



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 03. I. 1962 (P 97 988)

Pierwszeństwo: 18. III. 1961 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 6. IV. 1965

Kl. 80b, 22/04

MKP C 34

UKD

Współtwórcy wynalazku: Fred Gustav Wihsmann i dr Wilhelm Hinz
Właściciel patentu: Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin-Adlershof (Niemiecka Republika Demokra-
tyczna)

Sposób wytwarzania kształtek przez odlewanie z żużla z miedzi
surowej

Urzędu Patentowego
Polski

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania drobnokrystalicznych, jednorodnych kształtek z żużla z surowej miedzi, które stosuje się zwłaszcza jako elementy odporne na ścieranie i jako dobre izolatory elektryczne.

Znane jest przerabianie żużla z miedzi surowej metodą odlewania na elementy o odporności na ścieranie podobnej do bazaltu.

Według tego sposobu żużel wypływający z przedniego trzona pieca do wytapiania surowej miedzi zbiera się do przewoźnego naczynia i przewozi do odlewni, gdzie ciekły jeszcze żużel wlewa się do dołów o powierzchni kilku metrów kwadratowych, przygotowanych w mieszaninie koksu, złomu i żelaza. Dół jest podzielony paskami blaszanymi na sekcje i od góry zamknięty takimi samymi paskami zaopatrzonymi w otwory. Żużel wpływa do dołu przez te otwory, wypełnia sekcje i wytwarza jednolitą warstwę o grubości mniej więcej 70 mm. Zawarty w sekcjach żużel jest chroniony przed zbyt silnym wypromieniowaniem ciepła od góry przez wspomnianą warstwę pokrywową, a w innych kierunkach — przez termicznie izolującą warstwę koksu, złomu i żelaza, wobec czego ochładza się powoli i krystalizuje na gruboziarniste, symetryczne, bardzo porowate kształtki.

Wady tego sposobu polegają głównie na tym, że procesem krystalizacji nie można kierować i że zawarty w żużlu gaz oraz porwane powietrze wytwarzają w kształtce nie tylko małe, do pewnego

2

stopnia pożądane, ale i duże jamy usadowe. Tworzą się ponadto rysy i krystalizacja nie przebiega całkowicie.

Znane są także sposoby, według których zasadowe żużle wielkopieczowe, żużle z żeliwiaka, stopy bazaltu przerabia się na sztuczne kamienie a także na wyroby izolacyjne przez krystalizację w temperaturach 900—1000°C. Konieczne jednak przy tym są piece do rekrytalizacji i bardzo wolne chłodzenie, przy czym według tych sposobów nie można przerabiać na kształtki silnie kwaśnych żużli, na przykład żużli z surowej miedzi, gdyż otrzymuje się kształtki o strukturze szklistej i grubokrystalicznej.

Znane są poza tym krystalizowane szkła zasadowe i kwaśne, które wykazują jednak małą twardość (twardość w stopniach Mohs'a 5—7). Znany też jest sposób według którego dla uzyskania dwufazowej struktury krystalicznej odlew dwukrotnie chłodzi się i ogrzewa.

Jako dodatki przyspieszające krystalizację znane są w przypadku stopionych skał naturalnych, skały osadowe lub tufy oraz fluorki, siarczany lub siarczki, a w przypadku żużli — żużel z sody.

W przypadku stopionego bazaltu uzyskuje się przyspieszenie krystalizacji za pomocą resztek własnej nie stopionej fazy krystalicznej, jak również przez pierwotne oddzielanie magnetytu albo oliwinu.

Do szkła o określonym składzie stosuje się czę-

ściowo również metale szlachetne, miedź, tlenek tytanu, tlenek cyny i tlenek cyrkonu.

Kształtki wytworzone z żużla miedzi sposobem chłodzenia nie dorównują kształtkom wytworzonym sposobem według wynalazku pod względem odporności na ścieranie. Sposób według wynalazku nie wymaga ponadto stosowania dodatku siarczanów lub siarczków, które normalnie wprowadza się do stopu po stopieniu mieszanin różnych skał. Oprócz tego kształtki wytworzone sposobem według wynalazku, przewyższają uprzednio opisane pod względem jednorodności budowy, dzięki zastosowanemu przetopieniu, odpowiedniemu odlaniu i równomiernemu wygrzewaniu. Wartości wytrzymałości mechanicznej i twardości kształtek według wynalazku są podane w niżej zamieszczonych tablicach.

Stwierdzono, że otrzymuje się jednorodne kształtki o wysokiej drobnoziarnistości, jeżeli szklisty i (lub) krystaliczny żużel z miedzi surowej ewentualnie z dodatkiem związku chromu w ilości 0,1—5,0% w przeliczeniu na Cr_2O_3 , stopi się w temperaturze co najmniej 1250°C w atmosferze obojętnej, utleniającej lub redukującej do uzyskania produktu o klarowności żużla uprzednio zestalonego w postaci szklistej i (lub) krystalicznej, który to produkt wlewa się w atmosferze redukującej do formy metalowej, podgrzanej do temperatury $450\text{--}820^\circ\text{C}$ korzystnie do 700°C , gdzie otrzymuje się zestaloną kształtkę, którą następnie wprowadza się do pieca o temperaturze $650\text{--}820^\circ\text{C}$, korzystnie 700°C , zależnie od wielkości odlanej kształtki, następnie kształtkę poddaje się dalszemu ogrzewaniu w czasie $\frac{1}{2}$ godziny do 10 godzin do temperatury $800\text{--}1100^\circ\text{C}$, korzystnie 850°C , utrzymuje w tej temperaturze do 5 godzin, korzystnie 2 godziny, a następnie temperaturę obniża się w ciągu 2—10 godzin, korzystnie 5 godzin do temperatury pokojowej.

Zgodnie z wynalazkiem w celu otrzymania wyrobów drobnokrystalicznych co najmniej w jednym z etapów procesów należy stosować atmosferę redukującą. Rozdrobniony i oziębiony żużel można stopić w atmosferze redukującej bądź w atmosferze obojętnej lub utleniającej. Jeżeli żużel stopi się w atmosferze redukującej wówczas przed odlaniem trzeba usunąć z powierzchni tworzącą się fazę siarczokowo — metaliczną, albo odlewanie tak przeprowadzić, na przykład poprzez otwór w dnie tygla ażeby faza pływająca na powierzchni nie dostała się do formy.

Gdy odlewanie i krystalizację prowadzi się w atmosferze redukującej w tym celu stosuje się korzystnie w piecu do krystalizacji nastawione na spalanie redukujące pierścieniowe palniki gazowe i otuliny węglowe lub doprowadzenie gazu redukującego.

Odmiana sposobu według wynalazku obejmuje postępowanie przy ochładzaniu odlewu i określa dolną temperaturę chłodzenia, do której kształtka przed krystalizacją może bez szkody być ochłodzona. Według odmiany sposobu odlew zestalony w temperaturze $650\text{--}820^\circ\text{C}$ wprowadza się do pieca o tej samej temperaturze, chłodzi się w ciągu 2—10 godzin do temperatury pokojowej, a następnie mechanicznie obrabiony wprowadza się do pieca o redukującej atmosferze, ogrzewa do temperatury

$650\text{--}820^\circ\text{C}$ z szybkością $3\text{--}5^\circ\text{C}/\text{min}$ i temperaturę pieca w zależności od wielkości odlewu podnosi się w ciągu $\frac{1}{2}\text{--}10$ godzin do temperatury $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ i utrzymuje w czasie do 5 godzin, a następnie obniża w ciągu 2—10 godzin do temperatury pokojowej. Doskonałe właściwości elektryczne kształtek w stanie szklistym, które charakteryzują poniższe tabele pozwalają stosować je, w wyjątkowych przypadkach nawet bez dalszej obróbki termicznej, jako izolatory elektryczne.

Tablica 1

Elektryczna oporność właściwa (ρ) struktury szklistej przy przepływie prądu stałego, w zależności od temperatury.

Temperatura $^\circ\text{C}$	Oporność ($\Omega\text{ cm}$)
20	$>10^{16}$
200	$>10^{16}$
400	$>10^{13}$
600	$>10^{10}$

Stała dielektryczna: $8\text{--}7,5$ przy 50 Hz do 100 kHz
Dielektryczny współczynnik stratności: $4\text{--}1,10^3$ przy 50 Hz do 100 kHz.

Odporność na prąd pełzający i wysoka odporność na przebicie. Zanik dielektrycznego współczynnika stratności przy częstotliwościach powyżej 100 kHz.

Tablica 2

Elektryczna oporność właściwa (ρ) struktury krystalicznej, przy przepływie prądu stałego, w zależności od temperatury (T).

Temperatura $^\circ\text{C}$	Oporność ($\Omega\text{ cm}$)
20	$>10^{14}$
200	$>10^{13}$
400	$>10^{10}$
600	$>10^8$

Stała dielektryczna: $8,1\text{--}7,5$ przy 50 Hz do 100 kHz
Dielektryczny współczynnik stratności $12\text{--}1,10^3$ przy 50 Hz do 10 kHz.

Odporność na prąd pełzający i wysoka odporność na przebicie.

Zanik dielektrycznego współczynnika stratności przy częstotliwościach powyżej 100 kHz.

Wielkość ziarna: $0,5\text{--}$ kilka μm .

Odporność na ścieranie: $0,064\text{--}0,07\text{ cm}^3/\text{cm}^2$.

Wartość porównawcza: bazalt topiony $0,105\text{--}0,115\text{ cm}^3/\text{cm}^2$

zwykle wyroby z żużla miedzi $0,11\text{--}0,22\text{ cm}^3/\text{cm}^2$

Mikrotwardość: $1100\text{--}1400\text{ kg/mm}^2$,

wartość porównawcza: bazalt topiony i zwykle wyroby z żużla z miedzi $800\text{--}1200\text{ kg/mm}^2$,

odporność na złamanie przy zginaniu: (próbne pręty $5 \times 6 \times 50\text{ mm}$ $1100\text{--}1400\text{ kg/cm}^2$)

odporność chemiczna: strata $0,1\text{--}0,2\text{ mg/30 cm}^2$.

Doskonałe właściwości wyrobów wytworzonych

sposobem według wynalazku należy przypisać ich wysokiej drobnokrystaliczności co przemawia za stosowaniem ich zarówno, jako elementy odporne na ścieranie, jak też jako izolatory elektryczne. Podane wyżej wartości właściwości elektrycznych są nieoczekiwane, ponieważ nie można było spodziewać się właściwości izolacyjnych u takiego materiału jak żużel z miedzi surowej, który wykazuje wysoką absorpcję światła (czarny kolor) i stanowi materiał wieloskładnikowy (co najmniej 22 składniki).

Następujące przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku, przy czym wynalazek nie ogranicza się do tych przykładów.

Przykład I. 200 g szklistego i (lub) krystalicznego żużla z miedzi surowej, który przez dłuższy czas leżał na hałdzie, stapia się całkowicie przy 1250°C w atmosferze obojętnej lub utleniającej w ciągu około 90 minut i wlewa do formy metalowej podgrzanej do około 700°C za pomocą redukującego płomienia pierścieniowego palnika umieszczonego na formie. Zastygnięty odlew otacza się w temperaturze około 700°C pyłem węglowym i wprowadza do pieca podnosi się w ciągu 2 godzin do 890°C i utrzymuje ją w ciągu 1 godziny, a następnie obniża w ciągu 5 godzin do temperatury pokojowej.

Technologię według przykładu I stosuje się zwłaszcza przy produkcji mniejszych kształtek. Struktura kształtek jest jednorodna i drobnokrystaliczna. Struktura powierzchni jest dostatecznie gładka.

Przykład II. 200 g szklistego i (lub) krystalicznego żużla z miedzi surowej stapia się w 1250°C jak w przykładzie I i wlewa do formy metalowej podgrzanej do około 700°C. Zestawiony odlew wprowadza się do pieca o tej samej temperaturze, przy czym temperatura leży powyżej punktu przemiany szklistego żużla i schładza w ciągu około 5 godzin do temperatury pokojowej. Kształtka znajdująca się teraz w stanie szklistym może być użyta jako element odporny na ścieranie lub izolator elektryczny. Odrobioną szklistą kształtkę, którą trzeba przeprowadzić w stan wysokiej drobnokrystaliczności wprowadza się do pieca o atmosferze redukującej, którą wytwarza się na przykład przez otoczenie kształtki pyłem węglowym i ogrzewa do około 700°C z szybkością 3—5°/minutę a następnie przerabia jak w przykładzie I.

Technologię według przykładu II stosuje się wtedy, gdy kształt gotowej kształtki jest nieodpowiedni pod względem techniczno-odlewniczym. Kształtkę będącą w stanie szklistym można wtedy jeszcze mechanicznie obrabiać, zanim zostanie poddana obróbce termicznej w celu uzyskania struktury krystalicznej.

Przykład III. 200 g drobno zmielonego szklistego i (lub) krystalicznego żużla z miedzi surowej miesza się dokładnie z 1 g Cr_2O_3 i przerabia dalej jak w przykładzie I i II.

Technologię według przykładu III stosuje się zwłaszcza do większych kształtek i do takich, których powierzchnie mają wytrzymywać duże obciążenia. Przez dodatek Cr_2O_3 uzyskuje się większą skłonność do krystalizacji i bardziej drobno krystaliczną strukturę.

Przykład IV. 200 g ciekłego stopionego żużla z miedzi surowej (z przedpieca) wlewa się do formy metalowej podgrzanej korzystnie do około 700°C za pomocą redukującego płomienia palnika pierścieniowego, umieszczonego na formie i przerabia dalej jak w przykładzie I lub tylko wlewa do formy metalowej podgrzanej do około 700°C i postępuje dalej jak w przykładzie II.

Według przykładu IV można traktować żużle, uzyskane np. w stanie roztopionym z przedniego trzonu pieca, z dodatkiem związku chromu albo bez dodatku. Może to mieć miejsce np. w przypadku kształtek bardzo dużych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kształtek przez odlewanie z żużla z miedzi surowej, **znamienny tym**, że szklisty i (lub) krystaliczny żużel z miedzi surowej ewentualnie z dodatkiem związku chromu w ilości 0,1—5,0% w przeliczeniu na Cr_2O_3 stapia się w temperaturze co najmniej 1250°C w atmosferze obojętnej, utleniającej lub redukującej, stop wlewa w atmosferze redukującej do formy metalowej podgrzanej do 450—820°C, zestawiony odlew wprowadza do pieca o temperaturze 650—820°C, temperaturę pieca w zależności od wielkości odlewu podnosi w ciągu 1/2—10 godzin do temperatury 800—1100°C, którą utrzymuje się w czasie do 5 godzin, a następnie obniża się w ciągu 2—10 godzin do temperatury pokojowej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku stapiania szklistego i (lub) krystalicznego żużla z miedzi surowej w atmosferze redukującej, wlewa się stop do formy metalowej po usunięciu z jego powierzchni utworzonych siarczków metali lub wlewaniu prowadzi się tak, ażeby pływające po powierzchni stopu siarczki nie dostały się do formy.
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1—2, **znamienna tym**, że odlew zestawiony w temperaturze 650—820°C wprowadza się do pieca o tej samej temperaturze, chłodzi w ciągu 2—10 godzin do temperatury pokojowej, a następnie mechanicznie obrobiony wprowadza do pieca o redukującej atmosferze, ogrzewa do temperatury 650—820°C z szybkością 3—5°/minutę i temperaturę pieca w zależności od wielkości odlewu podnosi w ciągu 1/2—10 godzin do temperatury 800—1100°C, którą utrzymuje się w czasie do 5 godzin, a następnie obniża się w ciągu 2—10 godzin do temperatury pokojowej.