



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.12.76 (P. 194152)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1982

Int. Cl.² C22F 1/10

CZYTELNIJA

Urzedu Patentowego

Twórcy wynalazku: Jan Marciniak, Łucja Cieślak, Krystyna Maciejewska, Witold Miśkiewicz, Marian Tomczyk, Andrzej Ruszkarski

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania drutów ze stopu żarotrwałego alumel przeznaczonego na termopary

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania drutów ze stopu żarotrwałego alumel przeznaczonego do wytwarzania mierników termoelektrycznych typu chromel — alumel.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania stopu alumel polegały na wytwarzaniu stopu niklowo — manganowo — krzemowo — aluminium o następującym składzie chemicznym: mangan 1,80 — 2,20%, krzem 0,85 — 2,0%, aluminium 1,80 — 2,5%, reszta niklu, pierwiastki zanieczyszczające węgiel max 0,20%, siarka max 0,02%, fosfor max 0,05%, żelazo max 0,30%, miedź max 0,25%, magnez max 0,05%. Stop ten cechuje stosunkowo duża tolerancja pierwiastków podstawowych mangan, krzem, aluminium oraz nadmierna pierwiastków zanieczyszczających jak węgla, siarki i miedzi. Ponadto w dotychczas produkowanych stopach nie uwzględniono innych pierwiastków zanieczyszczających, które także wywierają wpływ na wartości siły termoelektrycznej. Zbyt duża tolerancja zawartości pierwiastków podstawowych a także zanieczyszczeń umożliwia uzyskiwanie wytopów o powtarzalnych i wąskich tolerancjach wartości siły termoelektrycznej w poszczególnych temperaturach co stanowiło o nieprzydatności stopu do wytwarzania drutów termoparowych.

Znany stop wytwarza się w następujący sposób: wytapia się w piecu indukcyjnym o wyłożeniu zasadowym stosując jako wsad nikiel w postaci katomy oraz dodatki manganu metalicznego, krzemu

2

metalicznego czystego aluminium, magnezu metalicznego miszmetal. Do wytapiania stosuje się elektrody węglowe. Po odlaniu w temperaturze ok. 1500°C, wlewki poddaje się kuciu na gorąco w zakresie temperatur 1200—900°C, po czym poddaje się skórowaniu a następnie walcuje się na gorąco w zakresie temperatur 1100—900°C. Po walcowaniu na gorąco walcówkę przeciąga się na zimno wyżarza międzyoperacyjnie i trawi w następujący sposób: przeciąganie z średnicy 7 mm na 6 mm następnie 5 mm, po czym wyżarza się międzyoperacyjnie w temp. 850°C przez 4 godziny, trawi w mieszaninie rozcieńczonego kwasu azotowego i siarkowego i ponownie przeciąga się na średnicę 4,2 mm następnie 3,5 mm oraz 3 mm. Wyżarzanie końcowe prowadzi się w temperaturze 1150°C przez 4 godziny.

Znaną metodą nie uzyskuje się drutów o średnicach poniżej 3 mm. W podanym sposobie ciągnięcia drutów stosuje się gnioty powyżej 50% co umożliwia uzyskanie drutów termoparowych o stabilnej charakterystyce a ponadto zastosowane odczynniki trawiące powodują na powierzchni drutów wżery uniemożliwiające ciągnięcie drutu na średnicę poniżej 3 mm z uwagi na skłonność drutu do pęknięcia. Stosowane temperatury wyżarzania międzyoperacyjnego przyczyniały się do nadmiernego rozrostu ziarna w strukturze stopów co prowadzi do rozrzutu wartości siły termoelektrycznej oraz niestabilności charakterystyki.

Celem wynalazku jest znalezienie sposobu wytwarzania drutów z żarotrwalego stopu aluminium przeznaczanego na termoelementy typu K o średnicach do 0,1 mm cechujących się powtarzalną i prostoliniową charakterystyką termoelektryczną, zgodną z wymogami dotyczącymi wysokiej czułości i tolerancji siły termoelektrycznej.

Cel ten został osiągnięty przez zastosowanie drutów ze stopu zawierającego wagowo: krzemu 2,30–2,60%, niklu — reszta oraz zanieczyszczeń w postaci manganu 0,05–0,30%, aluminium max 0,1%, węgla max 0,01%, siarki 0,008%, fosforu max 0,005%, żelaza max 0,02%, miedzi max 0,02%, magnezu max 0,05%, chromu max 0,01%, wanadu max 0,03%, wolframu max 0,03%, molibdenu max 0,05%, kobaltu max 0,05%.

Sposób według wynalazku polega na tym, że stop wytapia się metodą próżniową przy ciśnieniu mniejszym od $1,33 \cdot 10^{-2}$ kPa, roztopiając najpierw katody niklowe i dodając odpowiednie ilości pierwiastków stopowych po czym odgazowuje się w temperaturze 1520–1560°C i odlewa, a następnie wlewki przerabia się na walcówkę na gorąco w temperaturze 1150–850°C, przy czym walcówkę wyżarza się w temperaturze $830 \pm 20^\circ\text{C}$ przez 2 godziny, trawi i ciągnie na zimno do średnicy 3 mm gniotami jednostkowymi max 25% i sumarycznymi max 50%, a druty wyżarza się międzyoperacyjnie w temperaturze $800 \pm 20^\circ\text{C}$ przez 4 godziny, trawi i ciągnie do średnicy 3 mm, przy czym przy średnicach poniżej 3 mm stosuje się gnioty jednostkowe max 10–25% i sumaryczne max 40%, a wyżarzanie międzyoperacyjne prowadzi się w temperaturze $800 \pm 10^\circ\text{C}$ przez 2 godziny, natomiast końcowe dla poszczególnych średnic prowadzi się w temperaturze $1000\text{--}1100 \pm 20^\circ\text{C}$ przez 4 godziny i trawi.

Trawienie walcówki i drutów do 3 mm po wyżarzaniu prowadzi się najpierw w kąpeli o składzie HCl w ilości 8%, H_2SO_4 w ilości 10%, HF w ilości 10%, H_2O w ilości 60%, przy czym stężenie kąpeli wynosi 20–24%, temperatura 15–25°C, czas trawienia 30–40 minut, następnie drut płucze się w wodzie i ponownie trawi w kąpeli zawierającej HCl w ilości 57%, HNO_3 w ilości 0,7%, H_2O w ilości 42%, przy czym stężenie tej kąpeli wynosi 6–8% temperatura 25–35°C, czas trawienia 30–40 minut i znowu drut płucze się i poddaje się końcowemu trawieniu w kąpeli o składzie HNO_3 w ilości 10,5%, HF w ilości 9,5%, H_2O w ilości 80%, przy czym temperatura wynosi 30–40°C, czas trawienia 5–10 minut. Natomiast trawienie drutu o średnicy 0,1 mm po wyżarzaniu prowadzi się najpierw w kąpeli o składzie KOH w ilości 80% i NaNO_3 w ilości 20% w temperaturze 450–500°C przez 30–40 minut i płucze się w zimnej wodzie i ponownie trawi w kąpeli zawierającej H_2SO_4 (150–200 g/l), NaNO_3 (40–60 g/l), NaCl (60–100 g/l) w temperaturze 80–90°C przez 15–20 minut i płucze się w zimnej wodzie po czym zabiela się w $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w ilości 20–50 g/l i H_2SO_4 w ilości 80–100 g/l w temperaturze 80–90°C przez 2–3 minuty, płucze i neutralizuje w gorącym roztworze mydła, a następnie nakłada podkład smarowy o składzie CaO w ilości 10–100 g/l i NaCl w ilości 100–150 g/l w temperaturze 90–95°C przez zanurzanie 5–7

razy z wytrzymaniem przez 1–7 minut i suszy w temperaturze 60–80°C.

Przykład I. Stop zawierający wagowo: 2,52% krzemu niklu — reszta oraz zanieczyszczeń manganu 0,08%, aluminium 0,03%, węgla 0,008%, siarki 0,004%, fosforu 0,003%, żelaza 0,01%, miedzi 0,01, magnezu 0,04, chromu 0,07, wolframu 0,02, wanadu 0,01, molibdenu 0,04, kobaltu 0,04 topi się w piecu próżniowym pod ciśnieniem $\approx 1,33 \cdot 10^{-4}$ kPa roztopiając najpierw katody niklowe i dodając w trakcie topienia odpowiednio do wielkości wsadu ilość koksu następnie odgazowuje się przez około 20 minut, aż do całkowitego uspokojenia kąpeli. Temperatura po odgazowaniu wynosi 1530°C. Następnie wprowadza się do komory pieca gaz argon do ciśnienia $6,65 \cdot 10^{-1}$ kPa, dodaje odtleniaczy w postaci metalicznego manganu, krzemu i zaprawy niklowo — magnezowej (mismetal). Supst kąpeli prowadzi się do wlewnic suchych. Temperatura spustu wynosi 1550°C.

Po skrzepnięciu wlewki skóruje się, kuje i walcuje się na gorąco w temperaturze 1100–850°C, po czym walcówkę wyżarza się w temperaturze 830°C przez 2 godziny i sprawdza wymiary i stan walcówki, która nie powinna wykazywać wad powierzchniowych na głębokości poniżej 0,20 mm. Tolerancja średnicy walcówki powinna się ograniczyć do $\pm 0,30$ mm, a średnica wielkości ziarna w walcówce powinna być mniejsza od 0,060 mm. Walcówkę następnie trawi się celem usunięcia warstwy zgorzeli powstalej na powierzchni w czasie wyżarzania. W kąpeli zawierającej 8% kwasu solnego (HCl), 16% kwasu siarkowego (H_2SO_4), 10% kwasu fluowodorowego (HF) i 60% wody (H_2O) stosuje się stężenie kąpeli 20%, temperaturę trawienia 20°C, czas 30 minut. Następnie druty płucze się w zimnej wodzie i ponownie trawi się w kąpeli o składzie: 37% kwasu solnego (HCl), 0,7% kwasu azotowego (HNO_3) i 42% wody (H_2O), stężenie kąpeli 6–9% temperatura trawienia 30°C, czas 30 minut. Dalej płucze się w zimnej wodzie i trawi w kąpeli o składzie: 10,5% kwasu azotowego (HNO_3), 9,5% kwasu fluowodorowego (HF), 80% wody (H_2O), temperatura trawienia 30°C, czas 10 minut. Po trawieniu płucze się walcówkę w zimnej wodzie i wapnuje się. W przypadku stwierdzenia wad powierzchniowych sięgających na głębokość powyżej 0,3 mm walcówkę przeciąga się kalibruje i łuszczy. Następnie walcówkę łuszczoną lub bez wad powierzchniowych ciągnie się na zimno stosując gnioty jednostkowe do 25%. Wyżarza międzyoperacyjne lub końcowe i trawi w sposób następujący przeciąganie z średnicy 7 mm na 6,3 mm a następnie 5,5 mm. Wyżarza się międzyoperacyjnie trawi przeciąga na średnicę 4,6 mm następnie 4,0 mm wyżarza się międzyoperacyjnie i trawi przeciąga na średnicę 3,6 mm, 3,0 mm wyżarza końcowo w temperaturze 1100°C.

Przykład II. Stop w przykładzie jak wyżej i sposób postępowania do wyżarzania walcówki jak w przykładzie I, po czym walcówkę trawi się w roztworze o zawartości 100% wodorotlenku potasu (KOH) lub 80% wodorotlenku sodu (NaOH) i 20% azotanu sodu (NaNO_3), temperatura trawienia wynosi 450°C, czas 35–40 minut. Następnie płucze

się druty w zimnej wodzie, po czym ponownie trawi w kąpeli zawierającej kwas siarkowy (H_2SO_4) — 150 g/l, azotanu sodu ($NaNO_3$) — 40 g/l, chlorek sodu ($NaCl$) — 60—100 g/l, temperatura trawienia $80^\circ C$, czas 15—20 minut, druty płucze się w zimnej wodzie następnie zabiela w dwuchromianie potasu ($K_2Cr_2O_7$) — 20 g/l, kwas siarkowy (H_2SO_4) — 80 g/l temperatura zabielenia $80^\circ C$, czas 2 minuty. Następnie druty płucze się w zimnej wodzie i neutralizuje w gorącym roztworze mydła, po czym nakłada się podkład smarowy złożony z tlenku wapnia (CaO) 10 g/l, chlorku sodu ($NaCl$) — 100 g/l w temperaturze $90^\circ C$, zanurza się 5 razy z wytrzymaniem 1 do 7 minut. Drut suszy się w temperaturze $70^\circ C$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania drutów ze stopu żartrwałego alumel zwłaszcza przeznaczonego na termopary zawierającego wagowo max 0,1% węgla, max 0,005% fosforu, max 0,008% siarki, max 0,1% chromu, max 0,02% miedzi, max 0,05% molibdenu, max 0,03% wolframu, max 0,03% wanadu, max 0,1% aluminium, max 0,05% magnezu, max 0,02% żelaza, max 0,05% kobaltu, 0,05—0,30% manganu, 2,30—2,60% krzemu, reszta nikiel polegający na wytapianiu, odgazowaniu, walcowaniu, przeciąganiu, wyżarzaniu, **znamienny tym**, że wlewki przerabia się na walcówkę na gorąco w temperaturze $1150\text{--}850^\circ C$, po czym walcówkę wyżarza się w temperaturze $830\pm 20^\circ C$ przez 2 godziny, trawi i ciągnie na zimno do średnicy 3 mm gniotami jednostkowymi max 25% i sumarycznymi max 50%, a druty wyżarza się międzyoperacyjnie w temperaturze $800\pm 20^\circ C$ przez 4 godziny, trawi i ciągnie do średnicy 3 mm, przy czym przy średnicach poniżej 3 mm stosuje się gnioty jednostkowe max

10—25% i sumaryczne max 40%, a wyżarzanie międzyoperacyjne prowadzi się w temp. $800\pm 10^\circ C$ przez 2 godziny, natomiast końcowe dla poszczególnych średnic prowadzi się w temperaturze $1000\text{--}1100\pm 20^\circ C$ przez 4 godziny i trawi.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że trawienie walcówki i drutów do 3 mm po wyżarzaniu prowadzi się w kąpielach najpierw o składzie HCl w ilości 8%, H_2SO_4 w ilości 10%, HF w ilości 10%, H_2O w ilości 60% przy czym stężenie kąpeli wynosi 20—24%, temperatura $15\text{--}25^\circ C$, czas trawienia 30—40 minut, następnie drut płucze się w wodzie i ponownie trawi w kąpeli o składzie HCl w ilości 57%, HNO_3 w ilości 0,7%, H_2O w ilości 42% przy czym stężenie kąpeli wynosi 6—8%, temperatura $25\text{--}35^\circ C$, czas trawienia 30—40 minut i znowu drut płucze się i poddaje się końcowemu trawieniu w kąpeli zawierającej HNO_3 w ilości 10,5%, HF w ilości 9,5%, H_2O w ilości 80% przy czym temperatura kąpeli wynosi 30—40% czas trawienia 5—10 minut po czym płucze się w wodzie.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po wyżarzaniu trawienie drutów do średnicy 0,1 mm prowadzi się najpierw w kąpeli w składzie KOH w ilości 100% lub $NaOH$ w ilości 80% i $NaNO_3$ w ilości 20% w temperaturze $450\text{--}500^\circ C$ przez 30—40 minut i płucze się w zimnej wodzie i ponownie trawi w kąpeli zawierającej H_2SO_4 (150—200 g/l), $NaNO_3$ (40—60 g/l), $NaCl$ (60—100 g/l) w temperaturze $80\text{--}90^\circ C$ przez 15—20 minut i płucze się w zimnej wodzie po czym zabiela w $K_2Cr_2O_7$ w ilości 20—50 g/l i H_2SO_4 w ilości 80—100 g/l w temp. $80\text{--}90^\circ C$ przez 2—3 minuty, płucze i nautralizuje w gorącym roztworze mydła, a następnie nakłada się podkład smarowy o składzie CaO w ilości 10—100 g/l i $NaCl$ w ilości 100—150 g/l w temperaturze $90\text{--}95^\circ C$ przez zanurzanie 5—7 razy z wytrzymaniem przez 1—7 minut i suszy w temperaturze $60\text{--}80^\circ C$.