

Wydano 20 sierpnia 1943

0226, 9/10

URZĄD PATENTOWY

w WARSZAWIE

OPIIS PATENTOWY

Nr 31712

Kl. 40a 9/10

Société d'Électro-Chimie, d'Électro-Métallurgie
et des Aciéries Électriques d'Ugine, Paryż

Sposób wytwarzania stali

Zgłoszono 8 lutego 1939

Udzielono 20 kwietnia 1943

Pierwszeństwo: 10 lutego 1938 dla zastrz. 1 — 7 i 9 — 17; 11 kwietnia 1938 dla zastrz. 8 (Francja)

Nowsze badania wykazały, że zawartość stosunkowo niedużej ilości aluminium w stali w znacznym stopniu oddziałuje na jej właściwości, przy czym okazało się też, że nawet nieznaczne zawartości aluminium wystarczają do spowodowania dalekoidących zmian szeregu właściwości stali, np. zmianę wielkości ziarn według Mac Quaid-Ehna, stopnia zahartowania, odporności na przegrzewanie oraz zmianę innych właściwości mechanicznych stali.

Okazało się w szczególności, że dodatek aluminium do stali, który czyni zbędnym stosowanie dodatków bardziej kosztownych, jak np. wanadu, umożliwia wytwarzanie stali drobnoziarnistych, posiada-

jących duże zalety, umożliwiające zastosowanie ich w szerszym zakresie. Jeżeli aluminium jest wprowadzane do stali w tyglu lub też w formie odlewniczej, to w tym przypadku według licznych autorów należy aluminium wprowadzać w ilości 0,025 — 0,05% a nawet i większej. Z drugiej strony autorowie stwierdzają na ogół, że taki duży dodatek aluminium niekorzystnie oddziałuje na mikrograficzną budowę stali i w każdym razie w celu zapobieżenia temu zachodzi konieczność przeprowadzania bardzo silnego odtlenniania stali, jakkolwiek dotychczas nie został ujawniony sposób osiągania tego wyniku.

Ponadto dodatek aluminium może łat-

wo spowodować powiększenie liczby oraz rozmiarów wad wewnętrznych stali, ujawniających się zwykle w postaci włoskowatych rys podczas poddawania jej obróbce sprawdzającej. Dodatek aluminium może też spowodować wydzielanie się zanieczyszczeń, np. w postaci grudek tlenku glinu, których obecność jest bardzo niekorzystna ze względu na mikrograficzną budowę stali.

Z drugiej strony znane jest stosowanie do odsiarkowywania i odtleniania stali żużli, zawierających tlenek glinu, jako składnik główny, oraz wapno, krzemionkę i koks.

Okazało się, że przy stosowaniu takich żużli glinkowo-wapnowo-węglanowych można osiągnąć dobre odsiarkowanie, a nawet i odtlenienie stali, stosując taki sam sposób postępowania, jak w przypadku zastosowania żużli wyłącznie wapiennych w piecu elektrycznym, mianowicie wprowadzając do kąpeli stalowej żużle; zawierające tlenek glinu, wapno, krzemionkę i koks, i tworząc następnie żużle karbidowe czyli bogate w węgiel wapnia, którymi działa się na kąpiel w ciągu dość długiego czasu. Postępowanie takie stanowi zastosowanie znanego sposobu odtleniania i odsiarkowywania stali za pomocą stosowanych zwykle w piecach elektrycznych żużli węglkowych (karbidowych) z dodatkiem żużli glinkowo-węglanowych. Jednakże sposób ten nie daje żadnych szczególnych korzyści w porównaniu z innymi sposobami znanymi. Posiada on przy tym te same wady, a mianowicie: długi czas trwania reakcji, stopniowe nawęglanie wytwarzanej stali, trudności w uzyskaniu potrzebnej zawartości w stali węgla, oraz napotyka się bardzo duże trudności w zastosowaniu tego sposobu szczególnie do wytwarzania stali małowęglistej. Z drugiej strony w porównaniu ze sposobem, według którego stosuje się żużle węglkowe, posiada on bardzo poważne wady, a mianowicie silniejsze i szkodliwe działanie żużli na wykładzinę

pieca, powodujące nagryzanie wykładziny. Ponadto powoduje to znaczne podwyższenie kosztów surowych materiałów, a przede też i kosztów całego zabiegu, przy czym ten wzrost kosztów nie jest wyrównywany ani przez zalety techniczne tego sposobu, ani przez oszczędności, wynikające z krótszego czasu trwania procesu.

Opisany wyżej sposób daje się zastosować jedynie w atmosferze redukującej i w bardzo wysokich temperaturach roboczych, które, o ile chodzi o wytwarzanie stali, można osiągnąć jedynie w piecach elektrycznych. Przeto zastosowanie wspomnianego sposobu w praktyce jest ograniczone jedynie do stosowania w piecach elektrycznych, podobnie jak przy zastosowaniu żużli białych, czyli ubogich w żelazo, względnie węglkowych (karbidowych).

Żużle glinkowo-węglanowe, stosowane według opisanego wyżej sposobu, stają się coraz gęstsze w miarę zwiększania się zawartości w nich węglków. Wskutek tego płynność tych żużli zmniejsza się w miarę powiększania się skuteczności ich działania chemicznego.

Sposób zaś według wynalazku niniejszego pozwala na wytwarzanie regularnie i w prosty sposób stali wykazującej bardzo równomierną czystość budowy mikrograficznej, niezależnie od rozmiarów ziarn według Mac Quaid-Ehna, przez wprowadzanie do stali stosunkowo znacznych dodatków aluminium (do 0,02 — 0,03% lub nawet większych), i to nawet wówczas, gdy wprowadza się je do tygli lub do form odlewniczych. Wyniki te można osiągnąć zarówno w przypadku wytwarzania stali bardzo miękkich, jak też w przypadku stali średnio miękkich i twardych, jakkolwiek wiadomo, że uzyskiwanie czystych stali bardzo miękkich jest znacznie trudniejsze, zwłaszcza stali o budowie drobnoziarnistej.

Wynalazek niniejszy polega na tym, że na kąpiel stalową, zawierającą silnie reagujący czynnik redukcyjny, którego tlenek

posiada charakter kwasowy, działa się żużłami, zawierającymi głównie tlenek glinu oraz zasady potasowcowe lub wapniowcowe, przy czym działa się żużłami na wytwarzany metal tak długo, aż żużle wykazą bardzo małą zawartość tlenu żelaza i tlenu manganu.

Czynnik redukcyjny, którym może być np. krzem albo też ewentualnie tytan lub cyrkon, dodaje się do stali w takiej ilości, aby wystarczał on do odtlenienia tlenu żelaza zawartego w żużłach, aż do bardzo małej jego pozostałości, a w razie potrzeby również i do odtlenienia tlenu manganu, oraz do niezawodnego odtlenienia i odsiarkowania kąpieli stalowej wskutek połączonego działania z żużłami.

Sposób według wynalazku niniejszego nie wymaga stosowania szczególnie wysokich temperatur, przy czym daje się on przeprowadzić zarówno w piecu o topniku otwartym, jak i w piecu elektrycznym, oraz w każdym w ogóle urządzeniu, służącym do wytwarzania stali. Wzbogacanie żużli w węgiel za pomocą koksu nie zachodzi w sposób według wynalazku, ponieważ jest to zupełnie zbędne, albowiem wynik procesu nie zależy wcale od tworzenia się węglików. Jak już wyżej zaznaczono, wystarcza, aby dodany czynnik redukcyjny działał na żużle w ciągu czasu, wystarczającego do osiągnięcia w żużłach niezmiernie małych zawartości tlenków metali, np. tlenu żelaza oraz tlenu manganu. Następuje to po upływie stosunkowo krótkiego czasu lub nawet w czasie bardzo krótkim, jeżeli proces przeprowadza się przy zastosowaniu gwałtownego mieszania, jak to będzie jeszcze opisane niżej. Jakkolwiek żużle podczas procesu stają się coraz uboższe w zawartość dających się redukować tlenków metali pod działaniem silnie reagującego czynnika redukcyjnego, to pozostają one w stanie ciekłym podczas całego procesu, dzięki czemu nadają się one szczególnie dobrze do szybkiej reakcji z

dodawanym czynnikiem redukcyjnym. Tego silnie reagującego czynnika redukcyjnego, a mianowicie krzemu, dodaje się do kąpieli przed działaniem na kąpiel żużłami lub też podczas działania nimi. Czynnik redukcyjny może być dodany do stali silnie utlenionej, zawierającej np. 0,08% tlenu, przy czym godną uwagi jest okoliczność, że nawet wówczas można otrzymać stal o bardzo dużym stopniu ostatecznej czystości budowy mikrograficznej.

Silnie reagujący czynnik redukcyjny stosuje się w połączeniu z żużłami glinkowymi według wynalazku głównie w tym celu, aby tlenek glinu zawarty w żużłach zredukować do aluminium metalicznego i jednocześnie wprowadzić go do metalu. W praktyce udaje się to jedynie wówczas, jeżeli stosowany czynnik redukcyjny działa tak, iż obniża on zawartość tlenu żelaza w żużłach do wartości nadzwyczaj małych, jak np. podano w przytoczonych niżej przykładach, względnie jeżeli osiągnie się ściśle zetknięcie żużli z dodanym czynnikiem redukcyjnym w ciągu wystarczająco długiego czasu, aż uzyska się żużle o bardzo małej zawartości tlenu żelaza. Że wspomniane działanie czynnika redukcyjnego jest właśnie takie, to wynika z faktu, że jeśli np. roztopioną stal, zawierającą krzem lub inny równoważny czynnik redukcyjny, podda się energicznemu mieszanin z żużłami o składzie chemicznym według wynalazku, zawierającymi początkowo bardzo niedużą ilość tlenu żelaza, np. 0,4%, to nie uzyskuje się zmniejszenia wielkości ziarn według Mac Quaid-Ehna, które uzyskałoby się przez wprowadzenie do stali aluminium, jak to podano wyżej, i to nawet wówczas, gdy przerabiana stal zawiera dużą ilość węgla.

Zostało stwierdzone, że nieliczne, bardzo małe tlenkowe wtrącenia niemetaliczne, występujące jeszcze po skrzepnięciu stali poddanej wyżej opisanej obróbce według wynalazku, posiadają charakter kry-

staliczny, przy czym z reguły znajdują się one w pewnych odległościach wzajemnych i nie wykazują wydłużania się podczas walcowania lub kucia. Stal nie posiada wówczas wcale lub niemal wcale rys włoskowatych, jeżeli zaś rysy takie istnieją, to są one zwykle bardzo małe. Ponadto sposób według wynalazku niniejszego, w przeciwieństwie do znanych sposobów, zapewnia dobre odsiarkowywanie stali nawet wówczas, gdy początkowa zawartość w niej siarki jest już niska, np. jeśli wynosi ona około 0,02%. Wobec tego uzyskuje się w ten sposób stale bardzo czyste z punktu widzenia obecności w nich wtrąceń niemetalicznych w postaci siarczków.

Doświadczenia wykazały, że stal wytworzona sposobem według wynalazku niniejszego zawiera pewną ilość aluminium. Stwierdzono w istocie, że nawet w przypadku niestosowania dodatku aluminium do metalu podczas reakcji lub też później oraz przy niewprowadzaniu do żużli czynników odtleniających, zawierających aluminium, otrzymana stal, która osiada głęboko w formie odlewniczej i posiada nie nadające się do użytku nadlewy oraz warstwę węgla drzewnego na wierzchu bloków, wykazuje bardzo nieliczne wtrącenia niemetaliczne w postaci związków glinu, co dowodzi, że do metalu zostało wprowadzone aluminium. Z drugiej zaś strony wprowadzenie aluminium do stali oraz obecność aluminium rozpuszczonego w metalu wykazuje, że nawet nadzwyczaj mały dodatek aluminium do stali w tyglach lub formach odlewniczych, np. w ilości 0,005%, wystarcza do otrzymania stali o małej wielkości ziarn według Mac Quaid-Ehna, co w zwykłych warunkach można osiągnąć jedynie przez wprowadzenie do stali 3—10-krotnie większego dodatku aluminium i to nawet przy zastosowaniu stali uprzednio odtlenionych. Okoliczność ta stanowi jedną z zalet sposobu według wynalazku niniejszego.

Inna zaleta sposobu według wynalazku polega na tym, że sposób ten pozwala na otrzymywanie bloków o bardzo czystej powierzchni, co znacznie obniża dodatkowe koszty obróbki, polegającej na ścinaniu i zdzieraniu wszelkich nierówności tej powierzchni.

Poniżej podano, tytułem przykładu, kilka danych, uzyskanych dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku niniejszego.

Przykład I. W piecu elektrycznym roztopiono 15 tonn stali w celu otrzymania dającej się utwardzać stali chromo-niklowej. Po roztopieniu stali usunięto żużle i do kąpieli utlenionej dodano w nadmiarze chromu, manganu i krzemu, przy czym krzemu dodano w ilości 0,4% w stosunku wagowym. Następnie stal poddano energicznemu mieszaniu z uprzednio roztopionymi i umieszczonymi na dnie tygla odlewniczego żużłami glinkowo-wapniowcowymi, wziętymi w ilości 4% wagowych.

Użyto żużli o następującym składzie chemicznym:

Al_2O_3 — 43%,	
CaO — 47%,	FeO — 1,5%,
SiO_2 — 7%,	TiO — 1,4%.

Po energicznym mieszaniu roztopionej stali z żużłami żużle, pływające na powierzchni roztopionego metalu, miały następujący skład chemiczny:

Al_2O_3 — 35%,	FeO — 0,6%,
CaO — 46%,	MnO — 0,5%,
SiO_2 — 14%,	TiO_2 — 1,2%.
MgO — 2,5%,	

Otrzymana stal zawierała:

C — 0,135%,	Cr — 0,73%,
Si — 0,265%,	S — 0,006%,
Mn — 0,39%,	P — 0,009%.
Ni — 2,81%,	

Bezpośrednio po usunięciu początkowego żużla zawartość tlenu w stali wynosiła 0,072%. Po dodaniu krzemu, manganu i chromu wynosiła ona 0,021%, po energicznym zmieszaniu zaś z żużłami wynosiła 0,0025%. Zawartość siarki w metalu została zmniejszona do 0,006%, czyli do nadzwyczaj małej wartości jak dla stali małowęglistych.

Dodatek 0,005% aluminium podczas odlewania bloków wystarcza do uzyskania stali o równomiernej budowie i o wielkości ziarn według Mac Quaid-Ehna wynoszącej 6—7. Badania, przeprowadzone z prętem cylindrycznym o długości jednego metra i średnicy 85 mm, wykonanym z wytworzonej stali, po obtoczeniu go na tokarce do średnic wynoszących kolejno 75, 65 i 55 mm, wykazały, że we wszystkich tych trzech przypadkach nie można było znaleźć więcej niż jednej rysy o długości 1,5 mm oraz 9 braków punktowych o rozmiarach mniejszych niż 1 mm.

Badano też tlenkowe wtrącenia niemetaliczne, występujące na powierzchni podłużnego przekroju prostokątnego klocka o długości 80 mm, wyciętego ze środkowej części bloku ze stali, wytworzonej bez dodatku aluminium. Badano wtrącenia na szerokości 1,76 mm; mierzono przy tym długość stwierdzonych wtrąceń, w przypadku zaś grupowych wtrąceń mierzono całkowitą długość takiej grupy. Można było stwierdzić przy tym jedynie cztery wtrącenia o długości 0,07—0,17 mm i jedno wtrącenie o długości 0,2 mm. Takie same badania przeprowadzono z blokiem z tej samej stali, ale zawierającej 0,02% aluminium, przy czym znaleziono 5 wtrąceń o wielkości 0,07—0,17 mm, nie znaleziono natomiast ani jednego wtrącenia o większych rozmiarach.

Wszystkie te wtrącenia niemetaliczne składały się z tlenku glinu.

Przykład II. Takiej samej przeróbce poddano ładunek 15 tonn twardej stali

chromowej. Żużle początkowe posiadały taki sam skład chemiczny, jak w przykładzie I. Do stali dodano 0,35% krzemu. Po przeprowadzeniu procesu według wynalazku żużle posiadały następujący skład chemiczny:

Al_2O_3 — 39%,	
CaO — 47%,	FeO — 0,6%,
SiO_2 — 10,5%,	MnO — 0,4%,
MgO — 1,5%,	TiO — 1,1%.

Po poddaniu metalu obróbce za pomocą żużli otrzymano stal zawierającą:

C — 1,03%,	Cr — 1,37%,
Si — 0,265%,	S — 0,005%,
Mn — 0,3%,	P — 0,008%.

W wyniku obróbki całkowita zawartość tlenu w stali, która po dodaniu krzemu, manganu i chromu wynosiła 0,0075%, została zmniejszona do 0,0015%, zawartość zaś siarki zmniejszyła się do 0,005%.

Po obtoczeniu na tokarce pręta z tej stali o wymiarach jak w przykładzie I i po przeprowadzeniu takich samych badań stwierdzono cztery wady punktowe o rozmiarach mniejszych niż 1 mm, przy czym blok wykazywał małą wielkość ziarn według Mac Quaid-Ehna.

Zbadano również w takich samych warunkach, jak wyżej, wtrącenia tlenkowe, utworzone z tlenku glinu, przy czym stwierdzono obecność jedynie czterech wtrąceń o długości wynoszącej 0,07—0,17 mm i ani jednego wtrącenia o rozmiarach większych. Blok ze stali zawierającej dodatek 0,02% aluminium, wprowadzonego do stali w formie odlewniczej, wykazywał trzy wtrącenia niemetaliczne o długości 0,07—0,17 mm i jedno wtrącenie o długości 0,22 mm; otrzymuje się stal austenitową o jednostajnej drobnej ziarnistości badanej według Mac Quaid-Ehna, jeżeli dodatek aluminium wynosi nie mniej niż 0,007% wagowych.

Oczywiście można, nie wykraczając poza zakres wynalazku niniejszego, dodawać do stali oprócz krzemu aluminium albo, w razie potrzeby, tytanu lub cyrkonu przed jej reakcją z żużłami glinowymi, zawierającymi zasady potasowcowe lub wapniowcowe, lub też podczas tej reakcji. Jednakże sposób taki nie posiada szczególnych zalet, ponieważ w tym przypadku najważniejszą rzeczą jest działanie krzemu lub, w razie potrzeby, tytanu albo cyrkonu na wspomniane żużle, przy czym to działanie trwa tak długo, aż żużle będą zawierały już bardzo mało tlenku żelaza i stosunkowo mało tlenku manganu.

Z drugiej strony żużle mogą zawierać początkowo pewną ilość tlenków żelaza i manganu, pod warunkiem, że żużle końcowe są bardzo ubogie w te składniki; taki sposób posiadałby jednak tę niedogodność, że powodowałby on bezużyteczne zużycie czynnika redukcyjnego o tlenku kwasowym, np. krzemu zawartego w stali, ponieważ część czynnika redukcyjnego musiałaby wówczas działać odtleniająco na tlenki żelaza i manganu, to zaś wymagałoby stosowania go w większej ilości. Wprawdzie redukcję tych tlenków można by przeprowadzić za pomocą aluminium, jednakże pierwszy z tych sposobów spowodowałby również koszty dodatkowe. Przeto najlepiej jest rozpocząć proces z zastosowaniem żużli nie zawierających wyżej wspomnianych tlenków w nadmiarze.

Ważnym jednak jest, jak to już wyżej podkreślono, ostateczny skład chemiczny żużli po reakcji z krzemem w chwili, gdy metal, zawierający krzem, jest już gotów do odlewania go do formy odlewniczej. Poza nieznaczną zawartością tlenku żelaza i tlenku manganu w żużłach muszą one też posiadać skład chemiczny, odpowiadający składowi żużli, zawierających głównie tlenek glinu oraz zasady potasowcowe lub wapniowcowe albo jedno i drugie. Żużle końcowe mogą jednak zawierać pewną

ilość krzemionki, przy czym powiększanie jej zawartości w żużłach nie powoduje istotnej zmiany otrzymanych wyników, jakkolwiek otrzymuje się stopniowo coraz mniej korzystne wyniki. Poniżej podano przykład w celu porównania z wynikami przytoczonymi powyżej, który świadczy o niekorzystnym oddziaływaniu żużli bogatych w tlenek glinu oraz w zasady wapniowcowe, ale zawierających ponadto stosunkowo znaczną ilość krzemionki.

Przykład III. Ładunek dającej się utwardzać stali chromo-niklowej zmieszano energicznie z żużłami o opisanym wyżej składzie chemicznym, ale bogatszymi w krzemionkę. Po obróbce żużle wykazywały następujący skład chemiczny:

SiO_2 — 40,8%,	MnO — 3,3%,
Al_2O_3 — 21%,	MgO — 3,5%,
CaO — 27,5%,	TiO — 1,2%,
FeO — 0,7%.	

Po przeróbce stali za pomocą żużli, zawierających tlenek glinu, gotowa stal zawierała:

C — 0,090%,	Cr — 0,74%,
Si — 0,415%,	S — 0,015%,
Mn — 0,375%,	P — 0,012%.
Ni — 2,68%.	

Po dodaniu 0,012% aluminium do formy odlewniczej stal wykazywała jeszcze mieszaną ziarnistość według Mac Quaid-Ehna o znacznie niejednorodnej wielkości ziarn. Obliczenie wtrąceń niemetalicznych, przeprowadzone na gąsce, do której wprowadzono dodatek aluminium, wykazało 25 wtrąceń niemetalicznych o długości 0,07 — 0,17 mm, 5 wtrąceń o długości 0,17 — 0,35 mm, trzy wtrącenia o długości 0,35 — 0,7 mm i dwa wtrącenia o długości większej niż 0,7 mm. Czystość tej stali była więc wyraźnie mniejsza, niż czystość stali, otrzymanej w dwóch opisanych poprzednio przykładach.

Jeżeli żuźle, stosowane jako materiał wyjściowy, składają się np. wyłącznie lub głównie z tlenku glinu i wapna z dodatkiem krzemionki, to lepiej jest, aby stosunek zawartości tych składników był dobrany tak, aby końcowa zawartość krzemionki w żużlach po przeprowadzeniu procesu według wynalazku nie przekraczała 30%, a zawartość tlenku glinu wynosiła co najmniej 20%. Można przytoczyć, tytułem przykładu, że doskonałe wyniki można osiągnąć za pomocą żużli, których końcowy skład chemiczny jest następujący:

Al_2O_3 — 30%,	MgO — 8%,
CaO — 40%,	FeO — 0,8%,
SiO_2 — 20%,	MnO — 1,2%,

lub

Al_2O_3 — 40%,	FeO — 0,5%,
CaO — 44%,	MnO — 0,5%,
SiO_2 — 15%,	

lub też

Al_2O_3 — 35%,	MgO — 4%,
CaO — 47%,	FeO — 0,5%,
SiO_2 — 10%,	MnO — 0,5%.

Oczywiście dodatek środków upłynniających, np. szpatu fluorowego, tlenku tytanu lub tlenku cyrkonu, nawet w ilościach większych, niż to podano w przykładach poprzednich, nie stanowiłby też przekroczenia zakresu wynalazku niniejszego.

Sposób według wynalazku niniejszego może być przeprowadzany w praktyce dowolnie, pod warunkiem, aby żuźle posiadające określone wyżej właściwości zmuszone były do działania na metal zawierający silnie reagujący czynnik redukcyjny o tlenku kwasowym, np. krzem, i pod warunkiem, aby żuźle końcowe posiadały skład chemiczny, podany wyżej ogólnikowo lub szczegółowo. Poniżej podano dwa

przykłady przeprowadzania sposobu według wynalazku niniejszego.

Obróbce poddawano stal, wytworzoną w piecu elektrycznym lub też w piecu o trzonie otwartym; żuźle, pływające na powierzchni roztopionego metalu w piecu, np. po roztopieniu ładunku i ogrzaniu go do potrzebnej temperatury, usuwa się, po czym składniki żużli glinowych wprowadza się do metalu. Przebieg topienia jest szybszy, jeżeli sporządza się uprzednio przez roztopienie żuźle syntetyczne o potrzebnym składzie chemicznym i żuźle te wprowadza się do kąpeli metalowej w stanie stałym w małych kawałkach. Żuźle można też wprowadzać w stanie ciekłym, co daje jeszcze lepsze wyniki. Dodatki, zawierające krzem, wprowadza się do metalu jednocześnie z żużłami lub też przed wprowadzeniem żużli do metalu albo po wprowadzeniu ich, przy czym pozwala się metalowi, zawierającemu krzem, wywierać swe działanie, aż żuźle osiągną potrzebny skład chemiczny, w szczególności zaś aż będą one, praktycznie biorąc, wolne już od tlenku żelaza. Podczas procesu można w dowolnej chwili wprowadzać do kąpeli metalowej również dodatek manganu oraz ewentualne składniki stopowe.

Dalekoidące działanie redukcyjne zawartego w metalu krzemu na żuźle glinowe wymaga niekiedy stosunkowo długiego czasu, jeżeli nie zastosuje się żadnych środków pomocniczych. Przeto, w przeciwieństwie do powszechnie przyjętego i zalecanego przez specjalistów sposobu postępowania polegającego na możliwie najdokładniejszym oddzielaniu żużli od metalu po roztopieniu go w celu zapobieżenia mieszaniu się żużli ze stalą, wprowadzanie żużli do tygla równocześnie z metalem lub przed wprowadzaniem metalu i to w sposób taki, aby żuźle te uległy energicznemu i dokładnemu przemieszaniu się z metalem, stanowi bardzo korzystny środek techniczny, który we wszystkich przypadkach skraca

czas trwania procesu. Oprócz oszczędności czasu ma to jeszcze i tę bardzo wielką zaletę, że szkodliwe działanie żużli na wykładzinę pieca lub tygla zostaje osłabione, a zarazem też zapobiega się zmianie składu chemicznego żużli, zwłaszcza zaś zapobiega się wzbogacaniu żużli w tlenki metali oraz w krzemionkę, pochodzące bądź z wykładziny, bądź z cegieł przykrywy, bądź też z jakichkolwiek innych źródeł. Podane wyżej przykłady ilustrują duże korzyści takiego sposobu postępowania.

Przykład IV. Ładunek 15-u tonn dającej się utwardzać stali niklowo-chromowo-krzemowej o składzie chemicznym, zbliżonym do składu stali stosowanej w przykładzie I, poddano po zebraniu żużli, powstających przy topieniu ładunku i po dodaniu manganu, chromu oraz 0,35% krzemu, obróbkę za pomocą 4% wagowych syntetycznych, uprzednio sporządzonych żużli glinowo-wąpniennych, które wprowadzono do pieca elektrycznego w stanie stałym i które zostały roztopione nad ciekłą kąpielą stalową. Topienie żużli trwało 10 minut. Następnie żużle i metal przelano razem grubym strumieniem z pewnej wysokości do tygla w celu spowodowania dokładnego i możliwie najenergiczniejszego przemieszania się żużli i metalu. Żużle posiadały przed pobraniem ich z pieca następujący skład chemiczny:

Al_2O_3 — 32%,	
CaO — 43%,	FeO — 1,6%,
SiO_2 — 14,3%,	MnO — 0,4%,
MgO — 5,4%,	TiO_2 — 2,2%.

Po procesie mieszania w tyglu żużle, pływające na powierzchni roztopionego metalu, zawierały:

Al_2O_3 — 30,5%,	FeO — 0,7%,
CaO — 42%,	MnO — 0,7%,
SiO_2 — 17,5%,	TiO_2 — 2%.
MgO — 5,5%.	

Otrzymano stal zawierającą:

C — 0,13%,	Cr — 0,7%,
Si — 0,195%,	S — 0,008%,
Mn — 0,445%,	P — 0,01%.
Ni — 2,8%,	

Metal wykazywał następujące zawartości siarki i tlenu.

Po dodaniu krzemu i przed roztopieniem żużli stal zawierała siarki — 0,02% i tlenu — 0,015%. Po roztopieniu żużli zawierała siarki — 0,015% i tlenu — 0,007%. Po energicznym mieszaniu stal zawierała siarki — 0,008% i tlenu — 0,003%. Liczby te ilustrują znaczne korzyści, osiągnięte dzięki stosowaniu końcowego energicznego mieszania kąpeli metalowej.

Badanie stali w postaci obtoczonego na tokarce pręta w celu obliczenia liczby wtrąceń niemetalicznych w tych samych warunkach, jak to opisano wyżej, dało wyniki następujące: dwie wady o rozmiarach 1 mm oraz 6 punktowych wad o rozmiarach mniejszych niż 1 mm, z drugiej zaś strony pięć wtrąceń o długości 0,07 — 0,17 mm i dwa wtrącenia o długości 0,25 mm. Wielkość ziarn według Mac Quaid-Ehna była nieznaczna, przy czym osiągnięto ją za pomocą dodatku 0,005% aluminium.

Przykład V. Ładunek 15-u tonn twardej stali chromowej, do której dodano 0,45% krzemu, poddano obróbkę w takich samych warunkach, jak to opisano w przykładzie poprzednim.

Skład chemiczny roztopionych żużli, pływających na powierzchni kąpeli w piecu, na chwilę przed wypuszczeniem ich z pieca był następujący:

Al_2O_3 — 29%,	FeO — 0,9%,
CaO — 47%,	MnO — 0,3%,
SiO_2 — 15,8%,	TiO_2 — 1,2%.
MgO — 5%,	

Skład chemiczny żużli w tyglu po zakończeniu procesu był następujący:

Al_2O_3 — 28%,	FeO — 0,4%,
CaO — 46%,	MnO — 0,7%,
SiO_2 — 18%,	TiO_2 — 1,2%,
MgO — 4,5%,	

Otrzymano zaś stal zawierającą:

C — 1,02%,	Cr — 1,42%,
Si — 0,245%,	S — 0,006%,
Mn — 0,32%,	P — 0,01%.

Zawartość w stali siarki spadła z 0,019% tuż przed spustem stali z pieca do 0,006% po energicznym zmieszaniu. Zawartość tlenu w stali, zbadana w tych samych warunkach, spadła z 0,009% do 0,002%.

Badanie budowy stali po obtoczeniu na tokarce wykazało jedną tylko wadę o długości większej niż 1 mm i sześć wad punktowych. Przy obliczeniu liczby wtrąceń tlenkowych znaleziono zaledwie 5 wtrąceń o długości mniejszej niż 0,17 mm i jedno o długości 0,17 — 0,34 mm.

Sposób według wynalazku niniejszego może być przeprowadzany zarówno w piecach elektrycznych o wielkiej częstotliwości i o wykładzinie obojętnej lub zasadowej, jak też i w piecu o topnisku otwartym względnie w dowolnym odpowiednim piecu hutniczym lub zbiorniku. Jednakże szczególnie korzystny sposób postępowania, dający się zastosować niezależnie od sposobu wytwarzania stali, zwłaszcza zaś do znanych klasycznych procesów z zastosowaniem pieców o topnisku otwartym lub konwertora, polega na zastosowaniu do mieszania żużli glinkowych ze stalą, zawierającą silnie reagujący czynnik redukcyjny, sposobu opisanego np. w patencie amerykańskim nr 2 015 691 oraz w patentach francuskich nr 4 369 i 747 074. Przy stosowaniu tych sposobów, według których metal wlewa się

w postaci grubego strumienia z pewnej wysokości do roztopionych żużli, umieszczonych na dnie tygla, wytwarza się skłębioną, podobną do emulsji mieszaninę silnie rozdrobnionych żużli z metalem.

Przy działaniu na metal, zawierający silnie reagujący czynnik redukcyjny, żużlami glinkowymi w sposób według wynalazku niniejszego w przypadku stosowania pieców o otwartych trzonach lub konwertorów można wytwarzać stal wysokowartościową pod każdym względem, a więc pod względem czystości budowy mikrograficznej lub makrograficznej, składu chemicznego, mechanicznych właściwości w kierunku podłużnym i poprzecznym itd. Dzięki stosowaniu niedużej ilości żużli, potrzebnych do przeprowadzania procesu, można stosując metal dostatecznie silnie przegrzany wprowadzać żużle w postaci stałej, najlepiej, jako uprzednio roztopione żużle syntetyczne, które po skrzepnięciu poddano rozdrobnieniu i które można stosować na zimno lub na gorąco. Żużle wówczas zostają natychmiast roztopione z chwilą rozpoczęcia wylewania na nie stali, przy czym mieszają się one z żużlami już roztopionymi. W ciągu bardzo krótkiego czasu uzyskuje się reakcję zawartego w metalu krzemu na żużle, które po zakończeniu procesu są bardzo ubogie w tlenek żelaza. Podczas opisanego wyżej procesu żużle mogą zawierać początkowo pewną ilość tlenku żelaza i tlenku manganu, co wymaga jedynie wprowadzenia większego nadmiaru krzemu w stosunku do zamierzonej zawartości go w gotowym metalu, przy czym tlenki te ulegają silnemu odtlenieniu przez krzem podczas energicznego mieszania, wskutek czego żużle końcowe zawierają bardzo mało tlenków żelaza i manganu.

Odtlenianie związków tlenkowych, zawartych w żużlach, oprócz tlenku glinu, może znaleźć w praktyce ważne zastosowanie przy wytwarzaniu stali zawierają-

cej składniki stopowe. Zastosowanie to polega na wprowadzaniu do żużli tlenków tych składników stopowych, które dają się redukować za pomocą krzemu lub innych dodatków wprowadzanych do stali. Jeżeli te dodatki wprowadza się do stali w dostatecznych ilościach, to tlenki składników stopowych ulegają redukcji podczas procesu, same zaś składniki jako metale przechodzą do stali.

Poniżej podany jest przykład zastosowania tego procesu z energicznym mieszanym w odniesieniu do 40-tonowego pieca hutniczego o otwartym topniaku.

Przykład VI. 40 tonn stali wytworzono w piecu o otwartym topniaku. Stal na chwilę przed dodawaniem krzemu zawierała:

C — 0,6‰,	P — 0,022‰,
Mn — 0,45‰,	S — 0,024‰.

Do tej stali wprowadzono krzemu 0,4‰ wagowych czyli 160 kg. Stal, otrzymana w ten sposób, spuszczone z pieca natychmiast, zatrzymując w piecu żużle pływające na powierzchni kąpieli metalowej, przy czym spust stali uskuteczniano przez wylanie jej w postaci grubego strumienia ze znacznej wysokości do tygla zawierającego 1 400 kg rzadko płynnych, uprzednio roztopionych żużli o następującym składzie chemicznym:

Al ₂ O ₃ — 43,2‰,	TiO ₂ — 2,1‰,
CaO — 47,5‰,	FeO — 0,8‰.
SiO ₂ — 5,3‰,	

Po energicznym wlewie stali na żużle glinkowe, co trwało około półtorej minuty, i po naturalnym oddzieleniu się żużli otrzymano stal zawierającą:

C — 0,6‰,	P — 0,021‰,
Mn — 0,45‰,	S — 0,007‰.
Si — 0,27‰,	

Żużle składały się z:

Al ₂ O ₃ — 40,2‰,	TiO ₂ — 1,9‰,
CaO — 47,2‰,	FeO — 0,5‰,
SiO ₂ — 8,9‰,	MnO — 0,9‰.

Po odlaniu stali do form odlewniczych bez dodatku aluminium była ona zupełnie spokojna, przy czym wielkość ziarna według Mac Quaid-Ehna wynosiła 7, co dowodziło o stosunkowo znacznej zawartości w stali aluminium.

Zbadanie wtrąceń niemetalicznych według opisanego wyżej sposobu wykazało jedynie trzy wtrącenia o długości 0,07 — 0,17 mm.

Następnie stal poddano badaniu na wytrzymałość na uderzenie według Meenagera, po uprzednim zahartowaniu jej i następnym odpuszczeniu w temperaturze 650° C. Stwierdzono wytrzymałość na uderzenie wynoszącą 5,7 kg cm/cm², co stanowi bardzo korzystny wynik w odniesieniu do stali tak twardej.

Przy przekształcaniu mechanicznym odlanego bloku na bardzo cienkie druty stwierdzono, że taka stal bardzo dobrze nadaje się do takiego przekształcania, przy czym straty metalu przy przekształcaniu bloku na drut były o 30% mniejsze niż w przypadku przekształcania bloków ze stali o takim samym składzie chemicznym, otrzymanej w piecach o otwartym topniaku, ale nie poddanej obróbce sposobem według wynalazku niniejszego.

W opisie powyższym nie zostały podane dokładne wartości liczbowe, dotyczące ilości stosowanego czynnika redukcyjnego, wprowadzanego do stali w celu współdziałania z żużlami glinkowymi według wynalazku niniejszego, ponieważ ilość tego czynnika zależy od warunków przeprowadzania procesu. Stosowane ilości krzemu podano jedynie tytułem przykładu; jeżeli stal, przeznaczona do obrób-

ki, nie zawiera początkowo krzemu, to jego zawartość wynosząca 0,15—0,75% nadaje się w większości przypadków do przeprowadzania sposobu według wynalazku niniejszego.

Procentowa ilość krzemu, którą należy dodać do stali, zależy oczywiście od zamierzonej końcowej zawartości krzemu w gotowej stali oraz od zawartości w niej tlenku żelaza, tlenku manganu lub innych tlenków, które należy poddać redukcji.

Żużle glinkowe po użyciu ich do oczyszczenia stali sposobem według wynalazku niniejszego mogą być zastosowane do fabrykacji cementu, co stanowi dodatkową korzyść, jaką daje sposób według wynalazku niniejszego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania stali o wysokim stopniu czystości budowy mikrograficznej, znamienny tym, że do kąpieli stalowej wprowadza się silnie reagujący czynnik redukcyjny, którego tlenek posiada charakter kwasowy, i na stal działa się żużłami zawierającymi jako główny składnik tlenek glinu oraz zawierającymi ponadto co najmniej jedną z zasad potasowych lub wapniowców, przy czym działa się żużłami na roztopioną stal w ciągu takiego czasu, aż żużle będą zawierały już tylko nieznaczną ilość tlenku żelaza.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na kapiel stalową działa się żużłami tak długo, aż zawartość w nich tlenku żelaza obniży się do około 1%.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na kapiel stalową działa się żużłami tak długo, aż zawartość w niej tlenku żelaza obniży się poniżej 1%.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako czynnik redukcyjny stosuje się krzem.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako czynnik redukcyjny stosuje się tytan.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako czynnik redukcyjny stosuje się cyrkon.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na kapiel metalową działa się żużłami zawierającymi głównie krzemionkę, tlenek glinu i wapno, przy czym stosunek składników tworzących żużle oraz ilość tych żużli dobiera się tak, aby przy końcu procesu żużle zawierały co najwyżej 30% krzemionki, co najmniej 20% tlenku glinu i były ubogie w tlenek żelaza.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do żużli dodaje się tlenków tych składników, które zamierza się wprowadzić z powrotem do kąpieli metalowej i które mogą być zredukowane silnie reagującym czynnikiem redukcyjnym, zawartym w metalu, przy czym ilość tego czynnika redukcyjnego dobiera się poza tym dostateczną do przeprowadzenia tej redukcji.

9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na kapiel metalową po roztopieniu ładunku działa się żużłami syntetycznymi, przygotowanymi zewnątrz pieca, przy czym wprowadza się do pieca przygotowane w ten sposób żużle w stanie stałym.

10. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że żużle wprowadza się na kapiel metalową w stanie roztopionym.

11. Sposób według zastrz. 10, znamienny tym, że uprzednio przygotowane żużle syntetyczne wlewa się do tygla, do którego następnie doprowadza się wytwarzaną roztopioną stal, zawierającą czynnik redukcyjny, przy czym przelewanie metalu wykonywa się tak, aby spowodować możliwie jak najenergiczniejsze mieszanie się żużli z metalem.

12. Sposób według zastrz. 10, znamienny tym, że żużle syntetyczne wlewa

się do tygla jednocześnie z roztopioną stalą w ten sposób, aby spowodować jak naj-energeticzniesze mieszanie się żużli z metalem.

13. Sposób według zastrz. 9, znamien-ny tym, że roztopiony metal wlewa się gwałtownie do tygla na żużle w stanie stałym, umieszczone na dnie tygla, i energ-icznie miesza się stal z żużłami.

14. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że do wytworzonych żużli dodaje się materiałów, zawierających tlenek glinu i co najmniej jedną z zasad potasowco-wych i wapniowcowych, następnie żużle wprowadza się ponownie w stanie rozto-pionym do pieca, wlewając je na kapiel stalową, po uprzednim wprowadzeniu do stali silnie reagującego czynnika redukcyj-nego o tlenku, posiadającym charakter kwasowy.

15. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że czynnika redukcyjnego dodaje się do kąpieli metalowej w ilości wystar-czającej do zredukowania w ciągu trwa-nia procesu składników stopowych wy-twarzanej stali.

16. Sposób według zastrz. 1 — 15,

znamien-ny tym, że do kąpieli stalowej do-daje się silnie reagującego czynnika re-dukcyjnego w ilości najmniej 0,15%, a naj-wyżej 0,75%.

17. Sposób według zastrz. 4, znamien-ny tym, że do kąpieli stalowej dodaje się krzemu, jako czynnika redukcyjnego, w ilości około 0,15 — 0,75% i na stal działa się żużłami zawierającymi znaczne ilości tlenku glinu i tlenku wapnia oraz krze-mionki, przy czym pozostałe składniki żużli stanowią głównie składniki działa-jące na zawarte w żużłach tlenek glinu i wapno jako czynniki upłynniające, przy czym zawartość tlenku glinu oraz krze-mionki w żużłach, a także ilość żużli, uży-tych do traktowania stali, dobiera się tak, aby żużle po zakończeniu procesu zawie-rały więcej niż 30% tlenku glinu i mniej niż 20% krzemionki.

Société d'Electro-Chimie,
d'Electro-Metallurgie
et des Aciéries
Electriques d'Ugine
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy