



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

273 319

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
B 22 F 9/22

(21) PV 612-87.0

(22) Přihlášeno 30 01 87

(30) Právo přednosti od 03 02 86 (A 253/86)
17 12 86 AT (A 3358/86)

(40) Zveřejněno 12 07 90

(45) Vydáno 27 01 92

(72) Autor vynálezu

SCHREY GÜNTER dipl. ing., LINZ, DANNINGER HERBERT dr., dipl. ing.,
WIEN, JANGG GERHARD prof. dr., WIEN (AT)

(73) Majitel patentu

VOEST-ALPINE AKTIENGESELLSCHAFT, LINZ (AT)

(54)

Způsob výroby železných prášků z jemného
volně sypaného práškového oxidu železitého

(57) Jemný, volně sypaný, uvnitř pórovitý
práškovitý oxid železitý se sypanou hustotou
menší než $1,0 \text{ Mg.m}^{-3}$ se redukuje plyny,
zpravidla volně proudícím vodíkem při teplotách
v rozmezí od 1200 do 1392°C , zvláště
v rozmezí od 1200 do 1300°C . Způsob se
provádí ve dvou stupních s rozdílnými teplotami
oxid železitý se vede proti proudu redukčního plynu.

Vynález se týká způsobu výroby železných prášků z jemného volně sypaného práškového oxidu železitého redukcí horkými plyny používaných v práškovém hutnictví.

Je známo, že slisovatelnost železných prášků závisí do značné míry na vhodné předběžné úpravě. Podle tohoto známého způsobu se železný prášek žihá, přičemž při teplotách mezi 650 a 700 °C je vyžihán redukčně. Takto se u známých způsobů zajišťuje, aby se prášek nemohl spéci, aby mohlo odpadnout dodatečné drcení a bylo možno používat levnějších a výkonnějších pecí, jako například rotačních troubových pecí.

Železné prášky, jichž se v současné době používá v práškové metalurgii, se vyrábějí buď pomocí vodních nebo vzduchových trysek tavenin, přičemž se všeobecně osvědčily vodou kropené prášky pro jejich lepší slisovatelnost, nebo redukcí oxidů. Vodou kropené železné prášky, tak zvané atomizované prášky, dodávají výliskům vyrobeným z metalurgického prášku všeobecně lepší vlastnosti, především vyšší hustotu slisování, protože jednotlivé částice prášku mají většinou tvar kulových zrn, které mají dobrou schopnost toku, jsou ale uvnitř málo pórovité. Naproti tomu jsou železné prášky vyrobené redukcí vždy uvnitř pórovité a mají spíše nepravidelný tvar zrn, což snižuje hustotu slisování. Tento tvar zrn však působí příznivě na pevnost syrových výlisků. Velikou výhodou železných prášků vyrobených redukcí, tak zvaných houbovitých železných prášků, je jejich značně nižší cena, která je činí ve srovnání s atomizovanými železnými prášky použitelnými v mnoha případech, v nichž se nekladou tak vysoké požadavky na hustotu slisování.

Největší množství houbovitého železného prášku se vyrábí tak zvanou Höganösovou metodou, podle níž se dokonale čistý magnetovec mele na stanovenou velikost částic, která určuje konečnou velikost částic železného prášku, suší se a plní se jím válcové formy z žáruvzdorného materiálu, přičemž válec ze železné rudy je zevně a uvnitř obklopen směsí koksu a vápna. Takto naplněné nádoby procházejí tunelovou pecí, přičemž redukční doba je asi 72 hod., načež spečená železná houba ve tvaru tlustostěnných trub se z nádob vyjímá, čistí a rozemílá. Po roztřídění se jednotlivé frakce prášku ukládají odděleně do zásobníků a směšují se na syntetický prášek s dokonalým rozdělením zrn, který se za účelem snížení zpevnění chladem vzniklým při mletí, ještě žihá, čímž je jeho výroba skončena a prášek je připraven k odvozu. Nehledě k velkému množství energie, již je třeba k rozemletí trub železné houby, spočívá nevýhoda popisovaného způsobu výroby v tom, že zrnitost vzniklých železných částic, a tím jeden z nejdůležitějších parametrů železných prášků je určena výchozí zrnitostí oxidu železitého. Při použití jemnozrnných oxidů železitých by vznikaly stejné jemné a tím i v metalurgické technice neupotřebitelné železné prášky.

Při jiném známém způsobu se okuje vzniklé při válcování po rozemletí na stanovenou zrnitost ohřevem na vzduchu průběžně oksidují na oxid železitý Fe_2O_3 , načež se redukuje v pásové peci vodíkem. Redukční teploty se u tohoto způsobu pohybují v každém případě pod 1 000 °C. Dosažený spečenec houbovitého železa se poté, stejně jako podle Höganösova způsobu rozemílá, přičemž mletím se dosahuje určitého dodatečného zhuštění houbovitých částic železného prášku, které se třídí a z jednotlivých frakcí se směšuje prášek s žádoucím rozdělením zrn podle velikosti. Ani tímto způsobem nelze dosáhnout potřebného výchozího materiálu, v tomto případě naprosto čistého okuje vzniklé při válcování.

Podle jiného způsobu se redukce provádí při vyšších teplotách, zvláště v rozmezí 1 093 až 1 204 °C se užívá jako výchozího materiálu jemného oxidu železitého, který byl získán rozdrčením vhodné rudy.

Všechny uvedené způsoby používají práškových oxidů železitých, které jsou uvnitř husté, to je, u nichž jednotlivé částice oxidů železitých obsahují póry jen ojediněle. Tyto prášky mají sypanou hustotu podle jemnosti kolem asi $2 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Při redukci těchto oxidů se sice tvoří vnitřní pórovitost, protože se odstraňuje kyslík, rozdíly v hustotě mezi oxidem a kovem však nejsou tak velké, aby způsobily rozpad jednotlivých částic, protože z jednoho násypu uvnitř hustých částic oxidu železitého určité zrnitosti vzniká redukcí násyp více nebo méně spečených, uvnitř málo pórovitých částic přibližně stejné zrnitosti jako u oxidu. Redukce uvnitř hustých částic oxidu železitého nezpůsobuje zásadně nijaký ztěžující problém.

Nevýhody dosavadních způsobů výroby odstraňuje vynález, jehož podstata spočívá v tom, že se oxid železitý se sypnou hustotou menší než 1.0 Mg.m^{-3} redukuje plyny při teplotách od $1\ 200$ do $1\ 392\ ^\circ\text{C}$, zvláště v rozmezí od $1\ 200$ do $1\ 300\ ^\circ\text{C}$, popřípadě o sypné hodnotě menší než $0,5 \text{ Mg}^{-3}$. Redukčním plynem je vodík. Násyp oxidu železitého se před redukcí předzhuťňuje tlaky nižšími než $0,1 \text{ MPa}$. Způsob se provádí ve dvou stupních, nejprve na prvním stupni při teplotách mezi $1\ 200$ a $1\ 300\ ^\circ\text{C}$, načež se zčásti okysličený plyn převádí, z prvního stupně na druhý stupeň při teplotách nižších než $1\ 200\ ^\circ\text{C}$. Kysličník železitý se vede proti proudu redukčního plynu nejprve na stupeň s vyšší teplotou a poté na stupeň s nižší teplotou.

Jak bylo prokázáno metalografickými výzkumy, začínají se při aplikaci způsobu podle vynálezu jednotlivé jemné částice během redukčního procesu seskupovat nejprve do vzájemně nesouvislých shluků, během redukce však do pevných a uvnitř více méně pórovitých sbalků, které poté při rozemílání redukovaného spečence zůstávají do značné míry zachovány a tvoří jednotlivé částice oxidu železitého.

U způsobu podle vynálezu se vysoké jemné jehly kysličníku železitého nepřeměňují na odpovídající jemné železné jehly, čímž by se tvořila plst při mimořádně vysoké slínovací aktivitě těchto velmi jemných prášků a netvoří se hutný železný špalek s pouze malou vnitřní pórovitostí, jak se chovají například i podstatně hrubší, volně sypané železné prášky při vysokých teplotách, nýbrž se vytvářejí sbalky, jejichž velikost je vhodná pro železný prášek, upotřebitelný v práškové metalurgii, a které jsou vzájemně spojené jen slabými mosty částic. Právě ona vzdálenost od zhuťňovacích center je příčinou odpovídající poloviční žádané velikosti částic, která vyvolala pohybem částic k zhuťňovacím centrům tak velkou tažnou sílu, že se většina mostů vytvořených z částic odtrhne.

Nejvhodnějším výchozím materiálem je oxid železitý o sypné hustotě menší než $0,5 \text{ Mg.m}^{-3}$. Rozhodujícím krokem je přitom provádění redukce při mimořádně vysokých teplotách v každém případě nad $1\ 200\ ^\circ\text{C}$. Pouze při těchto teplotách se dosahuje efektu "samoaglomerace". Protože stupeň aglomerace částic v redukovaném spečenci závisí hlavně na teplotě redukčního zpracování, je u způsobu podle vynálezu možné změnou redukční teploty v širokém rozmezí měnit vnitřní pórovitost, což je například výhodné při výrobě houbovitého železitého prášku s vymezenou vnitřní pórovitostí pro výrobky FE-CU nebobtnající při spékání.

Jako redukčního plynu se používá vodíku, přičemž redukce se provádí při volném násypu. Používání čistého vodíku je v současné době běžné v mnoha výrobních procesech. Při jeho používání je samozřejmě třeba dodržet předepsaná bezpečnostní opatření. Proudem vodíku je možno regulovat tloušťku násypné vrstvy oxidu železitého.

Oxid železitý se před redukcí předzhuťňuje tlakem nižším než $0,1 \text{ MPa}$.

Způsob podle vynálezu se provádí ve dvou stupních, a to v prvním stupni při teplotách mezi $1\ 200$ až $1\ 300\ ^\circ\text{C}$, a v druhém stupni při teplotách nižších než $1\ 200\ ^\circ\text{C}$. Takovéto provádění způsobu umožňuje, aby se již částečně reakcí redukčního plynu použilo dále při vyšší teplotě znovu v další reakci a dosáhlo se tak jeho lepšího využití. Za tímto účelem se zvláště převádí částečně okysličený plyn ze stupně s nižší teplotou do druhého stupně, kde se pracuje s vyšší teplotou.

Oxid železitý se vede v protiproudu k vedení redukčního plynu nejprve na stupeň s vyšší teplotou a poté se převádí na stupeň s nižší teplotou. Tím se dosáhne rychlého ohřevu na přiměřeně vyšší teploty, načež postupně při odpovídající nižší teplotě a v čistším redukčním plynu se zpracovávání podle vynálezu končí. Takovýmto prováděním způsobu se dosáhlo zvláště výhodných vlastností železitých prášků při následujícím zpracovávání práškovou metalurgií.

Způsobem podle vynálezu se získává z oxidů železa železný prášek s dostatečně velikou schopností toku při současné stlačitelnosti, jichž se dosahuje dodržením uvedené vyšší teploty a sypné hustoty. Tyto vlastnosti umožňují výrobu železných prášků použitelných v práškové metalurgii z jemných prášků vznikajících ve velkém množství při regeneraci mořicí kyseliny v ocelárnách a válcovnách, jichž bylo dosud používáno ve feritovém průmyslu, pro úče-

ly práškové metalurgie však byly nepotřebné.

Příklad provádění způsobu

100 g práškového oxidu železitého o zrnitosti $50\ \mu\text{m}$, sypné hustotě $0,38\ \text{Mg.m}^{-3}$, 30,29 % redukovatelného kyslíku se nasypalo do železné lodičky. Lodička byla v strkací peci podrobena redukcí po dobu 4 hodin odporového ohřevu při teplotě $1\ 300\ ^\circ\text{C}$. Vodík procházel v množství $2\ \text{l /min}$. Po ochlazení redukováného produktu ve vodíku byl redukovaný spečenec ve vodou chlazené pecní dráze z lodičky vyňat a pod dobu 5 minut v nožovém mlýně rozemílán. Získal se železný prášek s těmito vlastnostmi: sypná hustota $3,17\ \text{Mg.m}^{-3}$, doba toku $4,8\ \text{s/50 g}$ (5 mm normální násypky), lisovací hustota $6,64\ \text{Mg.m}^{-3}$ při $0,6\ \text{MPa}$.

Použitím jemného železného prášku se dosahuje rovnoměrného zaplnění formy, čímž se umožňuje výroba dokonalých a pevných výrobků složitého tvaru. Nebezpečí koroze není u výrobků z železného prášku podle vynálezu větší než u výrobků z hrubého železného prášku a lze jí zabránit běžnými opatřeními proti korozi.

Při srovnávacím pokusu byl redukován stejný prášek kysličníku železitého za stejných podmínek při $1\ 000\ ^\circ\text{C}$, přičemž byl získán železitý prášek se sypnou hustotou $0,93\ \text{Mg.m}^{-3}$, který však nebyl schopen toku. Lisovací hustota byla $6,43\ \text{Mg.m}^{-3}$.

Způsobu podle vynálezu lze použít v práškové metalurgii, jejíž výchozí surovinou je železný prášek i s nejjemnějšími částicemi předrobený způsobem podle vynálezu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby železných prášků z jemného volně sypaného práškového oxidu železitého redukcí horkými plyny, vyznačující se tím, že se oxid železitý se sypnou hustotou menší než $1,0\ \text{Mg.m}^{-3}$ redukuje plyny při teplotách od $1\ 200$ do $1\ 392\ ^\circ\text{C}$, zvláště v rozmezí od $1\ 200$ do $1\ 300\ ^\circ\text{C}$.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se používá práškového kysličníku železitého o sypné hustotě menší než $0,5\ \text{Mg.m}^{-3}$.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako redukčního plynu používá vodíku.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že násyp oxidu železitého se před redukcí předzhuťňuje tlaky nižšími než $0,1\ \text{MPa}$.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se provádí ve dvou stupních, přičemž na prvním stupni při teplotách mezi $1\ 200$ a $1\ 300\ ^\circ\text{C}$, na druhém stupni při teplotách nižších než $1\ 200\ ^\circ\text{C}$.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že zčásti okysličený plyn se z prvního stupně s nižší teplotou převádí na druhý stupeň.

7. Způsob podle bodů 5 a 6, vyznačující se tím, že se oxid železitý vede proti proudu redukčního plynu nejprve na stupeň s vyšší teplotou a poté na stupeň s nižší teplotou.