 kg wapna, wskutek czego zawartość *CaO* wzrosła szybko do 30%. Po próbach 5 — 9 dodawano ponownie każdorazowo po 100 kg wapna, wskutek czego zawartość *CaO* wzrosła prawie do 40% przy jednoczesnej wyższej temperatury. Od próby 2 nastąpiła silna redukcja manganu w żużlu. Zawartość *MnO* w żużlu spadła do 23%, zawartość *FeO* była zaraz po stopieniu bardzo niska i spadała do 8% w trakcie przebiegu stapienia dość równomiernie aż do spustu. Próby na kruchość w czerwonym żarze wykonywane w trakcie stapienia i zginanie przez uderzanie próby, zaopatrzonej w wyżłobienie, wypadły bez zarzutu. Stal skrzepła zupełnie spokojnie. Samoczynne odtlenianie się można uważać wtedy za ukończone, jeśli przy równomiernym wzroście manganu w stali zawartość *FeO* w żużlu wynosi przed spustem najwyżej 10%. Jakiegokolwiek ograniczanie co do zawartości węgla w produkcie końcowym nie istnieje, jak wskazują dane przytoczone. Z takim samym skutkiem i pewnością można zastosować sposób do wyrobu miękkiej, średnio twardej lub twardej stali, zarówno z domieszką lub bez domieszki innych metali.

Technologiczne własności stali, otrzymanych według powyższego sposobu, odznaczają się, w porównaniu z wytrzymałością na ciągnięcie, dużym wydłużeniem i ciągliwością (w razie zaopatrzenia próby w wyżłobienie). Przytem powyższe stale są praktycznie niewrażliwe na starzenie, obróbkę w temperaturze niebieskiego nalotu i podobne szkodliwe działanie w praktyce warsztatowej. Na fig. 3 przedstawiono śred-

nie wartości prób wytrzymałości stopów, otrzymanych według powyższego sposobu. Fig. 4 przedstawia wytrzymałość zwykłych stali Siemens-Martin'a. Jak wynika z fig. 3, wartości wydłużenia i ciągliwości prób, zaopatrzonych w wyżłobienie, zwłaszcza prób średnio twardej stali, leżą powyżej tychże wartości zwykłych stali węglowych. Pod względem wydłużenia przewaga wynosi 5 jednostek, podczas gdy ciągliwość próby, zaopatrzonej w wyżłobienie, jest około 100% większa. Stale badano w stanie wyżarzonym, znormalizowanym.

Jak wiadomo, na wrażliwość na starzenie zwłaszcza wpływa zawartość tlenu, rozpuszczonego w żelazie. Stal, wytwarzana nowym sposobem, praktycznie biorąc, nie ulega starzeniu. Jak wiadomo, starzenie się charakteryzuje się przesunięciem stromego spadku krzywej ciągliwości próby, zaopatrzonej w wyżłobienie, do wyższych temperatur, zatem ułatwia się ocenianie skutków starzenia, oznaczonych w zwykłej temperaturze, jeśli bada się ciągliwość próby, zaopatrzonej w wyżłobienie, po działaniu i przed działaniem starzenia w niskich i wysokich temperaturach. Przy doświadczeniach pogrubiano próby o wymiarach 10 x 11 x 60 mm o mniej więcej 10% i odpuszczano przez godzinę w temperaturze 250°, następnie przerabiano na próby do uderzania, zaopatrzone w wyżłobienie, i badano w temperaturach od -80°C do +200°C. Próbkę miały wymiary 10x10x60 mm z wyżłobieniem okrągłym o 5 mm głębokości i 2 mm średnicy. Fig. 5 podaje wyniki doświadczeń starzenia z uderzeniem prób, zaopatrzonych w wyżłobienie, wziętych ze środka blachy 20 mm ze stopu A, w zależności od temperatury badania. Fig. 6 podaje wyniki, uzyskane w takich samych warunkach doświadczalnych z blachą kotlewną normalną o takiej samej wytrzymałości na ciągnięcie. W podobny sposób przedstawiono na fig. 7 i 8 wyniki uderzania prób, zaopatrzonych w wyżłobienie,

wziętych z wyżarzonej blachy 20 mm ze stopu B, dla porównania, z drążką okrągłą 22 mm grubości ze zwykłej stali Siemens-Martin'a o takiej samej wytrzymałości. Jak wynika z fig. 5, stromy spadek przed działaniem starzenia zaczyna się w -20°C, w -50°C posiada blacha jeszcze 6 kg/cm². Wskutek działania starzenia, przesuwają się stromy spadek o mniej więcej 30° w kierunku wyższych temperatur, spadek zaczyna się przy 0°C i wskutek tego nie jest jeszcze widoczny w temperaturze pokojowej. Ciągliwość próby, zaopatrzonej w wyżłobienie, znaleziona w temperaturze pokojowej, obniża się przeto przez działanie starzenia zaledwie że z 11.4 na 10.9 kg/cm². Blacha jest, praktycznie biorąc, niewrażliwa na starzenie. Fig. 6 podaje wyniki, otrzymane ze zwykłą blachą kotlewną. W stanie niezestaryzowanym spadek rozpoczyna się w temperaturze pokojowej. Przez działanie starzenia przesuwają się prawie o 100°C do wyższych temperatur, z takim wynikiem, że do +50°C temperatury badania blacha jest krucha, przyczem w temperaturze pokojowej ciągliwość z zastosowaniem karbu obniża się z 11 na około 1 kg/cm². Przy stopie B ciągliwość próby, zaopatrzonej w wyżłobienie, obniża się w temperaturze pokojowej, dzięki działaniu starzenia, z 9 na 8.2 kg/cm², przy zwykłej zaś stali węglowej — z 8.5 na 2.5 kg/cm², a zatem również bardziej się obniża.

Stale, otrzymywane według niniejszego sposobu, są, praktycznie biorąc, wolne od fosforu, siarki i innych zanieczyszczeń i ubogie w tlen. Jak wykazały szczegółowe badania, są one nadzwyczaj odporne na tworzenie się gruboziarnistości wskutek przegrzewania, rekryształizacji lub spawania przez stapianie.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania w zasadowym pie-

cu Siemens-Martin'a stali o dużej ciągliwości i małej wrażliwości na kruchość na zimno, na starzenie (skruszanie) oraz na kruchość na gorąco w temperaturze niebieskiego nalotu, znamieny tem, że przez stosowanie wysokich i równomiernych temperatur przy dużej zasadowości żużła redukuje się ciągle mangan z żużla, powiększa stałe zawartość manganu w kąpiel i

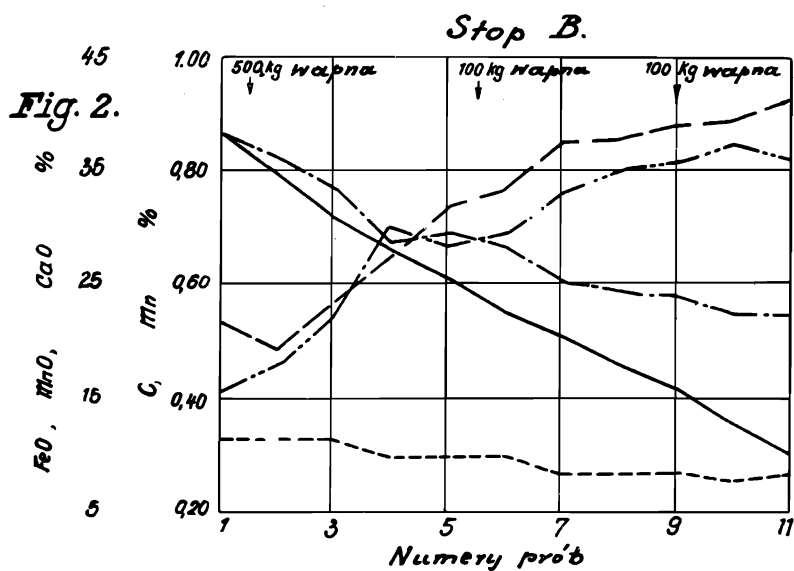
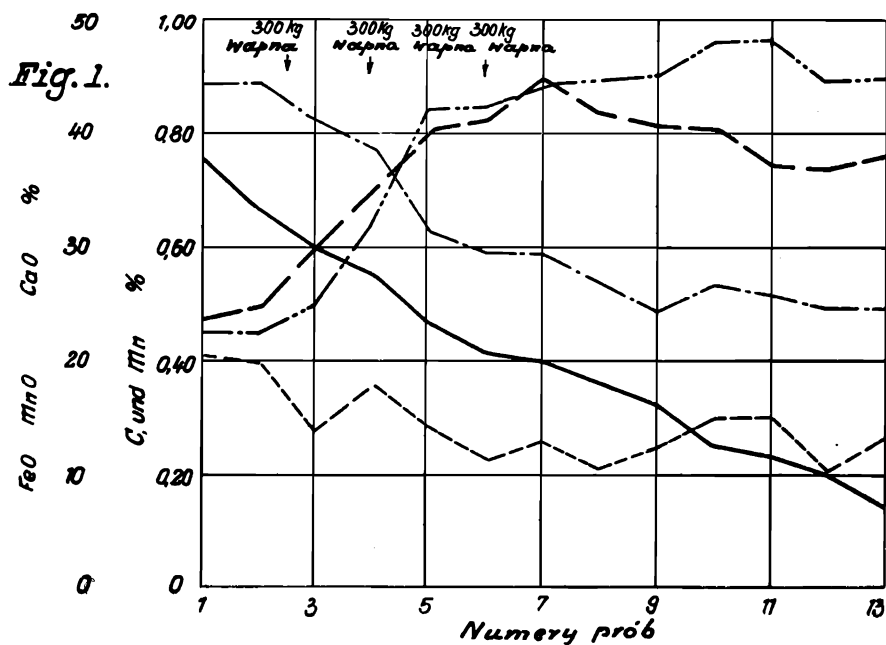
zmniejsza zawartość FeO w żużlu, przy czem nie potrzeba dodawać środka odtleniającego.

Vereinigte Stahlwerke
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

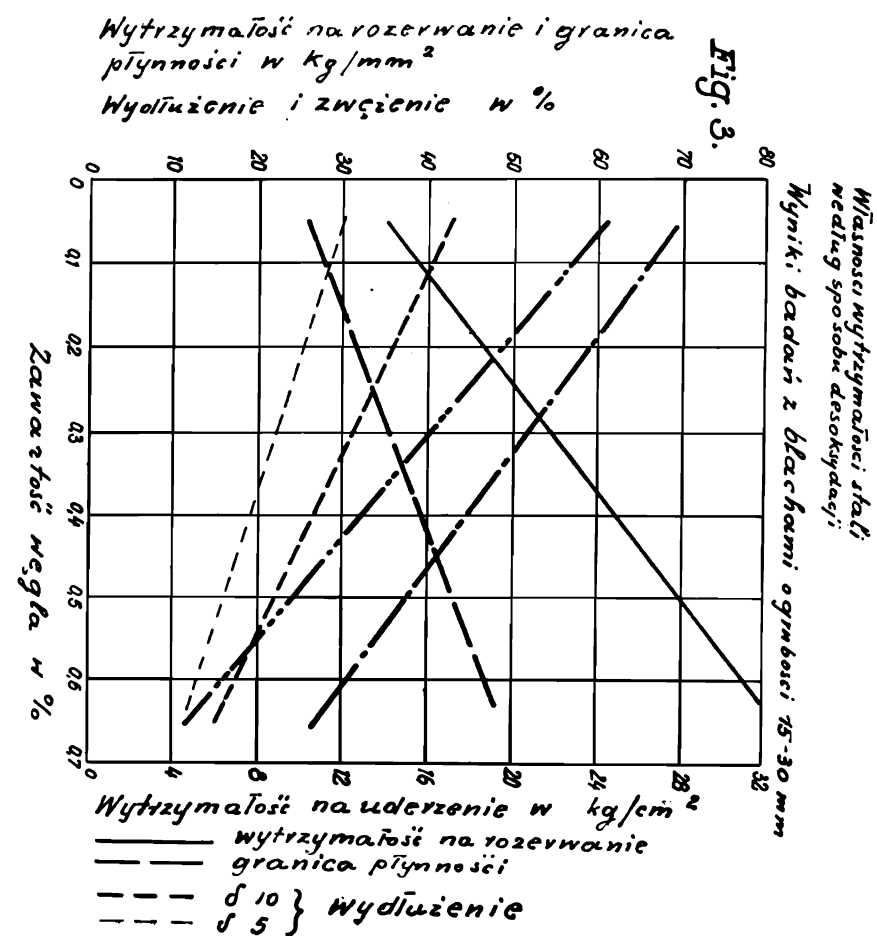
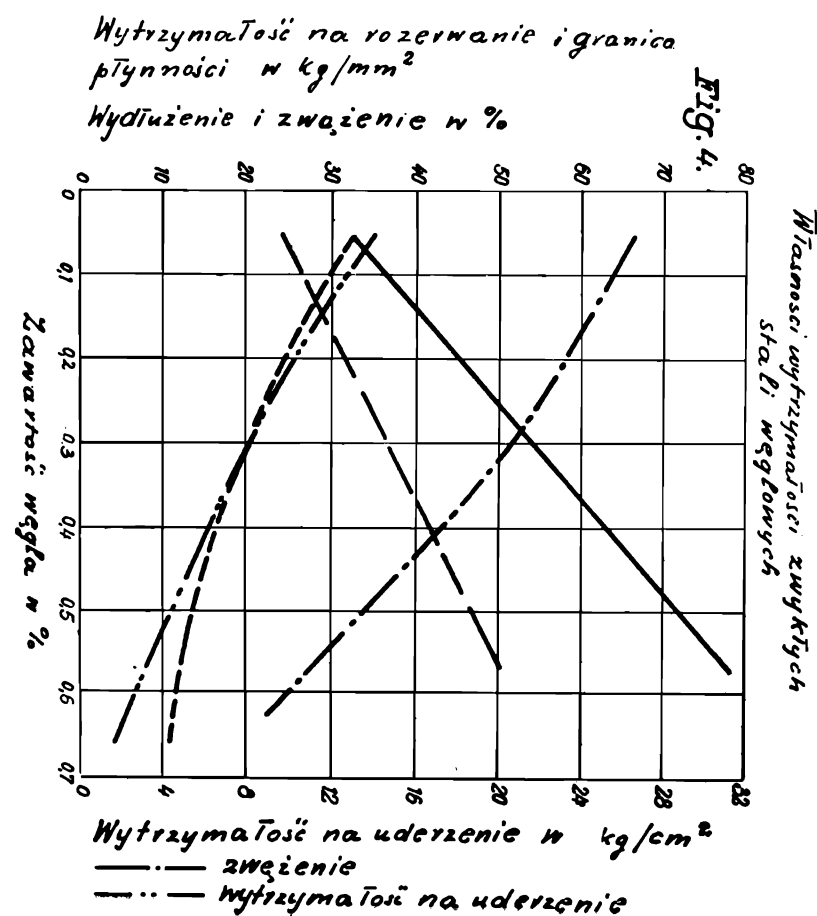


P.21015

*Zmiany składu chemicznego stali; żużła
podczas przebiegu stapiania stopu A*



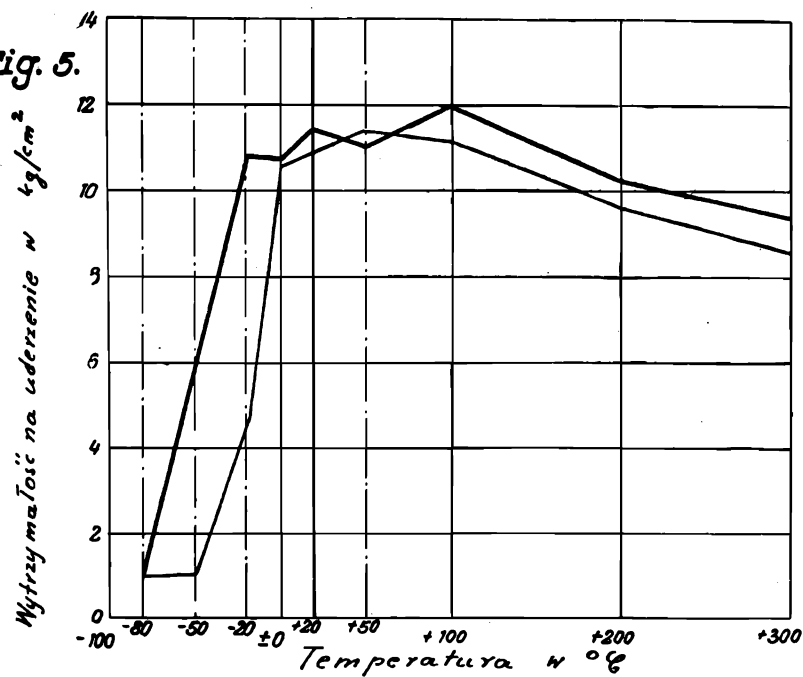
— C — — — Mn — — — FeO — — — MnO — — — CaO



Wytrzymałość na uderzenie przed i po obróbie
na starzenie w zależności od temperatury badania

blacha 20 mm z stopu A

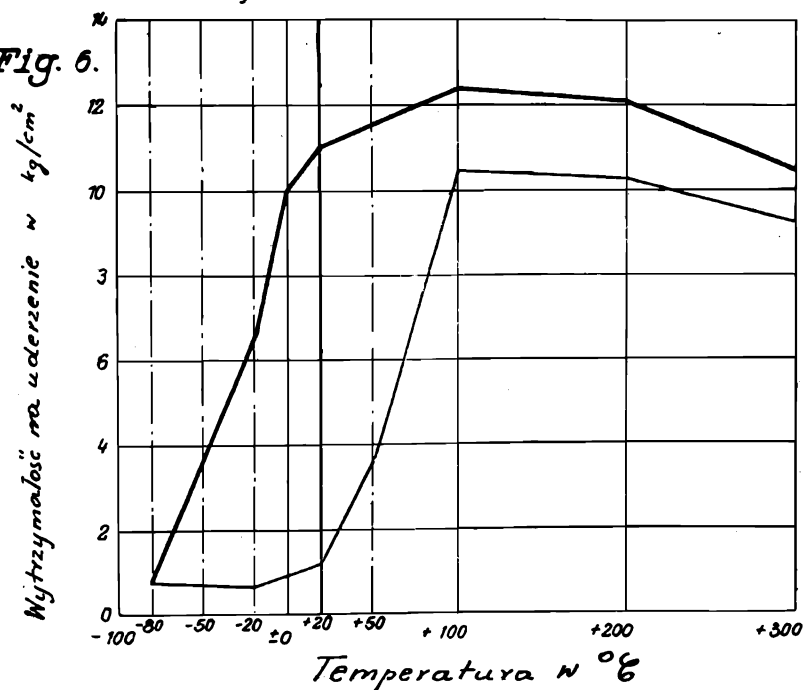
Fig. 5.



— chłodzone powietrzem
- - - chłodzone olejkiem, 10% skupiona i nagrzewana.

Zwykła 20 mm blacha kotłowa

Fig. 6.

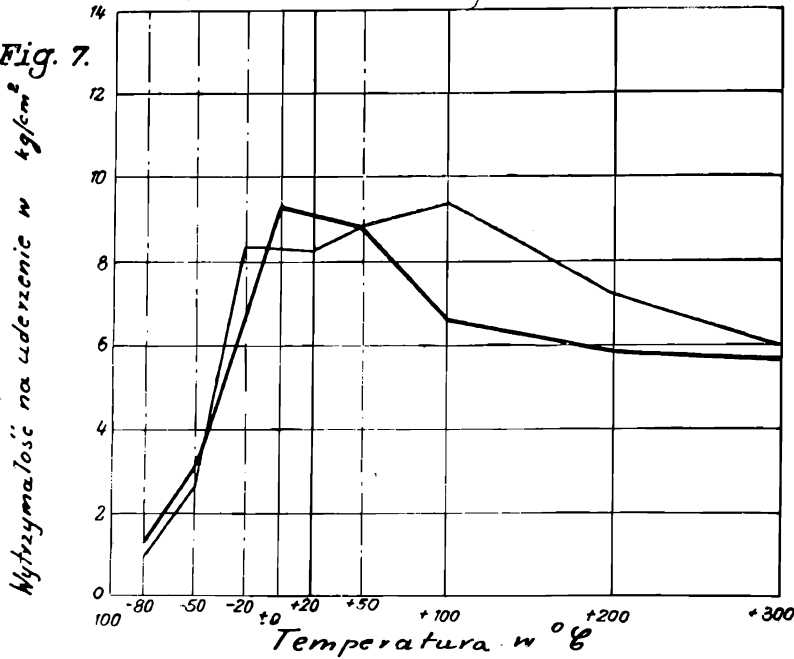


— żarzone przy 900° , 1 godz.
- - - żarzone przy 900° , 1 godz.

Wytrzymałość na uderzenie przed i po
obróbie na starzenie w zależności od
temperatury badania

blacha 20mm, z stopu B

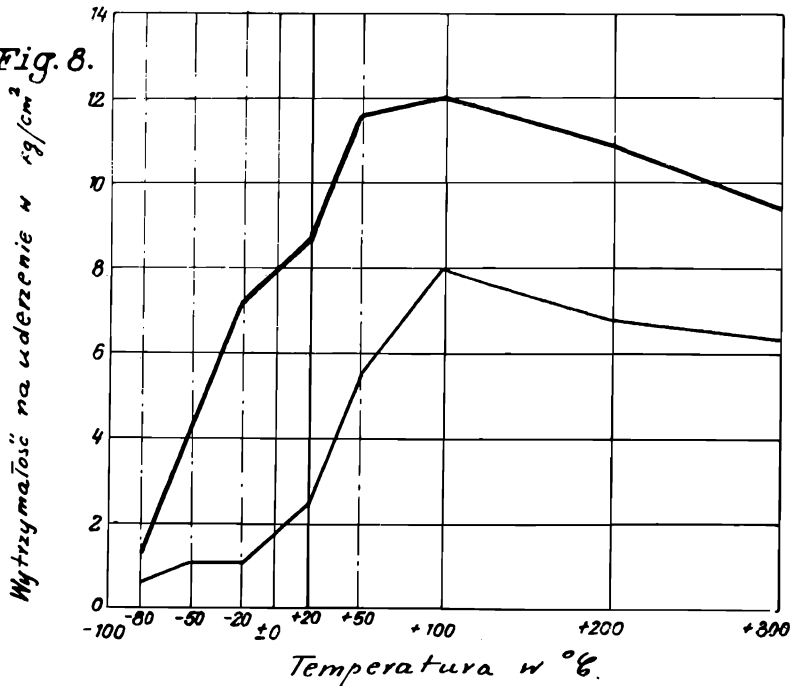
Fig. 7.



chłodzone powietrzem
10% skurpiona i
nagrzewana.

Zwykła stal 48 ϕ 22 mm

Fig. 8.



chłodzone powietrzem
10% skurpiona i
nagrzewana.

Tablica 1

Skład chemiczny wstępnych prób stali i żużla
stopu A

	Składniki	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Metal	C	0,76	0,67	0,60	0,56	0,47	0,42	0,40	0,37	0,33	0,26	0,24	0,20	0,15
	Mn	0,48	0,50	0,61	0,70	0,81	0,83	0,90	0,89	0,82	0,81	0,75	0,74	0,76
	P	0,058	0,061	0,058	0,049	0,043	0,037	0,036	0,032	0,031	0,027	0,024	0,026	0,022
	S	0,047	0,046	0,044	0,046	0,044	0,038	0,034	0,036	0,034	0,032	0,034	0,032	0,030
Żużel	Si O ₂	16,46	16,42	15,00	16,00	16,16	15,06	14,28	14,00	13,90	13,00	13,25	12,50	12,30
	P ₂ O ₅	0,73	0,64	0,71	0,94	1,47	1,33	1,38	1,45	1,37	1,51	1,58	1,42	1,40
	Fe O	15,73	15,05	9,25	13,20	9,12	6,60	8,19	5,68	7,53	10,04	10,04	5,42	7,92
	Fe ₂ O ₃	1,90	2,20	11,26	1,59	1,87	6,56	2,79	8,35	8,79	2,05	2,78	11,99	9,36
	Al ₂ O ₃	1,06	0,55	0,40	0,60	0,86	1,25	1,49	1,28	0,92	1,00	1,12	0,80	0,70
	CaO	17,88	17,88	20,05	27,02	37,11	37,47	39,47	39,71	40,30	43,18	43,30	39,73	39,89
	Mg O	5,96	6,55	6,63	6,00	6,43	6,32	6,80	6,58	6,78	6,78	6,26	7,61	7,61
	MnO	39,60	39,85	36,24	34,14	26,63	25,00	24,71	22,33	19,80	21,56	21,00	20,90	19,81
	S	0,11	0,16	0,07	0,13	0,30	0,08	0,16	0,10	0,15	0,37	0,37	0,19	0,23

Tablica 2

Skład chemiczny wstępnych prób stali i żużla
stopu B

	Składniki	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Metal	C	0,87	0,80	0,72	0,67	0,62	0,56	0,52	0,47	0,43	0,37	0,32
	Mn	0,54	0,49	0,57	0,65	0,74	0,77	0,85	0,86	0,88	0,89	0,92
	P	0,041	0,037	0,039	0,039	0,037	0,037	0,039	0,034	0,041	0,032	0,043
	S	0,046	0,047	0,048	0,050	0,048	0,048	0,052	0,046	0,049	0,042	0,036
Żużel	Si O ₂	19,90	19,05	19,80	18,90	17,86	18,20	19,30	19,34	18,20	17,45	16,30
	P ₂ O ₅	0,32	0,18	0,32	0,23	0,64	0,59	0,72	0,73	0,72	0,73	0,78
	Fe O	11,56	11,69	11,63	10,10	10,86	10,31	8,84	8,98	8,98	8,46	8,86
	Fe ₂ O ₃	2,26	1,69	1,14	1,14	0,74	1,46	1,02	0,73	0,73	1,59	3,42
	Al ₂ O ₃	2,43	2,50	2,00	2,13	1,85	1,32	1,53	0,71	0,65	1,61	1,37
	Ca O	15,82	18,09	22,41	30,12	28,70	29,50	33,40	35,27	35,80	37,49	36,16
	Mg O	9,00	9,99	9,06	8,41	9,80	9,10	9,12	8,75	9,90	9,51	10,02
	Mn O	38,12	36,16	33,64	28,78	29,57	28,47	25,72	24,55	24,32	22,74	22,51
	S	0,10	0,11	0,14	0,11	0,20	0,22	0,23	0,26	0,26	0,26	0,21