



PATENTNI SPIS BR. 12260

Prof. Mathesius Walther, Berlin — Nikolassee, Nemačka.

Postupak za proizvodnju titan — čelika.

Prijava od 4 aprila 1935.

Važi od 1 avgusta 1935.

Traženo pravo prvenstva od 7 aprila 1934 (Nemačka).

Već je poznat jedan postupak za izradu titan čelika, koji ne sadrži ugljenika a koji se postupak sastoji u tome, što se gvožđu, koje sadrži ugljenika oduzima ugljenik pod zgurastim prekrivačem od kreča i ilmenita (titan-gvozdene rude) pa se rastopini na kraju tretiranja radi oduzimanja ugljenika dovodi toliko aluminijuma koliko izgleda da je potrebno za redukciju iz zgurastog prekrivača one količine titana, koja je potrebna za krajnji proizvod. Ovaj poznati postupak zahteva prilično veliku potrošnju aluminijuma, jer se njegovo dejstvo reduciranja ne prostire samo na nameravanu redukciju titanske kiseline i na okside gvožđa i mangana, koji se još nalaze u zguri, nego i na silicijumsku kiselinu.

Sad je opitima utvrđeno da je neka zgura, koja sadrži malo silicijumske kiseline, a koja se sastoj otprilike od 70% TiO_2 i 30% CaO pri temperaturi od 1450° do $1500^\circ C$ dovoljno žitka, da se pomoću nje izvede postupak topljenja čelika u Siemens-Martin-peći i da pri ovoj velikoj koncentraciji titanske kiseline, prelaze u rastopinu i bez upotrebe aluminijuma onolike količine titana, kolike su potrebne za obrazovanje titan čelika.

Zgura, koja ima približno takav sastav dobija se, kad se nekoj običnoj rastopini čelika oduzima ugljenik u Siemens-Martin-peći ili električnoj peći sa odgovarajućom, najbolje je briketiranom mešavinom ilmenita i kreča čim nastane stanje ravnoteže između čelične rastopnine i zgure.

Okolnost, što se u toku ovakvog montanističkog rada, neizbežno pridodaju zguri delovi FeO i SiO_2 , samo povisuje njenu žitkost pa time i uopšte njenu upotrebljivost.

Zatim je opaženo da je u rastopini čelika afinitet titana prema azotu, sumporu, kiseoniku i ugljeniku veći od afiniteta ostalih sastojaka legure prema tim metaloidima a posledica toga je da se dodavanjem titana u rastopinu čelika uvek obrazuju u toj rastopini pre odgovarajuća jedinjenja titana nego što titan može da se pojavi u čeliku kao gvozdene titanid ili kao sastojak legure.

Ali iz ovih afinitetnih odnosa proizlazi, da se posle zasićenja azota, sumpora i kiseonika titanom, mogu nalaziti u čeliku samo titanovi karbidi, kad odnos titana prema ugljeniku bar odgovara formuli TiC . Pri manjoj sadržini titana nastaju u čeliku pored titanovih karbida i gvozdene karbidi, čija istovremena prisutnost utiče na svojstva čelika.

Afinitet silicijuma i fosfora prema titanu u rastopini gvožđa prema dosadašnjim ispitivanjima toliko je mali, da se još nije moglo dokazati jedinjenje između tih tela.

Naprotiv praktično posmatranje dovelo je do saznanja, da se u prisustvu silicijuma a još više u prisustvu aluminijuma jako smanjuje rastopljivost titanovih karbida u rastopini čelika.

Iz ovih rezultata proučavanja nastaje mogućnost, da se u praktičnim topionicama čelika proizvodi čitav niz do sad nepoznatih čelika, u kojima dolaze na mesto gvozdenih karbida titanovi karbidi.

Na svojstva ugljeničkog čelika i titan-čelika utiču u prvom redu različita vladanja gvozdenih karbida i titanovih karbida u gvozdenim legurama. Oba ova karbida su u izvesnoj meri rastvorljivi u gvožđu pri čemu ta mera njihove rastvorljivosti zavisi od ostalih sastojaka legure.

Najistaknutija razlika u njihovom vladanju sastoji se u obrazovanju perlita, koje je poznato kod čelika sa ugljenikom a koje ne nastaje kod čelika sa titanom. Zbog toga se svaki polako ohlađeni ugljenički čelik sastoji najmanje od dva sastojka, koji su fizikalno i hemiski znatno međusobno različiti i to od ferita i cementita, dok je titanski čelik u tom smislu jednolika materija, koja se sastoji samo od gvožđa, koje sadrži izvesne količine titanovih karbida u rastvoru odgovarajući rasvoru gvozdenog karbida u gvožđu kod kaljenog ugljeničkog čelika.

Zbog toga fizikalna svojstva polako ohlađenog titanovog čelika odgovaraju u velikoj meri svojstvima kaljenog ugljeničkog čelika na pr. položaj granice elastičnosti kod 80 do 90 % granice čvrstoće. Polako ohlađeni titanov čelik ne može se usijavanjem učiniti mekši, ali on se može kaliti kad on sadrži više titanovih karbida nego što odgovara prirodnoj rastvorljivosti titanovih karbida u gvožđu. Njegova temperatura kaljenja leži oko 1000°C. Treba napomenuti da neki tita-

nov čelik, koji se pri toj temperaturi naglo ohladi u vodi pri opitima kidanjem, pokazuje pored znatnog porasta čvrstoće još i istegljivost oko 10 %.

Kao naročita svojstva ovakvih titanovi čelika mogu se istaći još: veliki otpor protiv trošenja i korozije, koji se zasniva na njihovoj jednolikoj strukturi, zatim neosetljivost prema starenju i velika čvrstoća protiv udara dletom pri niskim temperaturama, zato što nedostaju oksidi rastvorljivi u gvožđu. Sa istog razloga postoji znatna sloboda otapanja na kosoj ravni koja se podupire jedinjenjem ukupne sadržine azota i sumpora u rastopljenim titanovim jedinjenjima i odvajanjem eventualno suvišnih titanovih karbida u najfinijoj raspodeli u još tečnom metalu, koji utiču kao klice pelcovanja, koje rano nastaju, za obrazovanje sitnozrnate strukture.

Treba naročito istaći kod titanovih čelika svake vrste malu naklonost za obrazovanje šupljina ili mehurova.

Kao titanski čelici mogu se preimućstveno izradivati sledeće trgovinske vrste:

Sadržina C u % Ti/Naročiti sastojci

Čelici koji se mogu kaliti	0,3 i više	1,5 i više	Svi metali koji oplemenjavaju čelik
Konstrukcioni čelici	0,1 do 0,2	0,5 do 1	" " "
Čelici otporni protiv korozije	ispod 0,1	oko 0,5	0,5 do 1 % P
Čelici za limove koji se duboko izvlače	ispod 0,1	oko 0,5	oko 0,3 % Si i oko 0,1 % Al
Čelici za transformatorske limove	ispod 0,1	oko 0,5	oko 4 % Si i oko 0,1 do 0,5 % Al.

Kod svih tih čelika podudarno jedinjenje azota, sumpora i ugljenika sa titanom jako poboljšava kvalitet.

Kod čelika, koji se mogu kaliti važno je povećavanje čvrstoće protiv trošenja i zadržavanje tvrdoće pri raznim temperaturama, koje znatno nadmašuju to svojstvo kod ugljeničkih čelika. Dodavanjem titana može se povisiti čvrstoća konstruktivnih čelika do otprilike 90 kg pri granici elastičnosti oko 80 kg. Dalja povećavanja čvrstoće mogu se postići poznatim metalima za čelične legure, a da ne može nastati obrazovanje tvrdih naročitih karbida, pošto je ugljenik skoro sjedinjen sa titanom.

Čelicima otpornim protiv korozije može se dati sadržina od 0,5 do 1% fosfora a da

ne nastaje hladno lomljenje, jer dejstvo poboljšanja zrna od strane titanovih karbida, nadmašuje suprotno dejstvo gvozdenih fosfida.

Čelici za limove, koji se duboko izvlače mogu se dodavanjem titana učiniti naročito mekani kad se odmerenom sadržinom silicijuma i aluminijuma izdejsvuje da se odgovarajući smanji rastvorljivost gvožđa za titanove karbide.

Ovo se dejstvo iskorišćava u još jačoj meri, da bi se kod transformatorskih limova u veliko snizila histereza. Nije ni potrebno isticati da je sa svih tih razloga titanov čelik odlično podesan za izradu velikih komada i kvalitetnog čeličnog liva.

Uvođenje titana u gvozdeno legure pokušavano je već odavno ali uspehi je uvek

bio nezadovoljavajući, jer je prekrivanjem gvozdених rastopina oksidnim zgurama ili zgurama, koje sadrže mnogo silicijske kiseline proizlazilo potpuno nepravilno sagorjevanje titana, koje je nastajalo u granicama od 50 do 100% pa bez obzira na ekonomiju bila je nemoguća izrada čelika sa tačno određenom sadržinom titana.

Ograničavanje sagorjevanja titana na malu meru s time podešena i ekonomska izrada titan-čelika, moguća je tek kada se rastopine gvožđa prekriju, kao što je napred opisano, zgurama, koja sadrži malo silicijske kiseline, a koja se uglavnom sastoji od titanske kiseline i kreča. U praktičnim topionicama čelika postoje razni putevi, da se dode do tog cilja.

Može se u nekoj martin-peći ili električnoj peći izvesti postupak oduzimanja ugljenika iz gvožđa jedino upotrebom kreča i ilmenita, koji ima malo silicijske kiseline. Onda će, naročito kada je prvobitna rastopina imala veću sadržinu mangana i kada je količina rude bila podešena prema rastopini tako, da su sa postizanjem željene sadržine ugljenika bili utrošeni i gvozdeni oksidi zgure, — visokom temperaturom, koja vlada u peći već nastati redukcija titanske kiseline iz zgure. Ovo se dejstvo može povišiti nanošenjem na zguru petrol-koksa ili sličnog ili se može prethodno mešavini ilmenita i kreča, koja obrazuje zguru, dodati ugljenik, ili se mogu od ta tri sastojaka sačiniti briketi.

Ali može se postupak oduzimanja ugljenika u nekoj Martin-peći ili u nekom konverteru izvesti potpuno ili delimično na uobičajan način bez preduzimanja dezoksidacije pa onda da se vađenjem iz konvertera ili pražnjenjem konvertera odvoji rastopina od oksidne zgure i podvrgne naknadnom tretiranju u nekoj električnoj peći, u kojoj je održava u tečnom stanju zgura od limenita i kreča, iz koje su redukcijom uklonjeni gvozdeni oksidi.

I u ovom se slučaju može preneti titan u gvozdenu rastopinu bilo redukcijom titanske kiseline iz zgure ili se može željena sadržina titana postići naknadnim legiranjem ferotitana.

Uvođenje titana prema napred opisanom postupku je naročito važno za obradivanje sirovina, koje sadrže fosfora. Kao što ja poznato u Bessemer-ovoj kruški, u Martin-peći sa kiselim oblogom ili u električnoj peći koja je obložena kiselim kamenjem otpornim protiv vatre može se obradivati samo gvožđe sa minimalnom sadržinom fosfora, jer istovremeno prisustvo fosfora i ugljenika u gvožđu izaziva krupna zrna a takav materijal ima to svojstvo da se lako lomi u hladnom stanju.

Sada je utvrđeno da taj nedostatak iščezava kada se gvozdenim rastopinama, koje sadrže fosfora doda izvesna sadržina titanovih karbida na pr. po postupcima kao što su napred opisani. Ustanovljeno je, da dovoljna sadržina titana odn. titanovog karbida suzbija nepovoljno dejstvo fosfora, pa dozvoljava izradu čelika, koji sadrže ugljenika, titana i fosfora, a koji su i pored sadržine fosfora odličnog kvaliteta i imaju vrlo specifična svojstva.

Jedno naučno objašnjenje ova činjenica izgleda da se može naći u sledećem:

Kao što je poznato titan ima vrlo veliki afinitet jedinjenja sa ugljenikom. Zbog toga je verovatno da je pri dovoljnoj sadržini titana naspram ugljeniku zajedno sa sumporom i azotom, sav ugljenik koji se nalazi u gvožđu sjedinjen kao titanov karbid po formuli TiC . Titanovi karbidi imaju samo umerenu rastvorljivost u gvožđu. Zbog toga se suspendirani titanovi karbidi, koju su rastvoreni ili rastopljeni zbog visoke temperature iznad dotične granice rastvorljivosti, moraju relativno rano odvojiti zbog svoje visoke temperature topljenja. Može se pretpostaviti da ovi sitni kristali, koji pri određenim temperaturama nastaju u masi, obrazuju u čeliku, koji se stvrdnjava, početne tačke kristalizacije, koje su raspoređene ravnomerno i koje uslovljavaju uzrok za postanak sitnog zrna. Gvozdeni fosfidi, koji se stvrdnjavaju tek pri znatnoj nižoj temperaturi, nemaju više mogućnost da se stvrdnu u kompaktne veće kristale pa da prouzrokuju obrazovanje krupnijeg zrna.

Jedinjenje ugljenika sa titanom povišuje u znatnoj meri i rastvorljivost gvozdених fosfida u feritu. Tako se ostvaruje kod čelika, koji sadrži fosfora takva jednolikost legure, kakva se ne može postići drugim putem.

Verovatno je da su to uzroci za činjenicu da ovakvi čelici i pored sadržine fosfora imaju vrlo sitnu strukturu.

Ovakvi čelici sa na pr. 0,5 do 1% fosfora vrlo su otporni protiv korozije. Njihov otpor protiv obrazovanja rđe je zbog velike sadržine fosfora znatno veći, nego kod normalnih konstrukcionih čelika. Njihova sadržina titana daje im veliku čvrstoću protiv trošenja.

Na ovoj osnovi izgrađeni čelici su na pr. čelici za konstrukcije sa 0,1 do 0,2% C, 0,5 do 1% Ti, 0,05 do 0,5 P, i čelici otporni protiv korozije sa 0,1 do 0,2% C, 0,5 do 1% Ti, 0,5 do 1% P. Ove vrste čelika imaju granicu elastičnosti otprilike kod 75% granice čvrstoće a to je dokaz da je u njima ferit u znatnoj meri kaljen sastojcima legure, koji se nalaze u rastvoru. Istegljivost obe vrste čelika iznosi 25 do 30%.

Jedno naročito preimućstvo ovog pro-nalaska sastoji se u tome što postupak, ka-kav je napred opisan, omogućuje da se iz sirovine, koja sadrži fosfora izrade vrste čeli-ka sa odličnim kvalitetom u peći sa kiselim zgurom i sa kiselim kamenjem.

Obema ovim vrstama čelika mogu se dodati dodaci, koji oplemenjuju čelik na pr-radi postizanja još veće čvrstoće ili drugih naročitih svojstava.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za proizvodnju titan čelika tretiranjem neke rastopine čelika sa zgurom, koja sadrži titansku kiselinu i kreč, naznačen time, što se rastopina prekriva zgurom, koja ima malo silicijumske kiseline a koja se sa-stoji od prilike od 70% TiO_2 i 30% CaO pa se sadržina titana u rastopini, redukcijom TiO_2 iz te zgre, izabira tolika, da je posle zasićenja azota, sumpora i kiseonika u rasto-pini titanom, ugljenik u rastopini sjedinjen po formuli TiC .

2) Postupak za proizvodnju titan-čelika prema zahtevu 1, naznačen time, što se radi izrade čelika, koji se mogu kaliti izabira sadr-žina ugljenika od 0,3% i više, koja se na-lazi u glavnom u obliku TiC .

3) Postupak za proizvodnju titan-čelika prema zahtevu 1, naznačen time, što se radi izrade čelika za konstrukcije izabira sadržina ugljenika od 0,1 do 0,2% koja se nalazi u glavnom u obliku TiC .

4) Postupak za proizvodnju titan-čelika prema zahtevu 1, naznačen time, što se radi izrade čelika otpornog protiv korozije izabi-ra sadržina ugljenika manja od 0,1% koja se nalazi u glavnom u obliku TiC i što se čeliku istovremeno daje sadržina fosfora od 0,5 do 1%.

5) Postupak za proizvodnju titan-čelika prema zahtevu 1, naznačen time, što se radi izrade čelika za limove, koji se duboko izvla-če, izabira sadržina ugljenika manja od 0,1% koja se nalazi u glavnom u obliku TiC i što se čeliku istovremeno daje sadržina sili-cijuma oko 0,3 i sadržina aluminijuma oko 0,1%.

6) Postupak za proizvodnju titan-čelika prema zahtevu 1, naznačen time, što se radi izrade čelika za transformatorske limove iza-bira sadržina ugljenika manja od 0,1% koji se nalazi u glavnom u obliku TiC i što se čeliku istovremeno daje sadržina silicijuma oko 4% i sadržina aluminijuma od 0,1 do 0,5%.

7) Čelik koji se može kaliti, naznačen time, što ima sadržinu ugljenika od 0,3% i veću, koja se u glavnom nalazi kao titanov karbid.

8) Čelik za konstrukcije, naznačen time, što ima sadržinu ugljenika od 0,1 do 0,2% , koja se u glavnom nalazi kao titanov karbid i sadržinu fosfora manju od 0,05%.

9) Čelik za konstrukciju, naznačen time, što ima sadržinu ugljenika od 0,1 do 0,2% koja se u glavnom nalazi kao titanov karbid i sadržinu fosfora od 0,05 do 0,5%.

10) Čelik otporan protiv korozije, na-značen time, što ima sadržinu ugljenika ma-nju od 0,1% koja se u glavnom nalazi kao tit r ov karbid i sadržinu fosfora od 0,5 do 1%.

11) Čelik za limove koji se duboko izv-lače, naznačen time, što ima sadržinu uglje-nika manju od 0,1% koja se u glavnom na-lazi kao titanov karbid, sadržinu silicijuma oko 0,3% i sadržinu aluminijuma oko 0,1%.

12) Čelik za transformatorske limove, naznačen time, što ima sadržinu ugljenika manju od 0,1% koja se u glavnom nalazi kao titanov karbid, sadržinu silicijuma oko 4% i sadržinu aluminijuma od 0,1 do 0,5%.