

Warszawa, 5 lutego 1948 r.

URZĄD PATENTOWY



C22c 35/00
BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Rzeczypospolitej Polskiej

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33331

Inland Steel Company
(Chicago, Stany Zjednoczone Ameryki)

Kl. ~~18 b~~ 20

406 35/00

Sposób wprowadzania ołowiu do stali

Zgłoszono 26 listopada 1938 r.

Udzielono 7 sierpnia 1947 r.

Pierwszeństwo: 30 kwietnia 1938 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wprowadzania ołowiu do stali. Dotyczy to przede wszystkim gatunków stali, nadających się do obróbki na automacie. Nie ogranicza się on jednak wyłącznie do tych gatunków stali i dotyczy równie dobrze każdego typu stali, dającej się obrabiać mechanicznie.

Na ogół wytwórcy stali, posługiwali się dotychczas przeważnie siarką, jako składnikiem uznanym za najlepszy do polepsza-

nia obrabialności stali. Na przykład wszystkie stale, dające się obrabiać na automacie, posiadające dokładnie ustaloną i uznaną klasyfikację w przemyśle stalowym, zawierały siarkę w większej ilości. Society of Automotive Engineers ustaliło normy do stali obrabianych na automatach o szczególnie korzystnym składzie chemicznym. Tabela I podaje skład chemiczny podobnych stali.

Tabela I.

S. A. E. Nr	Węgiel %	Mangan %	Fosfor %	Siarka %
1112	0,08 — 0,16	0,60 — 0,90	0,09 — 0,13	0,10 — 0,20
X 1112	0,08 — 0,16	0,60 — 0,90	0,09 — 0,13	0,20 — 0,30

S. A. E. Nr	Węgiel %	Mangan %	Fosfor %	Siarka %
1115	0,10 — 0,20	0,70 — 1,00	0,045 max.	0,075 — 0,15
1120	0,15 — 0,25	0,60 — 0,90	0,045 max.	0,075 — 0,15
X 13 4	0,10 — 0,20	1,00 — 1,30	0,045 max.	0,075 — 0,15
X 1315	0,10 — 0,20	1,30 — 1,60	0,045 max.	0,075 — 0,15
X 1330	0,25 — 0,35	1,35 — 1,65	0,045 max.	0,075 — 0,15
X 1335	0,30 — 0,40	1,35 — 1,65	0,045 max.	0,075 — 0,15
X 1340	0,35 — 0,45	1,35 — 1,65	0,045 max.	0,075 — 0,15

Należy zaznaczyć, że wszystkie te stale charakteryzuje zawartość siarki (0,075 — 0,300%) wyższa niż w stalach, nie poddawanych obróbce na automatach. Można powiedzieć, że ta zwiększona zawartość siarki stanowi ogólnie przyjęty sposób polepszenia stopnia obrabialności stali i nadania im właściwości dających się obrabiać na automatach.

Jednakże ta stosunkowo duża zawartość siarki posiada pewne strony ujemne, powoduje bowiem nieraz trudności przy obróbce stali na gorąco, np. przy walcowaniu. Mimo to poddaje się zazwyczaj właśnie takie stale, zawierające stosunkowo dużo siarki, obróbce na gorąco i to w temperaturach wyższych, niż temperatura obróbki na gorąco stali o mniejszej zawartości siarki. Z tego względu często stosuje się w hutnictwie przy zwiększonej zawartości siarki stosunkowo dużą zawartość manganu, w celu zmniejszenia kruchości stali na gorąco, czyli w celu uniknięcia kruchości względnie braku wytrzymałości stali ogrzanej do temperatury czerwonego żaru. Poza tym stosowanie zbyt dużej zawartości siarki w stali, nawet w granicach przedstawionych w tabeli I, może nadać stali niepożądane własności fizyczne, jak np. małą rozciągliwość.

W pewnych warunkach zwiększona zawartość fosforu polepsza obrabialność stali. Dotyczy to zwłaszcza stali o małej zawartości węgla, które są stosunkowo miękkie i mają skłonność do „ciągnięcia się” podczas obróbki. Jest rzeczą znaną, że

zwiększenie zawartości w stali fosforu może zapobiec występowaniu tego ujemnego zjawiska. Istnieją jednak granicę polepszania obrabialności stali przez zwiększenie zawartości w niej fosforu. Zbyt dużą zawartość fosforu w stali może niepożądanie zwiększyć jej twardość i obniżyć żądaną ciągliwość. W niektórych gatunkach stali pewien stopień ciągliwości jest konieczny, nie można więc stosować większej zawartości fosforu w stali do obróbki na automatach z powodu zmniejszenia się jej ciągliwości.

Stale bessemerowskie zwykle lepiej nadają się do obróbki na automatach niż stale martenowskie. Jednakże koszty produkcji stali bessemerowskiej są obecnie nieco większe niż martenowskiej oraz trudniejsze jest otrzymywanie stali bessemerowskiej o zamierzonym składzie chemicznym, ponadto niektóre stalownie nie posiadają pieców bessemerowskich. Zarówno z tych jak i z innych jeszcze względów w ciągu ostatnich lat popyt na stale martenowskie znacznie wzrósł. Zatem zastosowanie do tego celu stali martenowskich, posiadających obrabialność tak samo dobrą, jak i stale bessemerowskie, byłoby bardzo pożądanym. Dotychczas nie można było uzyskać tego przez zwiększenie zawartości w stali siarki bez szkodliwego wpływu na inne jej ważne cechy fizyczne.

Chociaż osiągnięto znaczny postęp pod względem polepszenia obrabialności stali, głównie przez zwiększenie zawartości w niej siarki, i chociaż obecnie wytwarza

się co najmniej 9 gatunków stali, objętych normami Z.A.E., pozwalających na wybranie z pośród nich stali o żądanej obrabialności i cechach fizycznych, to jednak wciąż jeszcze odczuwa się potrzebę polepszenia stopnia obrabialności stali, obrabianej na automatach. Dotyczy to zwłaszcza tych przypadków, gdy polepszenie obrabialności stali można uzyskać bez ujemnego wpływu na jej inne pożądane właściwości, jak np. odpowiednią ciągliwość i inne właściwości fizyczne. Przeprowadzono szczegółowe badania sposobów polepszania właściwości stali obrabianej na automatach, przy czym zmieniano ich skład chemiczny, badano nowe sposoby dodawania takich pierwiastków jak siarka, fosfor, mangan i węgiel, oraz zmieniano zawartość w stali tlenu.

Wynalazek niniejszy opiera się przede wszystkim na stwierdzeniu, że obrabialność stali można znacznie polepszyć przez wprowadzenie do niej ołowiu, bądź zamiast części lub całkowitej ilości siarki, stosowanej zwykle w stalach obrabianych na automatach, jako dodatek do tej siarki, bądź też przez wprowadzenie ołowiu w odpowiednich ilościach do takich gatunków stali, które zwykle nie są poddawane obróbce na automatach. W przeciwieństwie do ogólnej opinii badaczy w tej dziedzinie stwierdzono, że można korzystnie wprowadzić ołów do roztopionej stali, jeżeli wprowadza się go w odpowiednich ilościach i w odpowiedni sposób. Ponadto stwierdzono, że wprowadzony w ten sposób ołów znacznie polepsza obrabialność stali, bez widoczniejszej zmiany jej pożądanych własności mechanicznych i bez powodowania niekorzystnego oddziaływania zawartej w stali siarki. Nowość tego wynalazku podkreśla jeszcze fakt, że wielu badaczy stwierdziło, iż ołów nie rozpuszcza się w żelazie.

Wiadomo jest również, że w niektórych dawniejszych patentach proponowano wprowadzenie ołowiu do materiałów żelaz-

nych, lecz to dotyczyło wprowadzenia ołowiu do żeliwa lub specjalnej stali stopowej, względnie było oparte w większym lub mniejszym stopniu na ogólnej myśli przewodniej, że wprowadzenie ołowiu miało za zadanie oczyszczenia lub zmianę właściwości stali ze względu na zmniejszenie błędów odlewniczych. W niektórych przypadkach proponowano wprowadzanie takiej ilości ołowiu, jaka stała w sprzeczności z wymaganiami produkcji i rynku zbytu stali. W każdym razie żaden ze znanych sposobów nie podaje technicznego rozwiązania tego zagadnienia, ani nawet nie wspomina, że dodatek ołowiu do stali może spowodować polepszenie jej stopnia obrabialności. W szczególności, o ile wiadomo, żaden z dotychczasowych sposobów wprowadzania ołowiu do stali nie miał na celu polepszenia obrabialności stali obrabianych na automatach, bez względu na to, czy był on wprowadzony sam, lub łącznie z siarką, lub jakimkolwiek innym pierwiastkiem.

Dodawano ołów do stali w różny sposób, co będzie szczegółowiej omówione w dalszej części opisu. Stwierdzono przy tym, że niektóre sposoby wprowadzania ołowiu są o wiele bardziej skuteczne, dzięki czemu stanowią znaczny postęp w stosunku do wszelkich dawniejszych technicznych sposobów. Dokładna postać, w jakiej ołów znajduje się w gotowej stali, skoro wprowadzi się go według wynalazku niniejszego, nie jest dotychczas ostatecznie znana. Wiadomo jednak, że stale zawierające ołów, wprowadzony według wynalazku niniejszego, posiadają pewną charakterystyczną mikrostrukturę, którą można wykazać metalograficznie, przy czym struktura ta jest charakterystyczna dla zawierających ołów stali o lepszej obrabialności.

Przy wprowadzaniu ołowiu do roztopionej stali stwierdzono, że wprowadzenie go na powierzchnię roztopionej stali w postaci większych bloków, nie jest korzystne, gdyż ołów często opada od razu na dno ką-

pieli i tylko bardzo mała jego ilość zostaje rozproszona w stali, a większa część wprowadzonego ołowiu znajduje się zwykle na dnie kąpeli. Również przy wprowadzaniu ołowiu w postaci bryłek czy zbyt dużych cząstek, bryłki te czy cząstki osadzają się osobno na dnie, lub zbijają się w bardziej lub mniej jednolitą masę, która także osiada na dnie kąpeli. Oczywiście ze ołów, osiadłszy raz na dnie kąpeli metalowej, tworzy tam osobną warstwę i nie zostaje w znacznijszym stopniu równomiernie rozmieszczony w masie kąpeli. W rezultacie blok odlany z takiej stali wykazuje tak małą zawartość ołowiu rozproszonego w nim, że nie oddziałuje ona na właściwości stali. Okazało się np. bardzo pożądanym wprowadzenie ołowiu do kąpeli roztopionego ołowu-cyna-antymon w stosunku 1:1:1, błyszcz ołowiu

czysty ołów

stop ołów-cyna

„ ołów-miedź-cyna

minia

fosforan ołowiu

stop ołów-cyna

„ ołów-wapń

„ ołów-bismut

„ ołów-arsen

„ ołów-kadm

„ ołów-tellur

„ ołów-antymon

„ ołów-lit

„ ołów-cynk

„ ołów-sód

„ ołów-magnez

„ ołów-mangan-żelazo

„ Pb-Fe-S.

Doświadczenia wykazały, że można wprowadzać ołów do stali w połączeniu ze wszystkimi wymienionymi substancjami, przy czym uzyskano wydajność 15—64% w stosunku do ilości dodanego ołowiu. Wydajność ta zależy od szeregu czynników. Przedłużenie czasu między wprowadze-

nej stali jako składnika błyszczu ołowiu, zawierającego około 86,6% Pb i 13,4% S. Można również wprowadzać ołów do roztopionej stali w postaci silnie rozdrobnionej lub w postaci stosunkowo małych bryłek czy kawałeczków metalicznego ołowiu, np. w postaci śrutu „jeleniego“ lub śrutu „b. b.“. Można go również wprowadzać w postaci kostek o wielkości około 2,6 cm, najlepiej jednak wprowadzać go w postaci bardziej rozdrobnionej np. o wielkości ziarn, przechodzących przez sito o 2 — 10 oczek na cm².

Można wprowadzać ołów do roztopionej stali, w celu polepszenia jej obrabialności, w wielu rozmaitych postaciach. Niektóre z nich, używane przy próbach, podano w następującym zestawieniu:

PbS,

60% Pb, 40% Sn,

32% Pb, 66% Cu, 2% Sn,

PbO,

Pb₃/PO₄/2,

1, 5% Sn i resztę stopu stanowi ołów,

0, 6% Ca „ „ „ „

3% Bi „ „ „ „

1,1% As „ „ „ „

0,5% Cd — 1,6% Cd „ „

0,1% Te „ „

1,7% Sb „ „

0,1% Li resztę stopu stanowi Pb

0,3%—0,9% Zn „ „ „

0,3% Na „ „ „

0,3% Mg „ „ „

20% Pb, 46% Mn, 33% Fr. PbS. FeS (64%

Pb, 13% Fe, 17% S)

niem ołowiu do stali, a odlewaniem jej, zwiększa, zdaje się, ilość ołowiu zawartego w stali w stosunku do ilości dodanej, zwłaszcza jeżeli stal poddaje się przy tym wstrząsom lub krążeniu. Wydajność była korzystniejsza przy wprowadzaniu ołowiu w stosunkowo mniejszych dawkach, jak np.

0,4%, niż przy stosowaniu dużych porcji, np. 1,5%. Chemiczny skład stali w pewnym stopniu oddziaływa na ilość ołowiu zatrzymanego w stali, lecz ta zależność nie została dotychczas jeszcze ściśle określona. Jak podano w dalszym ciągu opisu, ołów dodawano do stali o różnych składach chemicznych.

Stopień rozpuszczalności ołowiu w roztopionej stali nie jest dokładnie znany, uzyskano jednak stal zawierającą 0,53% ołowiu i stwierdzono, że aż do tej ilości wzrastająca zawartość ołowiu ulepsza coraz to bardziej obrabialność stali. Przy dodatku ołowiu w ilości 0,80%—1,5% stwierdzono, że pewna część ołowiu wykazuje tendencję do osadzania się na dnie pieca z powodu swego dużego ciężaru właściwego. Jest jednak rzeczą prawdopodobną, że przy długim utrzymywaniu stali w temperaturze jej topnienia przez dłuższy czas i przy korzystnym sposobie wprowadzania ołowiu, zawartość jego w stali można zwiększyć powyżej 0,53%, co stanowiło maksymalną zawartość.

Przeprowadzono również ściśle badania nad dodawaniem ołowiu do stali, zawierających stosunkowo dużo siarki, np. około 0,20% S, i stosunkowo mało siarki, około 0,03% S. Wydaje się, że nie ma zasadniczej różnicy w ilości ołowiu zatrzymanego w stali, ani we względnej zawartości ołowiu. Przekonano się, że dodatek ołowiu do stali zarówno o małej, jak i o dużej zawartości siarki w sposób widoczny polepsza ich obrabialność. Przy dodawaniu ołowiu w postaci błyszczu wzrasta zawartość siarki w stali wskutek przechodzenia do stali siarki zawartej w błyszczu.

Wprowadzając ołów do stali, zawierającej 0,80 — 1,35% manganu, uzyskiwano zasadniczo taką samą zawartość ołowiu w stali i taki sam stopień polepszenia obrabialności jej. Podobnie dodawano ołów do stali o zawartości 0,03 i 0,25% krzemu, bez widocznych różnic w zawartości ołowiu w stali i w jego wpływie na obrabialność.

Doświadczenia wykazały, że ołów można dodawać w różnych fazach procesu wytwarzania stali.

Ołów w rozmaitych postaciach, jak ołów metaliczny, siarczek ołowiu i inne związki dodawano do roztopionej kąpeli metalowej. Dodawano go również do kadzi odlewniczej przy spuszczeniu stali z pieca lub przelewaniu z większej kadzi. Jakkolwiek można wprowadzać ołów bezpośrednio do wsadu, np. w piecach martenowskich, należy jednak unikać tego, gdyż zachodzi obawa, że ołów roztopi się wcześniej i spowoduje uszkodzenie ogniotrwałego wyłożenia pieca, czego się unika przy wprowadzaniu ołowiu po roztopieniu stali. Najkorzystniejsze sposoby dodawania ołowiu są następujące:

Dodawanie ołowiu do roztopionej kąpeli stalowej bezpośrednio przed spustem stali, lub wprowadzanie go do kadzi odlewniczej podczas spustu roztopionej stali.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wprowadzania ołowiu do stali w celu równomiernego rozprowadzenia go w całej jej masie, znamienny tym, że ołów wprowadza się do roztopionej kąpeli w postaci rozdrobnionej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ołów wprowadza się do roztopionej kąpeli w postaci związku chemicznego lub minerału, zawierającego ołów.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ołów wprowadza się do roztopionej kąpeli w postaci stopu, zawierającego ołów.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że wprowadza się do roztopionej kąpeli ołów w stanie rozdrobnionym i w nadmiarze w stosunku do ilości, jaka ma być zatrzymana w stali.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że roztopioną kąpiel wstrząsa lub miesza się podczas wprowadzania ołowiu do stali lub po wprowadzeniu go.

Inland Steel Company

Zastępca: inż. Leon Skarżewski
rzecznik patentowy