

Warszawa, 25 maja 1934 r.

C21c 7/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19842.

Kl. 18 b, 10.

Société d'Électrochimie, d'Électrometallurgie et des Acieries
Électriques d'Ugine
(Paryż, Francja).

Sposób odtleniania stali.

Zgłoszono 12 grudnia 1931 r.

Udzielono 28 lutego 1934 r.

Pierwszeństwo: 20 lipca 1931 r. (Włochy).

Odtlenianie stali jest zasadniczym zagadnieniem wytwórczości stali, ponieważ jakość jej pozostaje w stosunku prostym do wyższego lub niższego stopnia odtlenienia, jaki się daje uzyskać. W tem znaczeniu można powiedzieć, że główny problemat produkcji stali, jeżeli pominie się sprawę wydalenia fosforu i siarki, streszcza się w dążeniu do usunięcia rozpuszczalnych tlenków, przy wytworzeniu minimalnej ilości utlenionych niemetalicznych domieszek, które pozostają w zawieszeniu i zostają utrzymane podczas krzepnięcia, np. domieszki glinu, krzemianów, tytanatów i t. d.

Warunkiem rozwiązania tego zagadnie-

nia jest to, żeby już w chwili dołączania dodatków *Si*, *Al*, *Ti* płynny metal zawierał bardzo niewielką ilość rozpuszczalnych *FeO* i *MnO*, w przeciwnym razie bowiem dodatki redukują te tlenki i powodują powstawanie domieszek. Wynikają stąd dwie wielkie grupy metod otrzymywania metalu bez posługiwania się dmuchaniem.

1. Sposoby, przy stosowaniu których stosuje się czyste surowce i dąży się do minimalnego utlenienia płynnego metalu przed operacjami końcowymi, a więc sposoby, posługujące się bądź kwaśnym piecem martenowskim, bądź piecem elektrycznym, służącym jedynie do przetapiania, bądź tygłem, bądź wreszcie piecem wiel-

kiej częstotliwości, przyczem sposoby te rozwiązują problem przez usunięcie trudności o których była mowa powyżej.

2. Sposoby, stosowane przy wydatnem utlenianiu początkowem stali, a więc posługujące się piecem Thomasa, zasadowym piecem martenowskim, rafinacyjnym piecem elektrycznym. Metody te wychodzą z surowców dowolnej jakości, są zatem tanie. W tym przypadku zależnie od użytego urządzenia stosuje się mniej lub więcej zupełne odtlenienie jeszcze przed dodaniem normalnych środków redukujących, wobec czego jakość otrzymanego produktu jest wyższa lub niższa, a mianowicie wzrasta od sposobu tomasowskiego do elektrycznego. Wytwory wyższej jakości otrzymuje się przytem jednak w drodze długotrwałych, a więc kosztownych operacyj.

W przypadku twardych gatunków stali odtlenianie przed dołączeniem dodatków dokonywa się częściowo przy pomocy dodanego węgla przez wytrącenie CO , a częściowo dzięki rozkładowemu działaniu żużla, natomiast w przypadku miękkich gatunków stali — wyłącznie przy pomocy żużla, którego zdolność rozkładu działa przez stopniowe usuwanie FeO rozpuszczonego w płynnym metalu, w drodze dyfuzji. Żużel działa na powierzchnię metalu bezpośrednio z nim zetkniętą i wchodzi z nią w stan równowagi, tlenek żelaza rozprasza inne warstwy ku powierzchni i w razie ciągłego odtleniania żużla uzyskuje się ten skutek, że w ciągu dłuższego czasu można w sposób ciągły odciągać tlenek z płynnego metalu. Krańcowym przykładem tej metody jest sposób posługujący się żużlem nawęglającym w piecu elektrycznym.

W przypadku gatunków stali nawęglonej, odtlenianie dokonywa się jednocześnie pod działaniem węgla i żużla. Odtlenianie przy pomocy węgla posiada zresztą tę ujemną stronę, że połączone jest z nieregularnem zużyciem dodawanego węgla, któ-

rego część rozpuszcza się w płynnym metalu, a część uwalnia się w postaci CO , co wywołuje potrzebę późniejszych poprawek, celem uzyskania zamierzonej zawartości węgla w stali i przedłużenia zabiegów.

Nie znano zatem dotychczas prostego i szybko oraz ekonomicznie działającego środka, któryby dawał możność usunięcia przeważnej części rozpuszczonych w stali FeO i MnO i szybkiego otrzymywania ze stali utlenionej metalu dostatecznie odtlenionego z nieznaczną ilością domieszek (Si , Al , Ti i t. d.), a zatem stali o jakości zbliżonej do stali, otrzymanej w piecu elektrycznym.

Wynalazek niniejszy polega w zasadzie na energicznem mieszaniu uprzednio stopionego żużla ze stopioną stalą, przeznaczoną do odtleniania, przyczem żużel ten winien odznaczać się możliwie jak największą własnością rozkładu tlenków żelaza, a więc przede wszystkim żużla kwaśnego, zawierającego nieznaczną ilość FeO . Powyższe mieszanie przeprowadza się w sposób zapewniający najściślejsze zetknięcie się poszczególnych cząstek metalu i żużla. Żużel doprowadza się przytem oczywiście do najwyższego stopnia płynności, aby ułatwić jego mieszanie się ze stalą.

Natychmiast po odtlenieniu, które trwa nadzwyczaj krótko, stal odtleniona daje się oddzielić, np. przez wydzielenie się żużla, który pochłania w sobie tlenki.

Mieszanie nie ma większego znaczenia, jeżeli tylko dało się uzyskać ściśle zetknięcie się cząstek metalu i żużla. Mieszanie to można np. przeprowadzić lejąc metal na stopiony żużel w piecu lub w kadzi, albo też wlewając jednocześnie metal i żużel do kadzi lub pieca. Samo wlewanie wystarcza do dokonania się redukcji.

Doświadczenie wykazało, że mieszanie znacznie przyspiesza w tych warunkach reakcję, która między dwoma płynami, znacznie różniącemi się gęstością, odbywa-

łaby się powoli, gdyby ich warstwy spoczywały tylko na sobie. Mieszanie roztopionego żużla wyprowadzonego ze stanu równowagi między wszystkimi jego punktami a metalem, wywołuje istotnie nadzwyczaj skuteczne i szybkie jego odtlenianie. Stwierdzono np., że energiczne mieszanie z roztopionym żużlem o podanych wyżej właściwościach trwające krócej niż minutę wystarcza do uspokojenia specjalnie miękkiego i dowolnie przetlenionego metalu w razie dodania 0,06% *Al*, która to ilość potrzebna była w dotychczasowej praktyce do uspokojenia metalu o tym samym składzie po długim 1 do 2 godzin trwającym odtlenieniu w zasadowym piecu elektrycznym i uprzednim dodaniu 0,3% *Si*. Równolegle z tem zachodzi oczywiście wzbogacenie stopionego żużla kwaśnego w tlenek żelaza. Wynik ten jest oczywiście wielką i godną uwagi niespodzianką i nie daje się a priori przewidzieć. Widać z tego, że wynalazek niniejszy podaje całkowicie nowy, nadzwyczaj prosty i szybki sposób odtleniania stali.

Sposób niniejszy pozwala zwłaszcza na otrzymywanie z miękkiego metalu tomassowskiego, jako materiału wyjściowego, w ciągu najwyżej kilku minut, bez doprowadzania zewnętrznego ciepła i przed dołączeniem jakichkolwiek dodatków, stali odtlenionej conajmniej w równym stopniu, jak miękka stal, która przeszła długotrwałą redukcję w kwaśnym piecu elektrycznym i już otrzymała dodatek *Si*.

W przypadku zastosowania metalu nawęglonego sposób niniejszy pozwala otrzymać prawie całkowitą ilość dodanego węgla a zarazem osiągnąć należyte odtlenienie.

Dotychczas chodziło o metal w stanie niewrzącym, ale również można w ten sposób odtleniać metal wrzący, a przeznaczony do odlewania.

Skład żużla używanego przy stosowaniu niniejszej metody może się zmieniać w

bardzo obszernych granicach pod warunkiem, że żużle te będą zawierały bardzo niewiele tlenu żelaza i dzięki temu będą miały zdolność pochłaniania *FeO* rozpuszczonego w stali; działanie ich będzie o tyle energiczniejsze, że będą miały większe powinowactwo do *FeO*, a więc w zasadzie będą bardziej kwaśne, z tem zastrzeżeniem, że będą należyte stopione i jako takie będą się ściślej mieszały z metalem. W tym celu będzie można dodawać do żużla topniki.

Z punktu widzenia gospodarczego korzystnym jest powtórne ładowanie utlenionego żużla do pieca służącego do topienia żużli i oddziaływanie na niego tamże środkiem redukującym, celem ponownego użycia żużla przy odtlenianiu.

Dla przykładu podane są poniżej dwie operacje wykonane bez użycia specjalnych środków zwiększających mieszanie i powierzchnię zetknięcia się żużla z metalem; przykłady te wykazują w dostatecznym stopniu duże możliwości, które stwarza niniejszy wynalazek.

Przykład I. W kadzi roztopiono około jednej tonny żużla płynnego o składzie:

<i>SiO₂</i>	58,00%
<i>Al₂O₃</i>	15,50%
<i>CaO</i>	12,50%
<i>MnO</i>	4,00%
<i>FeO</i>	2,00%
<i>Na₂O</i>	8,00%

którego płynność została powiększona przez ten dodatek sodu.

Na żużel ten nalano 14 ton metalu o składzie:

<i>C</i>	0.075%
<i>Si</i>	0.040%
<i>Mn</i>	0.095%

otrzymanego przez daleko posunięte świeżenie w zasadowym piecu elektrycznym;

do metalu tego dodano uprzednio 250 kg stopu syntetycznego, zawierającego:

<i>C</i>	3.50%
<i>Si</i>	6.00%
<i>Mn</i>	0.73%

celem doprowadzenia do zawartości węgla około 0.14%.

Nalewanie metalu na żużel trwające jedną minutę wywołało energiczne zmieszanie, poczem bezpośrednio wylano metal do wlewnic.

Wlewki wytworzyły jamę osadową na węglu drzewnym bez uzupełniających dodatków i przedstawiały następujący skład:

<i>C</i>	0.145%
<i>Si</i>	0.140%
<i>Mn</i>	0.100%

W ciągu jednej minuty otrzymano zatem, wychodząc z metalu przetlenionego, stal miękką przy użyciu jako jedyne dodatku uspakajającego 0.110% *Si*, a więc osiągnięto wyniki, które byłoby nadzwyczajnie trudno uzyskać, o ileby to wogóle było możliwe, w piecu elektrycznym, nawet po kilkugodzinnem odtlenianiu zapomocą żużli według zwykłego sposobu.

Stal ta była w stanie całkowitego spokoju, co dowodzi, że osiągnięto tu bardzo wysoki stopień odtlenienia. Po zmieszaniu żużel wykazywał 4,6% zawartości *FeO*.

Przykład II. Wlano do kadzi 1200 kg płynnego żużla o składzie:

<i>SiO₂</i>	68.75%
<i>Al₂O₃</i>	12,00%
<i>CaO</i>	8,00%
<i>MnO</i>	4,10%
<i>FeO</i>	0,25%
<i>Na₂O</i>	7,00%

Na żużel ten nalano 14 ton metalu zawierającego:

<i>C</i>	0,2%
<i>Si</i>	0,1%
<i>Mn</i>	0,25%

to jest równoważnego najmniejszym gatunkom żelaza, jakie można otrzymać w sposób przemysłowy i otrzymanego dzięki dodatkowemu oczyszczaniu, które oczywiście przetleniło równocześnie żelazo.

Po ścisłym zmieszaniu, wywołanem przez nalewanie i trwającym jedną minutę dziesięć sekund, metal wlano do wlewnic z dodatkiem *Al*, ilość którego w poszczególnych wlewnicach była coraz to większa. Poczynając od dodatku równego 0.06% *Al*, metal wytwarzał głębokie jamy osadowe pod węglem drzewnym, co charakteryzuje doskonale odtlenienie stali tego gatunku.

Przykład III. Wytworzono metal po oczyszczeniu nadzwyczaj miękki o zawartości:

<i>C</i>	0.050%
<i>Si</i>	0,010%
<i>Mn</i>	0,042%

Metal ten został nawęglony przez dodatek antracytu aż do zawartości węgla 0,475% i to w kąpieli bez tworzenia żużla lub oddziaływania jakimkolwiek środkiem odtleniającym.

Metal ten przelano do kadzi, zawierającej 1200 kg żużla o poniższym składzie:

krzem	70%
sód	25%
wapno	5%

Wlewki odlano natychmiast wraz z coraz to większymi dodatkami glinu, poczynając od zawartości glinu 0,010%, a więc bardzo niskiej, przyczem stal wytwarzała doskonale osadowe jamy pod względem drzewnym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób odtleniania stali przez od-

działywanie odtleniającego żużla, znamienny tem, że ze stalą w stanie płynnym miesza się energicznie uprzednio stopiony żużel odtleniający o wysokiej zdolności pochłaniania tlenu żelaza.

2. Sposób odtleniania stali według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się żużel zawierający bardzo małą ilość tlenu żelaza.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosowany jest żużel kwaśny i bardzo płynny dzięki dodatkowi topnika.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stopiony żużel wprowadza się do kadzi lub do pieca i nalewa nań przeznaczoną do odtleniania stal, a następnie oddziela się odtlenioną stal od utlenionego żużla.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że żużel i stal wlewa się równocześnie do kadzi lub pieca tak gwałtownie, iż uzyskuje się rozpuszczenie żużla w stali, a następnie oddziela odtlenioną stal od utlenionego żużla.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że utleniony żużel ładuje się ponownie do pieca, służącego do topienia żużla, i działa nań zapomocą środka redukującego, a następnie w ten sposób odtleniony żużel służy do ponownego użytku.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stal nawęгла się dodatkowo przed mieszaniem jej z żużlem.

8. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tem, że do żużla dodaje się glin w takim stosunku, który sprzyja upłynnieniu, z dodatkiem ewentualnie wapna, lecz bez zmieniania jego zasadniczego kwaśnego charakteru.

9. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tem, że do żużla dodaje się sól

względnie jemu równocznaczny inny metal z grupy potasowcowej lub wapniowcowej np. w takim stosunku, który zwiększa płynność żużla nie zmieniając jednak jego kwaśnego charakteru.

10. Sposób według zastrz. 8, znamienny tem, że stosuje się żużel o następującym składzie:

SiO_2	58%
Al_2O_3	15,5%
CaO	12,5%
MnO	4%
FeO	2%
N_2O	8%

11. Sposób według zastrz. 8, znamienny tem, że stosuje się żużel o następującym składzie:

SiO_2	68,75%
Al_2O_3	12%
CaO	8%
MnO	4%
Na_2O	7%
FeO	0,25%

12. Sposób według zastrz. 9, znamienny tem, że stosuje się żużel o następującym składzie:

Krzem	70%
Sód	25%
Wapno	5%.

Société d'Électrochimie,
d'Électrometallurgie et des
Acieries Électriques d'Ugine.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

