

24 maja 1928 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C22c, 35/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 6675.

406, 35/00
Kl. 18-b-20.

Ezekiel Joel Shackelford
(Baltimore, Maryland, Stany Zjednoczone Ameryki)
i William Bose Dobbin Penniman
(Baltimore, Maryland, Stany Zjednoczone Ameryki).

406, 5/52

Sposób wytwarzania stopów żelazo - chromowych.

Zgłoszono 3 listopada 1925 r.

Udzielono 29 grudnia 1926 r.

Pierwszeństwo: 11 grudnia 1924 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania stopów żelaza z chromem, zawierających drobną ilość węgla, zapomocą bezpośredniej redukcji czyli odtleniania chromu z jego rud lub związków w kapie-
li z roztopionego żelaza lub stali, albo też zapomocą usuwania węgla ze stopów żelazo-chromowych (ferro-chromów), drogą bezpośredniej redukcji, opisaną poniżej albo innym znanym już sposobem. Wynalazek dotyczy w szczególności:

a) wytwarzania żelaza wolnego od braków, zawierającego chrom w ilości od 8 do 20%, i węgiel w ilości od 0,05 do 15%;

b) stali wolnej od braków z zawarto-

ścią chromu od 12 do 16% i węgla od 0,15 do 1%;

c) ferro-chromów z zawartością od 45 do 65% chromu i od 0,10 do 1% węgla.

Ferro-chromy wyrabiano dotychczas w taki sposób, że najpierw stapiano rudę chromową z węglem w łukowych piecach elektrycznych lub w piecach z wdmuchiwa-
niem powietrza i otrzymywano w rezulta-
cie wytwór ostateczny, zawierający 40 do 65% chromu i 6 do 9% węgla. Ten ferro-chrom, z wielką zawartością wę-
gla, przetapiano następnie powtórnie w piecu elektrycznym pod żużłem za-
wierającym wapno i rudę żelazną lub

chromową, w celu wypalenia węgla z ferrochromu. Sposób ten wywołuje jednak, z powodu wielkiej ilości węgla, w stosunku do ilości chromu, znaczne straty chromu, gdyż tenże oddziela się od metalu już rafinowanego znacznie szybciej aniżeli węgiel. Dalsza wada rzeczonych sposobów polega na tem, iż podobne otrzymywanie ferro-chromów z zawartością węgla mniejszą od 1 lub 2% jest trudne i kosztowne, czyli że powyższe sposoby są nieekonomiczne i dają wytwór niskiego gatunku.

Inne sposoby stosowane w praktyce polegają na tem, że węgiel zastępuje się krzemem, glinem, wapniem, krzemianem karbidu, stopami krzemu z glinem lub wapnia z krzemem. Zapomocą tych sposobów można wprowadzić otrzymywać ferrochromy o niskiej zawartości węgla, ale są one bardzo kosztowne i przytem w otrzymanym stopie pozostaje często szkodliwa ilość krzemu albo glinu.

Wynalazek można stosować, korzystając z węgla w postaci handlowej jako czynnika redukującego, przyczem w taki sposób, iż zredukowany metal zachowuje minimalną tylko ilość węgla. Wobec tego przy następnem oczyszczeniu metalu trzeba usuwać tylko bardzo małą ilość węgla, czyli że straty chromu przy tem oczyszczaniu są również odpowiednio zmniejszone. Jeżeli ponadto zastosowano przy tem rafinowaniu żużel o małej objętości, lecz bardzo czynny, to czas rafinowania można skrócić, obniżając przez to jeszcze bardziej straty chromu.

Dla osiągnięcia takich wyników, przy bezpośrednim wytwarzaniu chromu z jego rud, należy przestrzegać spełnienia następujących warunków, które wyjaśniamy dokładniej w tekście dalszym:

1) Piec o szybkim działaniu, umożliwiający ściśle miarkowanie temperatury, 2) rozdrobienie czynników redukujących, 3) dokładne zmieszanie ze sobą rudy i materiału odtleniającego, 4) staranne dostosowa-

wanie szybkości wprowadzania do mieszaniny podlegającej stapianiu energii (elektrycznej) dostarczanej do pieca, 5) stopniowe usuwanie żużla powstającego wskutek redukcji rudy, 6) całkowite usunięcie żużla, powstającego przy przetapianiu metalu, przed dodaniem składników żużla rafinującego, 7) wysoka temperatura żużla o małej objętości podczas rafinowania metalu, 8) użycie węgla w ilości mniejszej od ilości potrzebnej do całkowitego odtlenienia chromu i tlenków żelaza.

Powyższe warunki procesu dyktuje następujące zjawisko zaobserwowane podczas doświadczeń. Gdy chrom redukuje się ze swej rudy technicznej, zapomocą węgla w kąpieli roztopionego żelaza lub stali, pozostaje żużel złożony z zanieczyszczeń rudy i węgla, przyczem objętość jego wzrasta w miarę wprowadzania coraz to nowych ilości rudy i czynnika odtleniającego. Zawartość chromu w ładunku pieca zmniejsza się, a zawartość chromu w metalu wzrasta dopóty, dopóki w mieszaninie rudy wprowadzanej do pieca znajduje się czynnik odtleniający. Przekonano się atoli, że z chwilą gdy w mieszaninie rudy zbraknie już czynnika odtleniającego, żużel zaczyna natychmiast odbierać chrom i żelazo z roztopionego metalu, znajdującego się pod nim. Jeżeli temperatura jest wysoka, a objętość żużla pokaźna, to w ciągu jednej godziny roztopiony metal może utracić wielki odsetek swego chromu. Okazuje się również, że ilość węgla pochłoniętego przez roztopiony metal zmniejsza się wskutek:

a) szybkiej redukcji i roztopienia rudy chromu w mieszaninie tej rudy z węglem, mających na celu skrócenie czasu, w jakim roztopiony metal podlega zanieczyszczaniu węglem i b) użycia węgla w ilości nieco mniejszej od ilości teoretycznie potrzebnej do całkowitego odtlenienia ładunku rudy chromowej.

Co do okresu odwęglania, to przekona-

no się, że warunkiem sprzyjającym jest żużel odwęglający silnie zasadowy i zawierający możliwie jak najwięcej tlenku chromu, ponieważ żużel tego rodzaju, będąc już prawie nasycony tlenkiem chromu, odbiera z roztopionego metalu tylko trochę chromu. Przekonano się także, że aktywność takiego żużla można powiększyć przez miarkowanie temperatury w ten sposób, aby objętość jego znacznie się zmniejszyła, poniżej objętości stosowanej obecnie, co pozwala zaoszczędzić w metalu oczyszczonym jeszcze większą ilość chromu.

Po tym krótkim opisie sposobu i wyników doświadczeń, na których jest on oparty, poniżej podaje się sposób redukcji bezpośredniej, dostosowany do wytwarzania stali i żelaza wolnych od wad.

1. Piec. Najlepszy jest piec łukowy w rodzaju pieca z łukiem skierowanym ku roztopionemu ładunkowi z elektrodą lub bez elektrody na dnie. W zasadzie można użyć pieca w zwykłej, stosowanej dotychczas postaci, ale lepszy skutek daje piec posiadający znamiona następujące: a) dwie lub kilka elektrod, umieszczonych symetrycznie ponad paleniskiem, b) szczególnie dobre miarkowanie elektrod, ułatwiające regulowanie temperatury, c) obmurowanie czyli wykładzina wewnętrzna pieca i objętość jego paleniska powinny być tak dostosowane do pozycji i wymiarów elektrod, ażeby piec można było „forsować”, co jest konieczne ze względu na szybkie tempo pracy, właściwe danemu sposobowi, d) obmurówka ogniotrwała i dno powinny opierać się gryzącemu działaniu żużla i wytrzymywać szybką pracę, e) zwykłe urządzenia ułatwiające wprowadzanie gorącego metalu i usuwanie szlaki.

2. Roztopiony metal czyli kapiel metalowa. Do wytwarzania żelaza i stali bez braków najlepiej jest użyć i wprowadzić do pieca elektrycznego roztopiony i przedmuchany metal z gruszki Bessemera, zawierający nie więcej od 0,05% węgla.

Roztopiony metal przeznaczony do wytworzenia stali bez wad można przelać z gruszki Bessemera do pieca elektrycznego jeszcze przed usunięciem wszystkiego węgla, przy zawartości tegoż od 0,2% do 0,6%.

Jeżeli roztopiony, rafinowany metal nie może być zaczerpnięty z gruszki Bessemera lub pieca otwartego, to można go wytworzyć przez stapianie i rafinowanie odpadków stali w piecu elektrycznym w sposób znany. W każdym jednak razie przed załadowaniem metalu do pieca należy najpierw wprowadzić do paleniska pieca ładunek kamienia wapiennego.

3. Żużel odbiorczy. Po roztopieniu metalu powierzchnia jego pokrywa się żużlem odbiorczym składającym się z wapna i fluspatu.

4. Przygotowywanie mieszanej rudy, ciał sprzyjających redukcji oraz węglistych materiałów redukujących. Jak już było zaznaczone, rudę i materiał redukujący rozdrabnia się miałko i miesza razem dokładnie.

Materiałem dostarczającym chrom jest znajdujący się w sprzedaży chromit albo inne materiały, zawierające dużo chromu. Ruda powinna być tak rozdrobiona, aby przesypywała się przez sito o gęstości 8 do 40 oczek w calu, jako materiał redukujący najlepiej użyć zmielony lub rozdrobiony koks z ropy naftowej, koks zwykły albo antracyt, chociaż można również użyć innych materiałów obfitujących w węgiel. Należy unikać przytem „maczki” (materiał zmielony tak drobnutko, iż przechodzi przez sito o 60 oczkach w calu), ponieważ przekonano się, że materiał redukujący, tak drobny wywołuje wzdęcia i wybuchy metalu przy przebiegającym szybko procesie redukcyjnym. Najdogodniejszym wymiarem poszczegółnej cząstki węgla jest wymiar równający się oczkom sita o gęstości 8 do 20 oczek w calu. Przekonano się bowiem, że materiał odtleniający roz-

drabniany do tego stopnia wywołuje szybki przebieg redukcji rudy, co jest sprawą zasadniczą w danym sposobie.

W roli topników, czyli materiałów sprzyjających redukcji stosuje się krzem, glinę, rutyl czyli tlenek tytanu, ilmenit, fluspat, wapno, pojedynczo lub razem w zależności od tego, jakie zanieczyszczenia zawiera ruda i jakie są materiały redukcyjne. Materiały powyższe czynią żużel w temperaturze redukcji płynnym, co ułatwia oddzielanie się skupień zredukowanego metalu, jak również szybkie usunięcie samego żużla, po zniknięciu czynnika odtleniającego z mieszaniny.

5. Ładowanie mieszaniny rudy. Z chwili gdy żużel odbiorczy stał się już płynnym, wprowadza się do pieca mieszaninę, składającą się z węgla, topnika i rudy, za pomocą szufli lub maszyny do ładowania rudy. Mieszaninę tę rozpościera się na powierzchni roztopionego metalu cienką warstwą z taką szybkością, aby głębokość tej nieodtlenionej mieszaniny nie przekraczała paru cali. Szczególną własnością omawianego sposobu jest zmniejszenie do minimum zetknięcia cząsteczek węgla z roztopionym metalem, wobec czego szybkość ładowania jest taka, że czyni zadość temu warunkowi.

6. Miarkowanie dopływu energii do pieca. Energję elektryczną dopływającą do pieca miarkuje się tak, aby otrzymać maksymalną szybkość redukcji, nie przegrzewając jednak pieca, aż do uszkodzenia jego sklepienia lub ścian. Ilość energii potrzebnej dla poszczególnych pieców jest niejednakowa i określa się dla każdego pieca drogą próby. Mieszanina rudy powinna być wprowadzana do pieca z taką szybkością, aby miała czas się zredukować, i ażeby cząstki odtleniającego metalu zdążyły zmieszać się z metalem roztopionym.

7. Usuwanie żużla. Wogóle biorąc, należy postępować w sposób następujący. Po załadowaniu do pieca około połowy mie-

szaniny rudy, zwiększa się nieco dopływ energii elektrycznej i praca pieca trwa, aż do chwili, gdy: a) znikną cząsteczki węglowe; b) szlaka stanie się płynną i c) zawartość chromu w roztopionym metalu osiągnie maksimum, o czym można się przekonać zapomocą szybkiej próby chemicznej lub przełamania próbki. Natychmiast po osiągnięciu tych warunków, należy możliwie jak najszybciej i jak najdokładniej usunąć żużel.

8. Dalsze ładowanie rudy. Drugą część ładunku wprowadza się w taki sam sposób, jak pierwszą, a próbę roztopionego metalu i usuwanie szlaki wykonywa się tak samo, jak poprzednio. W końcu tej części procesu metal zawiera 10 do 20% chromu i rzadko kiedy więcej niż 0,6% do 1% węgla. Ilość czasu, potrzebnego do wykonania tej części sposobu, wynosi zazwyczaj od 3 do 4 godzin.

9. Odwęglanie. Zaraz po usunięciu ostatniego żużla stapienia, do roztopionego metalu dodaje się zmielone drobno wapno i fluspat, poczem podnosi się temperaturę tak, aby te dodatki roztopiły się w ciągu 10 do 15 minut. Następnie wprowadza się stopniowo, zapomocą szufli lub maszyny do ładowania, drobno rozdrobnioną rudę chromową, która rozpościera się dokładnie na powierzchni roztopionego metalu. Wysoką temperaturę podtrzymuje się potem nadal i pobierając co 10 minut szybką próbę chemiczną, dotyczącą węgla i chromu, aż do chwili dostatecznego zmniejszenia się zawartości węgla. Zazwyczaj zawartość węgla spada poniżej 0,1% w przeciągu $\frac{1}{2}$ do $\frac{3}{4}$ godziny.

10. Odtlenianie. Celem usunięcia z roztopionego metalu tlenków i gazów, na powierzchnię żużla odtleniającego wrzuca się sproszkowany żelazo-krzemek (ferrosilicium), lub żelazo-krzem glinu albo inny czynnik odtleniający.

Ciała powyższe dodaje się w ilości zależnej od temperatury i ustala się zapomo-

caą szybkiej analizy roztopionego metalu na węgiel lub na glin, albo na oba te ciała jednocześnie i zapomocą wyglądu przełamanej próbki zaczerpniętej łyżką. Chodzi bowiem o to, aby uniknąć wprowadzenia do roztopionego metalu krzemu lub glinu i otrzymać metal bez pęcherzyków wewnętrznych.

11. Usunięcie żużla i spuszczenie. Gdy próby chemiczne i na przełamanie wykazują już, że wymienione powyżej wyniki zostały osiągnięte, należy jak najspieszej usunąć żużel odwęglający, poczem powierzchnię roztopionego metalu pokrywa się sproszkowanym wapnem. Następnie metal doprowadza się do temperatury spuszczenia, spuszcza i odlewa zeń gęsi.

Jako przykład zastosowania niniejszego sposobu, podaje się poniżej opis wyrobu żelaza bez braków, nie ograniczając się jednak wcale do przytoczonych propozycji i materiałów surowych.

Operację można przeprowadzić w piecu elektrycznym typu dowolnego, który jednak pozwalałby na podniesienie temperatury zawartości do potrzebnej wysokości. W danym wypadku użyto pieca elektrycznego o pojemności około $\frac{3}{4}$ tonny, zasilanego prądem zmiennym jednofazowym i o dwu zwisających elektrodach tworzących łuk skierowany ku żużlowi, przy czem dno tego pieca i ścianki boczne, aż ponad linię żużla wyłożone były cegłą chromową, wolną od węgla. Sklepienie pieca i ściany, ponad linią żużla, wyłożone były cegłą ogniotrwałą dobrego gatunku, wytrzymującego wysoką temperaturę. Powierzchnia pieca stykająca się z linią żużla wynosiła około 0,84 m². Do pieca tego wlewano roztopione żelazo lub stal, poczem roztopiano na nich żużel zasadowy.

Do 317,5 kg roztopionego żelaza zawierającego około 0,02% węgla dodano 15,9 kg wapna i 6,8 kg fluspatu. Piec pracował początkowo pod prądem o 120 V i 1200 A. Po upływie 15 minut wapno i fluspat

roztopiły się, dając żużel odbiorczy. Następnie prąd doprowadzono do 1500 A przy napięciu 120 V i załadowano do pieca zapomocą szufli w przybliżeniu połowę mieszaniny, składającej się z rudy, węgla i topnika. W mieszaninie tej było: 238 kg rudy chromitowej, 53 kg kòksu zawierającego 12% popiołu i 5,43 kg fluspatu. W przeciągu $1\frac{1}{4}$ godziny wprowadzono do pieca całą ilość rudy, a po upływie następnej $1\frac{1}{4}$ godz wzięto pierwsze próbki metalu. Ilość energii elektrycznej dostarczonej do pieca wynosiła od 600 do 700 W na każde 0,453 kg załadowanej rudy chromowej i jednocześnie około 18000 do 20000 W na każde 0,09 m² powierzchni żużla. Żużel topił się wówczas i nie zawierał wcale ziarenek kòksu, a metal wykazywał zawartość 8,12% chromu. Następnie usunięto żużel i rozpoczęto ładowanie drugiej części mieszaniny składającej się z rudy, topnika i węgla przy użyciu takiegoż prądu i napięcia, jak i przy wprowadzaniu pierwszej części mieszaniny. Po upływie 2 godz wygląd żużla i zawartość chromu wskazywały, że żużel należy usunąć. Utworzono potem żużel odwęglający przez dodanie 6,8 kg wapna i 4,53 kg fluspatu, roztopionych przez podniesienie prądu do 120 V i 2000 A na przeciąg 15 minut. Następnie przy tym samym prądzie dodano stopniowo 22,65 kg rudy chromu. Ilość energii elektrycznej dostarczanej podczas odwęglania wynosiła około 23000 do 28000 W na każde 0,09 m² powierzchni żużla. Po upływie 30 minut brano w odstępach dziesięciominutowych próbki metalu, w celu szybkiego określenia zawartości węgla. Po upływie następnych $1\frac{3}{4}$ godziny zawartość węgla wynosiła 0,10%, a chromu 12,53%. Dodano wówczas 4,53 kg 50-procentowego sproszkowanego żelazokrzemu (ferro-licium) i po 10 minutach usunięto żużel. Przerwano następnie dopływ prądu elektrycznego i dodano sproszkowanego wapna, w sposób już opisany, poczem

metal spuszczone do dołu lejarskiego i odlano zeń gęsi. Próba gotowego metalu wzięta zdołu wykazała 0,073 węgla, 12,52% chromu i 0,12% krzemu.

Przy zastosowaniu omawianego sposobu do otrzymywania żelazochromu o drobnej zawartości węgla, postępowano w sposób powyższy, zwiększając jednak odpowiednio dodawane ilości rudy chromowej, koksu i topnika, a zmniejszając zato odpowiednio ilość węgla w początkowym metalu roztopionym. Przy odwęglaniu stosunek objętości żużla do zawartości chromu w roztopionym metalu był zasadniczo taki sam, jak przy wytwarzaniu wysokowartościowego żelaza lub stali.

Przy odwęglaniu żelazochromu, wytwarzanego sposobami dotychczasowymi, przestrzegano tych samych zasad odweglania. Znacznie jest jednak lepiej użyć w tym celu żelazochromu, otrzymanego opisywanym tu sposobem, ponieważ przekonano się, że posiada on początkowo o wiele mniej węgla, aniżeli żelazochrom, uzyskany zapomocą zwykłego sposobu, polegającego na redukcji węglem, wobec czego można go taniej przetworzyć na metal o małej zawartości węgla.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania stopów żelazochromowych w piecach elektrycznych, w którym mieszaninę redukującą rudy chromowej miesza się na roztopionym żelazie, znamienny tem, że ładunki rudy chromowej mieszanej np. z węglem (koksem, wę-

glem drzewnym i t. d.) wprowadza się porcjami kolejnymi, doprowadzając stale energję elektryczną, a po ukończonem redukowaniu żużel utworzony usuwa się przed każdorazowem dodaniem świeżej porcji ładunku, poczem wreszcie węgiel ze stopu chromowego, przez dodanie rudy chromowej, pozbawionej węgla, lecz zasobnej w tlenek chromu i posiadającej nieznaczne ilości tlenku żelaza, spala się, wytwarzając w ten sposób specjalną warstwę żelaza zasadowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że temperaturę stopu, w miarę dodawania kolejnych porcyj ładunku mieszaniny, składającej się z rudy chromowej i węgla, podnosi się stopniowo.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że, podczas okresu redukowania, energję elektryczną doprowadza się w ilości 500 — 700 watów na każde 0,453 kg rudy chromowej, podczas zaś dodawania dalszych porcyj mieszaniny rudy chromowej i węgla, ilość doprowadzonej energii wzrasta do 18 — 22 kilowatów na każde 0,093 m² powierzchni żużlowej, przyczem podczas okresu odweglania ilość ta zwiększa się do 23 — 26 kilowatów, np. do 25 kilowatów na tę samą jednostkę powierzchni żużla.

Ezekiel Joel Shackelford.

William Bose

Dobbin Penniman.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.