

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29169.

Kl. ~~48 b, 20.~~

Walther Mathesius, Berlin.

40 b, 39/54

C22c, 39/54

Sposób wytwarzania stali tytanowej.

Cl. 7/00

Zgłoszono 3 kwietnia 1935 r.

Udzielono 12 lipca 1940 r.

Pierwszeństwo: 7 kwietnia 1934 r. (Niemcy).

Znany jest sposób wytwarzania bezwęglowej stali tytanowej, polegający na tym, że stal węglową świeży się przy użyciu żużli, zawierających wapno i żelaziak tytanowy, przy czym do kąpieli po skończeniu świeżenia dodaje aluminium, w ilości wystarczającej do zredukowania takiej ilości tytanu z żużla, jaka jest pożądana w produkcie końcowym. Jednak sposób ten wymaga stosunkowo dużego zużycia aluminium, ponieważ jednocześnie zachodzi redukcja tlenu krzemu, zawartego w żużlu.

Doświadczenia wykazały, że żużel, złożony z około 70% TiO_2 i 30% CaO , a ubogi w krzemionkę, w temperaturze 1450 — 1500°C jest dostatecznie płynny dla prawidłowego przebiegu procesu świeżenia w

piecu martenowskim. Duża zawartość zaś w żużlu tlenu tytanu pozwala na przeprowadzenie tytanu do kąpieli metalowej w ilości, wystarczającej do wytworzenia stali tytanowej nawet bez użycia aluminium.

Żużel o powyższym składzie można otrzymać również, jeśli do pieca martenowskiego lub elektrycznego, podczas świeżenia stali wprowadzi się odpowiednią mieszaninę żelaziaku tytanowego i wapna, najlepiej w postaci brykietów, przy jednoczesnym wytworzeniu równowagi między kąpielą metalową i żużlem.

Zwiększenie zawartości FeO i SiO_2 w żużlu podczas takiego procesu hutniczego prowadzi do zwiększenia rzadkopląnności i aktywności żużli.

Następnie stwierdzono, że powinowactwo tytanu do azotu, siarki, tlenu i węgla, zawartych w kąpeli metalowej, jest większe niż innych składników stali, wskutek czego podczas dodawania tytanu do kąpeli metalowej powstają najpierw odpowiednie związki tytanowe, zanim tytan przejdzie do stali w postaci wolnej względnie jako tytanek żelaza.

Po połączeniu azotu, siarki i węgla z tytanem w stali będą znajdowały się już tylko węgliki tytanu, o ile stosunek tytanu do węgla odpowiada co najmniej stosunkowi według wzoru TiC . Przy małej zaś zawartości tytanu stal będzie zawierała obok węglików tytanu również węgliki żelaza, których jednoczesna obecność oddziaływa na właściwości stali.

Doświadczenia wykazały, że powinowactwo tytanu do krzemu i fosforu w roztopionej stali jest tak małe, że istnienie jego związków chemicznych z tymi pierwiastkami nie zostało dotychczas stwierdzone.

Natomiast spostrzeżenia praktyki wykazały, że rozpuszczalność węglików tytanu w stali w obecności krzemu, a jeszcze bardziej w obecności aluminium, znacznie zmniejsza się.

Z powyższych rozważań widać, że można wytwarzać stale o właściwościach dotychczas nieznanych, jeżeli zawarte w nich węgliki żelaza zastąpi się węglkami tytanu.

Właściwości stali węglowych oraz stali tytanowych zmieniają się znacznie wskutek różnego zachowania się zawartych w niej węglików żelaza i węglików tytanu. Węgliki te są do pewnego stopnia rozpuszczalne w żelazie, jednak stopień ich rozpuszczalności zależy od obecności innych składników stopu.

Obecność tytanu w stali zapobiega tworzeniu się w niej perlitu. Stal tytanowa stanowi materiał bardziej jednorodny, złożony jedynie z żelaza, zawierającego w

roztworze pewną ilość węgla tytanu, co odpowiada roztworowi węgla żelaza w żelazie w przypadku hartowanej stali węglowej.

Wobec tego też właściwości fizyczne powoli chłodzonej stali tytanowej odpowiadają w znacznym stopniu właściwościom hartowanej stali węglowej, np. położenie granicy sprężystości przy 80 — 90% wytrzymałości. Wolno chłodzonej stali tytanowej nie można zmiękczyć przez wyżarzanie, natomiast można ją hartować, jeśli zawartość w niej węglików tytanu jest większa od zawartości odpowiadającej rozpuszczalności węglików tytanu w żelazie. Temperatura hartowania jej wynosi około 1000°C, przy czym stal tytanowa, nagle ochłodzona w tej temperaturze za pomocą wody, prócz znacznego zwiększenia jej wytrzymałości, wykazuje zwiększenie wydłużenia w przybliżeniu o 10%.

Do specjalnych właściwości stali tytanowej można zaliczyć jej znaczną odporność na ścieranie i na nadżeranie, dzięki zwartej budowie i niewrażliwości na starzenie się, oraz znaczną wytrzymałość na nacinanie w niskich temperaturach wskutek braku rozpuszczonych w niej tlenków. Następnie wiązanie przez tytan azotu i siarki, zawartej w stali, w trudno topliwe związki tytanowe oraz wydzielanie się ewentualnego nadmiaru węglików tytanu w stanie bardzo rozdrobnionym w jeszcze ciekłym metalu zapobiega powstawaniu żyłek w gotowej stali. Węgliki tytanu, jako bardzo wcześnie występujące ośrodki krystalizacyjne, wywierają korzystne działanie na wytwarzanie się materiału o zwartej budowie i drobnym ziarnie.

Szczególnie należy zaznaczyć małą skłonność stali tytanowej do tworzenia jam usadowych.

Jako stale tytanowe można korzystnie wytwarzać następujące gatunki stali handlowych:

	$\%$ -owa zawartość <i>C</i>	<i>Ti</i>	składniki specjalne
Stale dające się hartować	0,3 i więcej	1,5 i więcej	wszystkie metale u- szlachetniające stal
Stale budowlane	0,1 — 0,2	0,5 — 1	
Stale odporne na nadżeranie	poniżej 0,1	około 0,5	0,5—1 $\%$ <i>P</i>
Stale do wyrobu blach ciągnio- nych w niskiej temperaturze	poniżej 0,1	około 0,5	około 0,3 $\%$ <i>Si</i> około 0,1 $\%$ <i>Al</i>
Stale na blachy do transforma- torów	poniżej 0,1	około 0,5	około 4 $\%$ <i>Si</i> i około 0,1—0,5 $\%$ <i>Al</i>

We wszystkich tych stalach związanie azotu siarki i węgla z tytanem znacznie polepsza ich jakość.

Poza tym stale tytanowe, dające się hartować, posiadają znacznie większą wytrzymałość na ścieranie oraz wytrzymałość w wysokiej temperaturze niż zwykłe stale węglowe, przy nieznacznym zmniejszeniu twardości. Przez dodanie zaś tytanu do stali budowlanej można zwiększyć jej wytrzymałość aż do około 90 kg/mm² przy granicy sprężystości około 80 kg/mm². Dalsze zwiększenie wytrzymałości stali tytanowych można osiągnąć przez wprowadzenie do nich potrzebnych metali według znanego sposobu, przy czym nie mogą wytworzyć się trwale poszczególne węgliki, ponieważ węgiel praktycznie biorąc zostaje całkowicie związany z tytanem.

Stale odporne na nadżeranie mogą zawierać nawet 0,5 — 1 $\%$ fosforu, gdyż ujemne działanie fosforków żelaza usuwa się przez działanie węglików tytanu, których obecność sprzyja tworzeniu się budowy drobnoziarnistej.

Przez wprowadzenie tytanu do stali, używanej do wyrobu blachy, ciągniętej w niskiej temperaturze, można znacznie

zmniejszyć twardość stali, jeśli przez odpowiednie dobranie zawartości w niej krzemu i aluminium zmniejszy się odpowiednio zdolność żelaza do rozpuszczania w sobie węglików tytanu.

Działanie to wyzyskuje się jeszcze bardziej w celu obniżenia histerezy stali do wyrobu blach transformatorowych. Stal tytanowa nadaje się również do wytwarzania dużych wyrobów kutych i wysokowartościowej stali lanej.

Wprowadzanie tytanu do stali jest już od dawna znane, jednak dotychczas nie można było wytwarzać stali o określonej zawartości tytanu. To się tłumaczy tym, że przy użyciu żużli tytanowych, bogatych w tlenki lub krzemionkę, następowało w sposób nieunikniony nieregularne spalanie zawartego w nich tytanu w granicach 50 — 100 $\%$.

Sposób według wynalazku niniejszego pozwala na znaczne zmniejszenie ilości spalanego tytanu, a tym samym na uregulowane i oszczędne wytwarzanie stali tytanowej przez użycie żużla ubogiego w krzemionkę i złożonego zasadniczo z tlenku tytanu i wapna.

W piecu martenowskim lub elektrycz-

nym można uzyskać korzystny przebieg procesu świeżenia jedynie przy użyciu żużla ubogiego w krzemionkę i zawierającego żelazian tytanowy i wapno. Jeśli materiały wsadowe zawierają większą ilość manganu, a ilość rudy użytej do świeżenia została odmierzona tak, że przy osiągnięciu żądanej zawartości w stali węgla zostały zużyte tlenki żelaza, wówczas wskutek wysokiej temperatury, panującej w piecu, rozpoczyna się redukcja tlenku tytanu, znajdującego się w żużlu. Działanie to można spotęgować przez wprowadzenie do żużla koksu naftowego lub też przez dodanie węgla do tworzącej żużel mieszaniny żelazianu tytanu i wapna.

Proces świeżenia stali w piecu martenowskim lub konwertorze można przeprowadzać w ten sposób, że po wstępnym świeżeniu kąpeli bez odtleniania jej oddziela się stal od żużla tlenkowego i poddaje się ją obróbce wtórnej w piecu elektrycznym przy ponownym użyciu ciekłego żużla, składającego się z żelazianu tytanu oraz wapna i wolnego od tlenków żelaza.

Tytan w tym przypadku można również przeprowadzić do kąpeli przez redukcję tlenku tytanu, zawartego w żużlu, albo też żadaną jego zawartość można osiągnąć przez dodanie żelazotytanu.

Wprowadzanie tytanu do stali sposobem według wynalazku niniejszego szczególnie ważne jest przy stosowaniu materiałów wsadowych, zawierających fosfor. W gruzce Besemera, w kwaśnym piecu martenowskim lub w piecu elektrycznym o kwaśnym wyłożeniu ogniotrwałym, jak wiadomo, nie można przeprowadzić odfosforowania stali.

Według wynalazku niniejszego niedo-
godność ta znika, jeśli do kąpeli stalowej, zawierającej fosfor, doda się pewną ilość węglików tytanu, np. sposobem wyżej opisanym. Stwierdzono, że dostateczna za-

wartość w stali tytanu względnie jego węglika usuwa niekorzystne działanie fosforu i pozwala na wytwarzanie wysokowartościowych stali, zawierających węgiel, tytan i fosfor.

Wytlumaczyć to można w następujący sposób.

Jak wiadomo, tytan wykazuje bardzo duże powinowactwo do węgla i przypuszczalnie wskutek tego przy dostatecznej jego zawartości w stali w stosunku do zawartego w niej węgla, siarki i azotu cały węgiel zostaje związany w postaci węglika tytanu TiC .

Z drugiej strony węgiel tytanu posiada na ogół nieznaczną rozpuszczalność w żelazie. Jeżeli wprowadza się do stali pewien nadmiar węglika tytanu i rozpuszcza się go w wysokiej temperaturze, to przy ochładzaniu stali wydziela się on stosunkowo wcześniej, tworząc przy tym drobne kryształy, równomiernie rozmieszczone w krzepnącej stali. Przyczynia się to do powstawania struktury drobno ziarnistej. Fosforki zaś żelaza o znacznie niższej temperaturze krzepnięcia nie mogą już krzepnąć w zwartych większych kryształach, co zapobiega tworzeniu się struktury gruboziarnistej.

Związanie węgla z tytanem również zwiększa w znacznym stopniu rozpuszczalność fosforków żelaza w ferrycie. Przez to osiąga się jednorodność stali stopowej, zawierającej fosfor.

Możliwe, że wskutek powyższego tego rodzaju stale pomimo zawartości fosforu wykazują drobnoziarnistą budowę.

Stale tytanowe, zawierające 0,5 — 1% fosforu, są bardzo odporne na nadżeranie, przy czym duża zawartość fosforu znacznie zwiększa odporność na rdzewienie. Zawartość zaś tytanu w stali zapewnia jej dużą wytrzymałość na ścieranie.

Sposobem według wynalazku niniejszego można wytwarzać stale budowlane o zawartości 0,1 — 0,2% C, 0,5 — 1% Ti,

0,05 — 0,5% *P*, oraz stale odporne na nadżeranie, zawierające 0,1 — 0,2% *C*, 0,5 — 1% *Ti*, 0,5 — 1% *P*. Granica sprężystości tych stali wynosi około 75% ich wytrzymałości, co jest dowodem, że ferryt w nich został zastąpiony znajdującymi się w roztworze składnikami stopu i został w znacznej mierze zahartowany z zachowaniem wydłużenia = 25 — 30%. Sposób według wynalazku niniejszego umożliwia więc wytwarzanie wysokowartościowych gatunków stali tytanowych z materiałów surowych, zawierających fosfor, przy wykonywaniu procesu w piecach o kwaśnym wyłożeniu ogniotrwałym i przy użyciu żużli bogatych w tlenek tytanu.

Do wytwarzanej stali tytanowej można wprowadzać również inne składniki uszlachetniające stal, np. w celu osiągnięcia dalszego zwiększania jej wytrzymałości lub polepszenia innych pożądaných właściwości.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e.

1. Sposób wytwarzania stali tytanowej przez traktowanie kąpeli stalowej żużlem, zawierającym tlenek tytanu i wapno, znamieny tym, że używa się żużli, składających się w przybliżeniu z 70% TiO_2 i 30% CaO przy małej zawartości w nich tlenku krzemu, przy czym tytan, zredukowany za pomocą węgla, znajdującego się w kąpeli lub, w razie potrzeby, wprowadzonego do niej, przechodzi do stali w takiej ilości, że cała ilość węgla, zawartego w kąpeli, zostaje związana w postaci węglika tytanu.

2. Sposób według zastrz. 1, w zasto-

sowaniu do wytwarzania stali dającej się hartować, znamieny tym, że do kąpeli metalowej dodaje się tytanu w takiej ilości, iż zawartość węgla w wytwarzanej stali, związanego w postaci węglika tytanu, wynosi 0,3% lub nieco więcej.

3. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do wytwarzania stali budowlanej, znamieny tym, że do kąpeli metalowej dodaje się taką ilość tytanu, iż zawartość w wytwarzanej stali węgla, związanego w postaci węglika tytanu, wynosi 0,1 — 0,2%.

4. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do wytwarzania stali odpornej na nadżeranie, znamieny tym, że do kąpeli metalowej dodaje się 0,5 — 1% fosforu oraz tytanu w takiej ilości, iż zawartość węgla w wytwarzanej stali w postaci węglika tytanu wynosi mniej niż 0,1%.

5. Sposób według zastrz. 1 — 3, w zastosowaniu do wytwarzania stali, nadającej się do wyrobu blachy, ciągnionej w niskiej temperaturze, znamieny tym, że do gotowej kąpeli, zawierającej węgiel w ilości około 0,1% w postaci węglika tytanu, wprowadza się około 0,3% krzemu i ewentualnie jeszcze 0,1% aluminium.

6. Sposób według zastrz. 5, w zastosowaniu do wytwarzania stali, nadającej się do wyrobu blach transformatorowych, znamieny tym, że do gotowej kąpeli metalowej, zawierającej mniej niż 0,1% węgla w postaci węglika tytanu, dodaje się około 4% krzemu i ewentualnie 0,1 — 0,5% aluminium.

W a l t h e r M a t h e s i u s.
Zastępca: inż. W. Zakrzewski,
rzecznik patentowy.